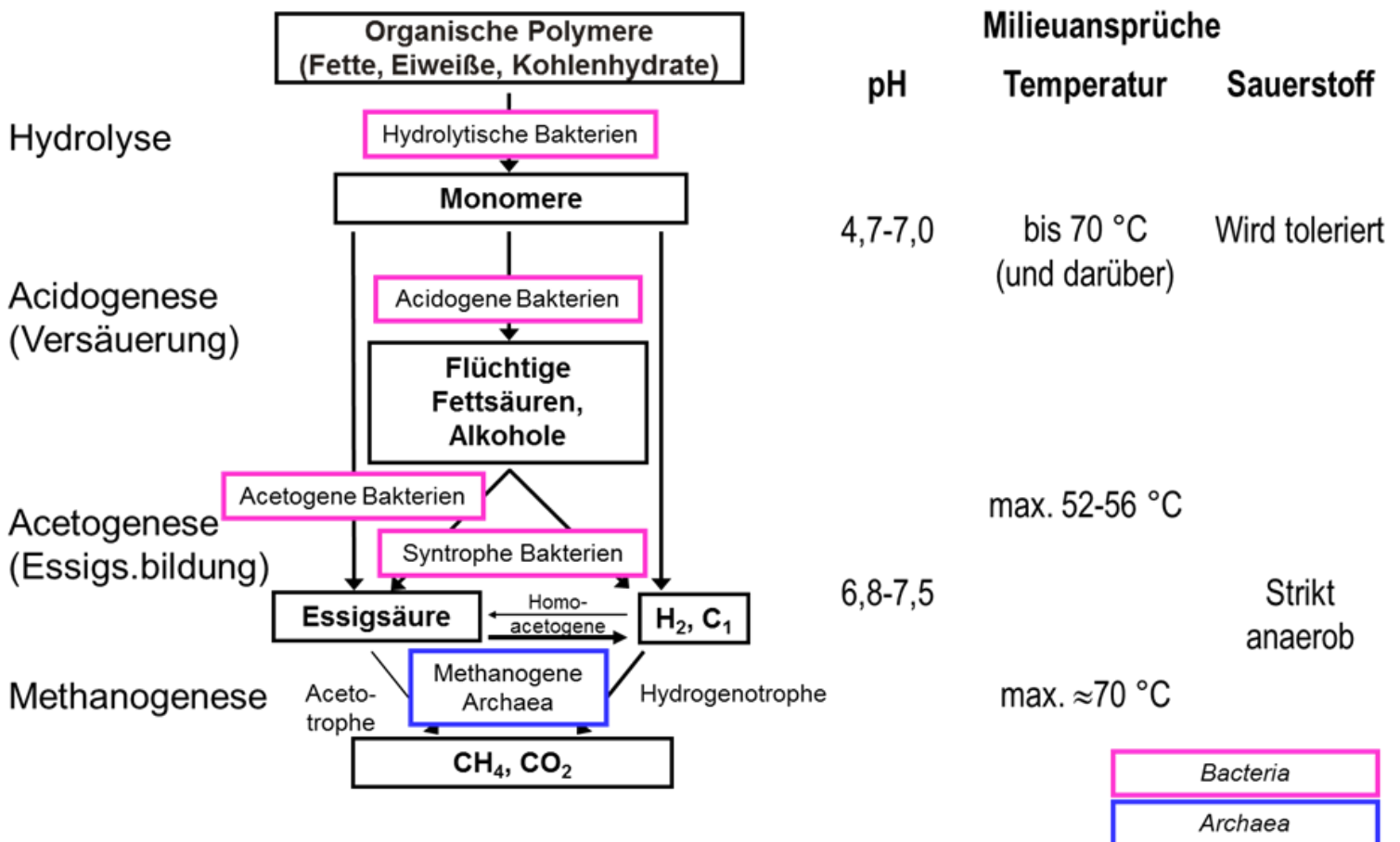


Verfahren der Hydrolyse in der Praxis



www.biogas-forum-bayern.de/bfb7

Biogas Forum Bayern, Verfasser:

Dr. Mathias Effenberger,
 Rainer Kissel
 Carmen Marín-Pérez
 Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Dr. Jürgen Beck

BIOVoltaik GmbH

Frank Friedrich

SVLFG

Foren der ALB Bayern e.V.

ALB-Arbeitsblätter, ALB-Beratungsblätter, ALB-Infobriefe, ALB-Leitfäden und Fachinformationen werden in den Foren der Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. ausgearbeitet.

Die Foren, denen Fachleute der jeweiligen Sachgebiete angehören, sind Expertenausschüsse zum Informationsaustausch und zur Wissensvermittlung in die landwirtschaftliche Praxis.

Foren der ALB Bayern e.V.:

- ▶ Landwirtschaftliches Bau Forum (LBFB)
Leitung: Jochen Simon, LfL-ILT
- ▶ Biogas Forum Bayern (BFB),
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Landtechnik Forum (LFB),
Leitung: Dr. Markus Demmel, LfL-ILT

Förderer



Bayerisches Staatministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten



Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft



Ämter für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

Impressum

Herausgeber Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. (ALB),
Vöttinger Straße 36, 85354 Freising
Telefon: 08161 / 71-3460
Telefax: 08161 / 71-5307
E-Mail: info@alb-bayern.de
Internet: www.alb-bayern.de

2. Auflage 2019
© ALB Alle Rechte vorbehalten
Bildquelle Titelfoto LfL

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Vorbemerkung	4
2. Grundlagen	4
3. Stand der Hydrolyseverfahren in der Praxis.....	6
4. Wann kann ein Hydrolyseverfahren sinnvoll sein?	7
5. Fazit.....	9
6. Quellenangaben.....	9
7. Glossar.....	10

1. Vorbemerkung

Die vorliegende Schrift soll Planern, Investitionswilligen und Betreibern von Biogasanlagen in der Landwirtschaft eine Hilfestellung für die Beurteilung von Biogasverfahren mit sogenannter Hydrolyse-Stufe geben. In knapper Form wird der derzeitige Stand der Technik beschrieben und auf dem Hintergrund der biochemischen Grundlagen

und von Praxiserfahrungen bewertet. Es werden Hinweise zu den Chancen und Risiken von „Hydrolyse-Verfahren“ gegeben. Die Schrift kann und soll dabei keine erschöpfende Darstellung des Standes der Technik von Biogasverfahren mit „Hydrolyse-Stufe“ sein.

2. Grundlagen

Der Abbau organischen Materials, beispielsweise in Form von Gülle, Pflanzenmasse oder Biomüll, kann im Wesentlichen in vier Phasen gegliedert werden, wie in Abbildung 1 skizziert. An diesem komplexen Abbauprozess sind verschiedene Gruppen von Mikroorganismen beteiligt, die teilweise

recht unterschiedliche Anforderungen an die Umgebungsbedingungen haben (siehe Titelbild) und sich unterschiedlich schnell vermehren. Für eine ausführlichere Beschreibung der mikrobiologischen Prozesse in Biogasanlagen siehe die Fachinformation [Prozessmodell Biogas](#).

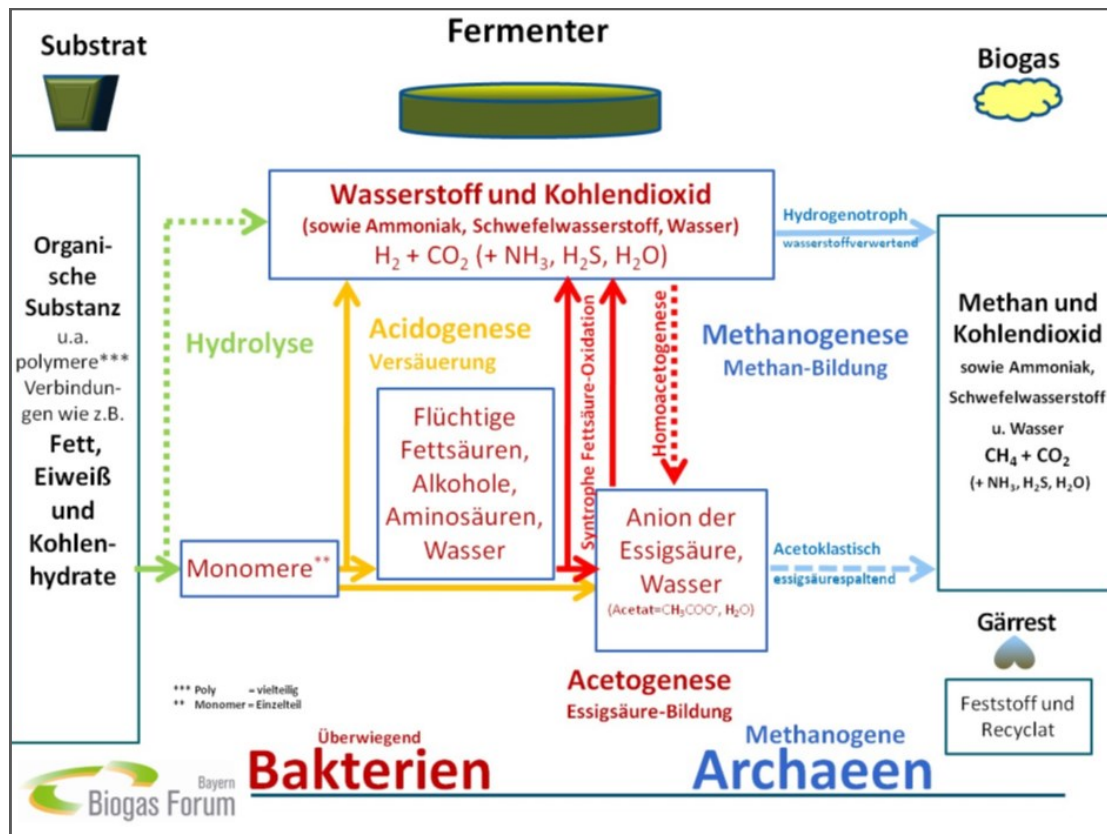


Abb. 1: Die Phasen der Biogasfermentation mit den wichtigsten Gruppen der daran beteiligten Mikroorganismen und ihren Stoffwechselprodukten

An dieser Stelle ist es jedoch wichtig zu beachten, dass der Begriff der Hydrolysestufe, wie er in der Praxis verwendet wird (und daher aus Gründen der Vereinfachung auch in dieser Abhandlung), aus biochemischer Sicht nicht korrekt ist. In einer solchen Hydrolysestufe wird im Normalfall nicht nur der Prozess der Hydrolyse (d.h. Spaltung von Makromolekülen unter Anlagerung von Wasser und Bildung kleinerer, meist wasserlöslicher Moleküle), sondern parallel ein großer Teil der Acidogenese oder Versäuerung stattfinden. Gelegentlich wird daher auch der Begriff der „Vorversäuerung“ verwendet. Das hierbei entstehende Gasgemisch sollte der Theorie nach kein Methan enthalten. Tatsächlich kann es unter Praxisbedingungen durch die Rückführung von Gärrest in die Hydrolysestufe zum Anmischen der Feststoffkomponenten oder durch den Einsatz von Flüssig- oder Festmist allerdings sehr wohl zur Methanbildung kommen. Darüber hinaus enthält das Hydrolysegas als brennbare Komponente Wasserstoff (H_2) sowie die giftigen und geruchsintensiven Substanzen Schwefelwasserstoff (H_2S) und Ammoniak (NH_3). Kohlendioxid als Hauptbestandteil des Hydrolysegases stellt zudem in geschlossenen Räumen eine Erstickungsgefahr dar.

In der landwirtschaftlichen Biogastechnologie kommt bisher fast ausschließlich das sogenannte **einphasige Verfahren** zum Einsatz. Einphasig (manchmal ungenauer Weise auch als „einstufig“ bezeichnet) bedeutet, dass alle Phasen der Vergärung in einem Gärbehälter ablaufen. Die Vorteile des einphasigen Verfahrens liegen vor allem in den deutlich geringeren Investitionskosten und der vereinfachten Prozesssteuerung. Nachteilig ist, dass dieses Verfahren bezogen auf die Reaktionsbedingungen immer einen Kompromiss darstellt, da die Bedingungen nicht für alle beteiligten Mikroorganismengruppen optimal sind.

Enthalten die Einsatzstoffe einen hohen Anteil an löslichen, rasch vergärbaren Stoffen (z. B. Zucker, Stärke, Proteine), kann es im einphasigen Verfahren durch die Anreicherung der Versäuerungsprodukte (in Abhängigkeit von der Pufferkapazität des Fermenterinhalt) leicht zu einer sehr zügigen Hemmung des gesamten Abbauprozesses kommen. Dies beruht auf den vergleichsweise sehr hohen Vermehrungsraten der Mikroben in der Hydrolyse und Acidogenese (Verdoppelung der Population im Bereich von Minuten bis Stunden), während die für die Weiterverarbeitung ihrer Stoffwechselprodukte zur Methanbildung zuständigen Archäen ihre Population erst nach zehn bis 14 Tagen verdoppeln können.

In diesem Fall bietet das **zweiphasige Verfahren** den Vorteil, dass die Belastung des Methanreaktors weitgehend unabhängig vom optimalen Betrieb der Hydrolysestufe geregelt werden kann. Hierdurch lassen sich beispielsweise bei der anaeroben Behandlung von Abwässern mit hoher gelöster organischer Fracht Raumbelastungen von $12 \text{ kg oTM} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ und darüber realisieren. Ähnliche Vorteile sind auch bei der Vergärung nicht siliierter, frischer oder getrockneter, leicht fermentierbarer Einsatzstoffe wie z. B. Getreide, Körnermais, Zucker- und Gehaltsrüben zu erwarten. Durch die Versäuerung des Mischsubstrates in der ersten Phase weist der Zulauf in die zweite, Methan bildende Phase dann eine wesentlich gleichmäßigere Zusammensetzung auf. Nachteilig sind die erhöhten Investitionskosten und die aufwändigere Steuerung und Regelung zweiphasiger Verfahren.

3. Stand der Hydrolyseverfahren in der Praxis

Die Anwendung von „Hydrolyse“-Verfahren in der landwirtschaftlichen Biogastechnik stellt sich recht uneinheitlich dar. Dabei wird bei einer unsachgemäßen Verfahrensgestaltung das Potential, das eine zweiphasige Prozessführung birgt, nicht optimal genutzt. Vielmehr kann dies sogar zu einer Verringerung des Abbaugrades und beträchtlichen Energieverlusten durch CO₂- und Wasserstofffreisetzung führen und darüber hinaus ein Sicherheitsrisiko bergen. Auf diese Defizite soll im Anschluss aufmerksam gemacht werden, bevor im folgenden Kapitel dargestellt wird, wann ein Verfahren mit getrennter Hydrolysestufe sinnvoll ist u. wie dieses gestaltet werden sollte.

Verfahren mit einer **offenen**, evtl. zusätzlich beheizbaren Hydrolysegrube sind aus Gründen des Arbeits- und Immissionsschutzes **nicht tolerierbar**. Um die Risiken des unkontrollierten Austritts von Hydrolysegas zu verdeutlichen, sei an den schweren Unfall auf einer Biogasanlage in Zeven im November 2005 erinnert (Hamburger Abendblatt vom 10.11.2005). Hier kam es beim Befüllen einer Vorkrube mit Schlachtabfällen zur Freisetzung toxischer Mengen von Schwefelwasserstoff in die Annahmehalle. Vier Personen, die sich in der Halle befanden, erstickten, eine Person konnte sich knapp ins Freie retten.

Die Hydrolysestufe sollte deshalb in jedem Fall zur Atmosphäre hin dicht ausgeführt werden. Das Hydrolysegas ist in geeigneter Weise in das Gassystem der Biogasanlage einzuleiten. Es kann entweder in das Gärgemisch eingepresst oder in den Biogasspeicher eingeleitet werden. Hierzu muss das Hydrolysegas getrennt gesammelt, behandelt und evtl. komprimiert werden. Eine direkte Einleitung des Hydrolysegases in den Ansaugluftstrom des BHKW ist nicht sachgerecht und kann zu Motorschäden führen. Von der Vorgehensweise, das

Gas über einen Biofilter ins Freie abzuleiten, ist abzuraten, da hierbei keine ausreichende Wirksamkeit und Betriebssicherheit insbesondere beim Abbau von Wasserstoff zu erwarten ist. Evtl. im Hydrolysegas enthaltene nutzbare Energie ist in diesem Fall verloren. In jedem Fall sind die Vorschriften des Immissionsschutzes zu beachten!

Aus technologischer und wirtschaftlicher Sicht sind offene Hydrolysegruben im Allgemeinen ohnehin nicht sinnvoll. Um eine Methanbildung in der Hydrolysestufe zu unterdrücken, muss der pH-Wert rasch auf einen Wert zwischen 4,5 und 5,0 abgesenkt werden. Während eine weitere Absenkung des pH-Wertes den Abbaugrad der Feststoffe verringert, nimmt mit steigendem pH-Wert bis in den Neutralbereich die Fermentationsaktivität rasch zu und es werden zunehmend flüchtige Fettsäuren und Wasserstoffgas gebildet. Je nach Mischungsverhältnis mit Luft kann dann ein hochexplosives Gemisch vorliegen. Sowohl die Bildung von Methan als auch von Wasserstoff in einer nicht zur Atmosphäre dichten Hydrolysestufe bedeutet für das Gesamtverfahren einen Verlust an Methan. Die unkontrollierte Methanfreisetzung aus der Hydrolysestufe trägt zudem zum Treibhauseffekt bei.

Als Prozessindikatoren für die Hydrolysestufe sind der pH-Wert, die Konzentration an flüchtigen Fettsäuren und der TAC-Wert geeignet. Für nähere Informationen hierzu siehe die Fachinformation [Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses - Laboranalytik](#). Gewöhnlich setzt mit der Hydrolyse auch der Prozess der Versäuerung ein, der die gewünschte pH-Wert-Absenkung bewirkt. Die dabei entstehenden flüchtigen Fettsäuren und andere Reaktionsprodukte führen beim Homogenisieren in nicht gasdicht verschlossenen Hydrolysebehältern zu erheblichen Geruchsemissionen, insbesondere wenn schwefelreiche Substrate wie

tierische Exkremente oder Speisereste eingesetzt werden.

Relativ weite Verbreitung hat das sogenannte Ligavator-Verfahren gefunden. Bei diesem Verfahren wird aus geschrotetem Feuchtmais oder gemahlener erntefeuchter Getreidekörnern unter Wasserzugabe ein pumpfähiger Brei erzeugt, der in einem korrosionsfesten Hochsilo einsiliert wird („Langzeithydrolyse“). Von dort wird die Biomasse in eine Vorgrube gepumpt, wo eine weitere Versäuerung stattfindet. Kann nicht auf den Einsatz von rezirkuliertem Gärrest verzichtet werden, dann ist bei den sich einstellenden höheren pH-Werten bereits mit der Freisetzung von Methan zu rechnen. Dies ist insbesondere bei klassischen Mischungen aus Mais- und Grassilage mit Gülle der Fall. Oftmals verkennen Anlagenbauer und -betreiber jedoch die Gefahren die sich aus dieser Vorgehensweise ergeben. Ausgelöst durch einen Unfall, der durch eine Verpuffung an einer Biogasanlage mit vorgeschalteter Hydrolyse geschah, wurden 17 Biogasanlagen mit Vorgrube untersucht. Hierbei wurden an acht Anlagen gefährliche Methankonzentrationen über der unteren Explosionsgrenze gemessen. Um die Geruchsemissionen zu minimieren, ist das oben genannte Verfahren mittlerweile mit einer Schleuse – auf Wunsch mit Wiegesystem – und einem Biofilter verfügbar. Ob hierdurch eine Freisetzung von Methan

und Wasserstoff sicher vermieden werden kann, ist zu prüfen.

Beim Konzept der sogenannten semi-aeroben Hydrolyse soll die Freisetzung von Wasserstoff verhindert werden, indem der Hydrolysestufe zeitweise Luft zugeführt wird. Dennoch sind auch bei diesem Verfahren unbedingt die oben beschriebenen Vorkehrungen für den Explosionsschutz zu treffen und es ist eine geschlossene Ausführung des Hydrolysebehälters anzustreben.

Beim Verfahren der biochemischen Hydrolyse erfolgt der Abbau von Polymeren („Desintegration“) durch enzymatische Prozesse. Beschleunigen kann man diesen Prozess durch Erhöhung der Temperatur. Bei der „thermischen Hydrolyse“, wie sie für die Behandlung von Abwasserschlamm angeboten wird, kommen Temperaturen von 70 °C und deutlich darüber sowie gegebenenfalls erhöhte Drücke zum Einsatz („Thermo-Druck-Hydrolyse“). Das Verfahren wird auch zur Behandlung biologischer Reststoffe eingesetzt, wobei zusätzlich eine mechanische Zerkleinerung der Biomasse erfolgt, um die Effektivität des Aufschlusses zu erhöhen. Auf Grund des erheblichen Investments und Prozessenergiebedarfs dürfte das Verfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen allerdings uninteressant sein, sofern nicht ohnehin die Notwendigkeit für eine Hygienisierung der Einsatzstoffe gegeben ist.

4. Wann kann ein Hydrolyseverfahren sinnvoll sein?

Mit einer zweiphasigen Verfahrensführung verfolgt man zwei Ziele:

- ▶ (1) Vermeidung der Hemmung der Methanbildung durch Anreicherung von Versäuerungsprodukten im einphasigen Prozess und
- ▶ (2) Beschleunigung des Abbauprozesses bzw. Erhöhung der Methanproduktivität.

Ob ein Biogasverfahren mit getrennter Hydrolysestufe sinnvoll ist, wird durch die Einsatzstoffe bestimmt. Ziel (1) steht bei Einsatzstoffen mit einem hohen Gehalt an schnell hydrolysierbaren Substanzen wie Stärke, Zucker und Proteinen im Vordergrund und lässt sich dort durch eine biochemische Hydrolyse erreichen. Beispiele: frisches, nicht siliertes Material (Getreidekörner, Maiskörner, frisches Gras,

frische Zwischenfrüchte, Rüben, Kartoffeln); Speisereste; Schlempe; Schlachtabfälle; Gemüseabfälle. Eine getrennte Hydrolysestufe ist vor allem dann sinnvoll, wenn solche Substratströme in häufigem Wechsel anfallen. Kontraproduktiv können sich Gülle,

Mist oder zurückgeführter Gärrest in der Hydrolysestufe auswirken, da hierdurch die Pufferkapazität erhöht wird und Methan bildende Mikroorganismen quasi als unerwünschtes Impfmateriale regelmäßig zugeführt werden.

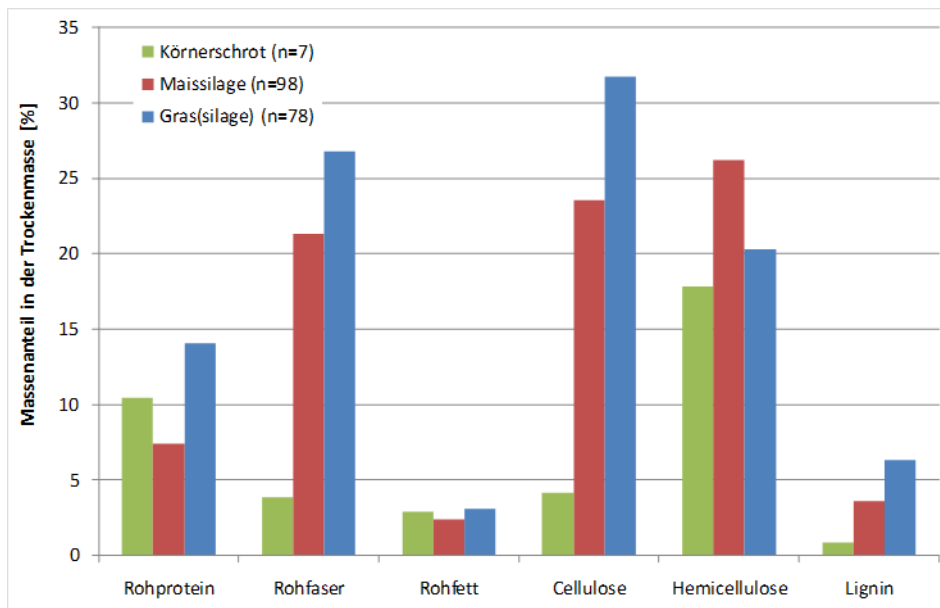


Abb. 2: Mittlere Zusammensetzung der Trockenmasse unterschiedlicher pflanzlicher Einsatzstoffe (eigene Daten)

Je höher der Anteil an Lignocellulose in der Biomasse ist, desto mehr rückt Ziel (2) in den Vordergrund, da die Hydrolyse nun der geschwindigkeitslimitierende Schritt sein kann. Dieser Anteil ist beispielsweise bei Gras und Ganzpflanzensilagen gegenüber Körnern bereits deutlich erhöht (Abb. 2) und steigt über Stroh bis hin zu verholztem Landschaftspflegematerial stark an. Die biochemische Hydrolyse läuft in diesen Fällen

zu langsam ab. Im Sinne von Ziel (2) versucht man dann, die Abbaugeschwindigkeit zu erhöhen oder den erzielbaren Abbaugrad zu steigern, indem die Biomasse mit verschiedenen Verfahren aufbereitet („desintegriert“) wird (siehe hierzu auch die Fachinformation „Substrataufbereitung zur Verbesserung des Abbaus von faserreicher Biomasse“).

5. Fazit

In der Praxis ist die Anwendung von verfahrenstechnisch nicht optimierten „Hydrolyse“-Verfahren auf Biogasanlagen kritisch zu betrachten. Verfahren mit einer zur Atmosphäre hin offenen Hydrolysegrube sind nicht tolerierbar, da erhebliche Risiken hinsichtlich Immissions- und Arbeitsschutz bestehen. Sie stellen daher auch ein Genehmigungshindernis dar. Eine fehlerhafte Verfahrensführung kann zudem entgegen dem eigentlichen Ziel eine verringerte Biogasaus-

beute und dadurch einen Energieverlust verursachen sowie die Umwelt und Gesundheit belasten. Die zweiphasige Verfahrensführung bei der Vergärung lignocellulosereicher Biomasse ist derzeit noch Gegenstand von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die sinnvolle Verwertung des Hydrolysegases zur Steigerung der Methanbildung im Gesamtprozess.

6. Quellenangaben

Avantec Biogas GmbH, Vertriebsbroschüre [<http://www.avantec-biogas.de>], 26.07.2010 13:35

Bauer, C., M. Lebuhn, A. Gronauer: Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. LfL Schriftenreihe 12/2009, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising, September 2009, ISSN 1611-4159

[<http://www.lfl.bayern.de/publikationen/schriftenreihe/040987/index.php>]

FNR: Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung. 3. überarbeitete Auflage, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzow, 2006

Hamburger Abendblatt, 10.11.2005: Biogas-Unfall in Zeven - vier Tote, ein Fahrer kämpft um sein Leben [<http://www.abendblatt.de/>] 11.10.2010 07:35

Ottow, J. C. G und Bidlingmaier, W. (Hrsg.): Umweltbiotechnologie. Gustav Fischer Verlag: Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm, ISBN 3-437-25230-5

Stahl, R.: Die Thermodruckhydrolyse – ein alternatives Verfahren zur Klärschlammbehandlung?

[http://biukat.de/wb/media/UTF2/Vortrag_UTF2_Stahl.pdf], 26.07.2010, 14:05

7. Glossar

Fermenter: mit Substrat, Gärgemisch, Re-zirkulat oder Gär-Hilfsstoffen beschickter Behälter, in dem ein biologischer Abbau stattfindet. Synonym: Reaktor oder Gärbe-hälter (wobei nur der Hauptgärbehälter und der Nachgärbehälter als eigentliche Gärbe-hälter gelten). In der Praxis werden die Be-griffe Fermenter und Hauptgärbehälter sy-nonym verwendet, der Nachgärbehälter wird hingegen nicht als Fermenter bezeich-net.

Hydrolyse: Spaltung von Makromolekülen unter Anlagerung von Wasser und Bildung kleinerer, meist wasserlöslicher Moleküle.

Methanproduktivität: Gebildete Menge an Methan pro Volumeneinheit des Gärbehäl-ters und Zeiteinheit [$\text{m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$].

Zitiervorlage: Effenberger, M., R. Kissel, C. Marín-Pérez, J. Beck und F. Friedrich (2019): Verfahren der Hydrolyse in der Praxis. In: Biogas Forum Bayern bfb7, Hrsg. ALB Bayern e.V., <https://www.biogas-forum-bayern.de/bfb7>, Stand [Abrufdatum].