

Elmar Fischer, Anja-Maria Powrosnik und Christoph Beil

Prozessstabilität und Biogasausbeute bei der Vergärung von Pferdemist im Labormaßstab

Die Vergärung von Pferdemist ist bisher trotz flächendeckender Verbreitung der Biogastechnologie in Deutschland und der ständigen Verfügbarkeit des Materials auf wenige Anwendungsfälle beschränkt. Im Laborversuch konnte gezeigt werden, dass strohhaltiger Pferdemist für die Biogaserzeugung in Rührkessel- und in Pfropfenstromfermentern geeignet ist und im Vergleich zu anderen tierischen Exkrementen hohe Gasausbeuten erreicht. Das Material ist heterogen zusammengesetzt und weist mit steigender Lagerungsdauer eine deutliche Abnahme des Gasertrags auf. Die Stabilität des Prozesses erfordert bei steigender Raumbelastung eine zunehmende Kontrolle.

Schlüsselwörter

Pferdemist, Biogasausbeute, Prozessstabilität, Stroh

Keywords

Horse dung, biogas yield, process stability, straw

Abstract

Fischer, Elmar; Powrosnik, Anja-Maria and Beil, Christoph

Assessment of process stability and biogas yield for the anaerobic digestion of horse dung in lab-scale

Landtechnik 68(4), 2013, pp. 248–251, 2 figures, 2 tables, 12 references

Although biogas technology is widely applied in Germany, anaerobic digestion of horse manure for this purpose is limited to only a few applications, despite constant availability of this material. In laboratory scale tests it could be shown that straw-based horse dung is suitable for biogas production in continuous-stirred-tank and plug-flow fermenters, achieving high yields of gas compared with manure from other animals. The material has a heterogeneous composition and gas yield reduces markedly with age. Maintaining process stability with increasing digester loading requires increased levels of control.

Da der Anbau von Energiepflanzen als Alternative zum Mais mit einer Flächennutzung verbunden ist, können Substrate wie Zuckerrüben, Sorghum oder erfolgversprechende Grasarten den steigenden Druck auf die Landwirtschaft und den Anlagenbetreiber nur abschwächen. Gleichzeitig existieren nennenswerte ungenutzte Potenziale tierischer Exkremente, die aus juristischen, aber auch technischen Gründen bisher nicht für die Biogaserzeugung eingesetzt wurden. Solange Pferdemist aufgrund der unklaren rechtlichen Stellung nicht in NawaRo-Biogasanlagen, die unter das EEG 2004 fallen, eingesetzt werden konnte [1], war die Verwertung auf die direkte Ausbringung und auf die Kultivierung von Champignons begrenzt. Des Weiteren wurde die thermische Nutzung von Pferdemist untersucht [2, 3], diese Möglichkeit konnte sich aber aufgrund der emissionsschutzrechtlichen Anforderungen an Regelbrennstoffe bis heute nicht etablieren. Mit der Neufassung des EEG 2009 und 2012 sowie der Anpassung veterinärrechtlicher Vorgaben (EU-VO 1069/2009) wurde die rechtliche Grundlage für die Vergärung von Pferdemist schrittweise deutlich verbessert. In Abhängigkeit von den verwendeten Einstreumaterialien (Stroh) kann Pferdemist sehr gut in Biogasanlagen eingesetzt werden. Da der Strohannteil in der Regel den Dunganteil deutlich überwiegt, kann im Prinzip von einer Strohvergärung ausgegangen werden, für die die potenziellen Gaserträge und technischen Anforderungen näherungsweise definiert werden können. Der Einsatz von Pferdemist in Laborfermentern von 1–125 l wurde bereits in anderen Studien beschrieben, dabei handelte es sich allerdings um Feststoff-Fermenter, teilweise mit Perkolations [4–6], sowie um eine Kofermentation mit 80 % Rinderdung mit einem Reaktorvolumen von 2 m³ [7]; derartige Systeme sind in

Abb. 1



Rührkesselfermenter mit einem Arbeitsvolumen von 10 l
 Fig. 1: Continuously-stirred-tank reactor with a net volume of 10 l
 (Foto: C. Beil)

Abb. 2



Pfropfenstromfermenter mit einem Arbeitsvolumen von 180 l
 Fig. 2: Plug-flow reactor with a net volume of 180 l (Foto: C. Beil)

der landwirtschaftlichen Praxis in Deutschland jedoch nicht verbreitet.

Aufgrund der Sättigung des Biogasanlagenmarktes, der sinkenden Einspeisevergütung und steigender Umweltauflagen in Deutschland erscheint der Neubau von technischen Systemen zur Feststoffvergärung eher unwahrscheinlich. Die Zahl der Gargenanlagen, die zur Vergärung des Mistes im Batch-Verfahren geeignet wären, ist zu gering um die anfallenden Mengen aufnehmen zu können.

Damit Pferdemist in Biogasanlagen flächendeckend eingesetzt werden kann, muss dieser für die vorhandene Technik – im Regelfall sind dies ein- oder zweistufige Rührkesselanlagen – aufbereitet werden. Hierfür gibt es aber bisher nur sehr wenig Praxiserfahrung. Falls Pferdemist eingesetzt wird, ist der Anteil in der Regel nur gering. Die Durchführung von Batch-Versuchen kann dabei keine hinreichende Grundlage sein, da die Auswirkung, die der Einsatz von Pferdemist auf die biologischen Verhältnisse im kontinuierlich betriebenen Fermenter zeigt, nicht beobachtet werden kann. Somit kommt der Durchführung von kontinuierlichen Laborversuchen eine hohe Bedeutung zu, insbesondere wenn Anlagen mit hohen Anteilen an Pferdemist betrieben werden.

Das Ziel der hier vorgestellten Gärversuche ist es daher, den stabilen Dauerbetrieb einer Monofermentation von Pferdemist mit einer Raumbelastung von $3,0 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ im Rührkessel (CSTR, continuous-stirred-tank reactor, **Abbildung 1**) und im Pfropfenstromfermenter (PFR, plug-flow reactor, **Abbildung 2**) zu erreichen und die Eignung der Systeme zu vergleichen. Das Verfahren der Monofermentation wurde gewählt, um die generelle Eignung des Materials auch bei höheren Anteilen am Substratmix zu prüfen.

Vorgehensweise

Für die Beurteilung der Vergärbarkeit wurden zwei Versuchsdurchführungen mittels eines quasi-kontinuierlich betriebenen CSTR mit einem Arbeitsvolumen (AV) von 10 l vorgenommen. Die Inbetriebnahme des Fermenters erfolgte in der ersten Durchführung mit einem Inokulum aus der Biogasanlage der Agrargemeinschaft Gundorf, das vor der ersten Fütterung für die Dauer von einer Woche im Versuchsfermenter bei $38 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgegoren wurde. Die Vorgehensweise wurde in der zweiten Versuchsdurchführung parallel zum Rührkesselversuch bei einem PFR mit einem Arbeitsvolumen von 180 l angewendet. Der CSTR wurde nach einer mehrmonatigen Fütterungspause mit dem alten Gärsubstrat als Inokulum erneut in Betrieb genommen. Die Fütterung der Reaktoren erfolgte einmal täglich, ebenso die Entnahme des Gärrests. In beiden Versuchsdurchführungen und in beiden Fermentern wurde die Raumbelastung ausgehend von einem Startwert von $1,0 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ – schrittweise um $0,5 \text{ kg}$ pro Woche – auf einen Wert von $2,5$ bzw. $3,0 \text{ kg oTS m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ gesteigert.

Der verwendete Pferdemist stammte in der ersten Versuchsdurchführung über den gesamten Versuchszeitraum aus einem Pferdebetrieb. In der zweiten Versuchsdurchführung wurde nacheinander strohhaltiger Pferdemist von sechs verschiedenen Betrieben verwendet, um den Einfluss des unterschiedlichen Alters und der Herkunft des Substrats beschreiben zu können (**Tabelle 1**). Die Reaktoren wurden bei $38 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben, die Gasproduktion wurde am CSTR über Milligascounter® erfasst. Der Gasraum des PFR war mittels Trennblechen in drei Kammern unterteilt, die jeweils mit einem Trommelgaszähler der Fa. Ritter verbunden waren. Die Verweilzeit betrug 30 Tage für den CSTR, im PFR konnte bei

Tab. 1

Charakterisierung von Pferdemistchargen unterschiedlicher Herkunft

Table 1: Characterization of horse dung from different sources

Nr. No.	TS DM	oTS VS	Einsatzdauer Period of use	Alter Age	Biogasausbeute/Biogas Yield	
	[%]	[% TS/DM]	[d]	[d]	CSTR [ml g ⁻¹ oTS/VS]	PFR [ml g ⁻¹ oTS/VS]
1	21,2	64,3	46	>56	52	nB
2	24,6	86,3	9	7 bis 14	202	164
3	29,4	85,4	25	7 bis 14	341	378
4	41,4	84,9	12	1	278	376
5 ¹⁾	33,5/34,1	76,6/69,8	42	3	261	307
6	22,4	79,1	25	3	365	371

¹⁾ Zweite Bestimmung nach 42 Tagen Lager- und Einsatzdauer/After 42 days of storage and utilization.

gleicher Belastung eine Verweilzeit von 100 Tagen realisiert werden.

Prozessstabilität und Gasausbeute

Bereits vier Tage nachdem eine Raumbelastung von 3,0 kg oTS m⁻³ d⁻¹ im CSTR erreicht wurde, traten erste Anzeichen für eine Schädigung des Prozesses auf. Die flüchtigen organischen Säuren stiegen trotz Reduktion der Substratzufuhr innerhalb von 15 Tagen von < 1,5 auf 7,4 g l⁻¹. Zur Wiederherstellung des Prozesses wurden nacheinander die vollständige Einstellung der Substratzufuhr, die Zugabe eines Spurenelementpräparats (novoDYN®) und die Anhebung des pH-Wertes mittels Zugabe von Natriumhydrogencarbonat angewendet. Letztlich konnte der Prozess durch Rückführung von Gärresten aus dem Nachgärer stabilisiert werden. Innerhalb von 20 Tagen sank die Konzentration flüchtiger organischer Säuren auf unter 2,0 g l⁻¹. Die Gründe für die Instabilität konnten nicht geklärt werden. Da die Methanproduktion jedoch nicht vollständig zum Erliegen kam und die Versauerung durch einen sehr starken Anstieg der Essigsäure – nicht aber der Propionsäure – gekennzeichnet war, erscheint eine Ausdünnung der acetoklastischen Mikroflora wahrscheinlich; dies wurde bereits in anderen Untersuchungen festgestellt [8, 9].

Im weiteren Versuchsverlauf wurde eine Raumbelastung von 2,5 kg oTS m⁻³ d⁻¹ als Zielwert gewählt, da die Vergärung bis zu diesem Wert stabil verlief. Bei der Steigerung der Raumbelastung wurde eine lineare tägliche Zunahme eingestellt, die der ursprünglichen Vorgehensweise von 0,5 kg pro Woche entsprach. Während des weiteren Versuchsverlaufs traten keine Anzeichen einer erneuten Instabilität auf. Die Gasausbeute erreichte in der letzten Phase des Gärversuchs vom 107. bis 119. Tag durchschnittliche Werte von 414 ml g⁻¹ oTS. In älteren Studien werden Gasausbeuten von 197–430 ml g⁻¹ oTS genannt [7, 10], neuere Untersuchungen nennen Methanpotenziale bis 273 ml CH₄ g⁻¹ oTS [4], was bei einem angenommenen Methangehalt von 55 % zu einem Biogaspotenzial von 496 ml g⁻¹ oTS führt. Unter Berücksichtigung der Verweilzeit von 30 Tagen

und einer fortschreitenden Adaption der Mikroflora im Dauerbetrieb ist die Ausbeute des ersten Versuchs als hoch einzustufen. Die Methankonzentration schwankte im Verlauf des Gärversuchs nur sehr wenig und lag im Mittel bei 54,5 ± 1,1 %. Die Gaszusammensetzung war in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mähnert nicht von der Raumbelastung abhängig [11]. In Bezug auf den Zusammenhang zwischen Raumbelastung und Verweilzeit ist anzumerken, dass zu der Einstellung der Rührfähigkeit und der Vermeidung von Schwimmschichten im Laborfermenter ein Trockensubstanzgehalt im Gärsubstrat von 9 % nicht überschritten werden durfte. Daher erfolgte eine bedarfsweise Korrektur durch Wasserzugabe.

Die zweite Versuchsdurchführung war auf die Verwendung unterschiedlicher Chargen von Pferdemist ausgelegt, die Unterschiede in der Zusammensetzung des Inputmaterials betragen 21,2 bis 41,4 % für die Trockensubstanz und 64,3 bis 86,3 % für die organische Trockensubstanz. Im Zuge der Lagerung des Materials wurden bei Temperaturen um 5 °C innerhalb von 30 Tagen deutliche Veränderungen der organischen Trockensubstanz von 76,6 auf 69,8 %, einhergehend mit sichtbarem Schimmelbefall, festgestellt. Der Gasertrag fiel im Vergleich

Tab. 2

Verlust an Biogasausbeute im CSTR in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer

Table 2: Loss of biogas potential in the CSTR subject to duration of storage

Tage/Days	Ausbeute Yield [ml g ⁻¹ oTS/VS]	Verlust Loss [%]
5	421	0,0
10	384	8,8
15	392	6,9
20	379	10,0
25	365	13,3

zum ersten Gärversuch im CSTR mit 365 ml g⁻¹ oTS deutlich geringer aus, wobei mit 421 ml g⁻¹ oTS für Pferdemit mit nicht mehr als 5 Tagen Lagerungsdauer ein ähnlicher Wert wie im ersten Versuch erzielt wurde. Die Verluste bei der Gasausbeute betragen 13,3 % im CSTR und 9,6 % im PFR bei 25 Tagen Einsatzdauer der ertragreichsten Pferdemitcharge (**Tabelle 2**). Die Abhängigkeit des Gasertrags vom Alter der Chargen kann möglicherweise auch auf die Anwesenheit von pektinolytischen Enzymen im Pferdemit zurückgeführt werden [12].

Im PFR wurden im Mittel Ausbeuten von 328 ml g⁻¹ oTS erzielt. Der höchste Biogasertrag unter kontinuierlichen Prozessbedingungen betrug chargenspezifisch 378 ml g⁻¹ oTS, der maximale gemessene Ertrag lag bei 463 ml g⁻¹ oTS bei Verwendung von frischem Material. Der PFR weist bei chargenspezifischer Betrachtung im Regelfall höhere Gasausbeuten auf (**Tabelle 1**). Als vorteilhaft zeigte sich, dass der PFR mit höheren Trockensubstanzgehalten von bis zu 14 % im Ablauf stabil betrieben werden konnte. Die Unterteilung des Gasraums beim PFR in drei Kammern zeigte hinsichtlich der Gasproduktionsraten und -zusammensetzung Hinweise auf das Vorliegen einer unvollständigen Durchmischung des Reaktors. So konnte beispielsweise bei der Umstellung der Substratchargen sowie bei der Schwefelwasserstoffkonzentration eine zeitlich verzögerte Reaktion der einzelnen Kammern wie auch des gesamten Fermenters im Vergleich zum CSTR festgestellt werden.

Die Produktivität der einzelnen Kammern lag während des gesamten Versuchszeitraums bei 1,00 l Biogas l⁻¹ AV d⁻¹, 0,84 l Biogas l⁻¹ AV d⁻¹ und 0,70 l Biogas l⁻¹ AV d⁻¹ und zeigt damit eine gleichmäßige Abnahme vom Eintrag zum Austrag. Während die Werte für Schwefelwasserstoff durch die kontinuierliche Zugabe von Eisen-(III)-hydroxid (FerroSorp DG®) mit der täglichen Fütterung ab Versuchstag 52 in der letzten Kammer nicht wieder anstiegen, wurde in der ersten und zweiten Kammer ein deutlicher zweiter Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration auf Werte von bis zu 1521 ppm festgestellt. Offenbar reichte das noch im Fermenter vorhandene Eisendepot aus, um den Effekt nicht dauerhaft auftreten zu lassen, die Dosierung wurde über den gesamten Zeitraum mit 2,35 g d⁻¹ beibehalten. Möglicherweise ist der Effekt aber auch auf einen fortschreitenden Schimmelpilzbefall des Inputmaterials im fraglichen Zeitraum zurückzuführen, was eine Reduktion der Gasproduktionsraten bewirkte und so die ansteigende Schwefelwasserstoffkonzentration bis zur Umstellung auf eine andere Charge verursachte. Die Methankonzentration in der dritten Kammer stieg im Versuchsverlauf kontinuierlich an und erreichte mit bis zu 59,7 % vergleichsweise hohe Werte. Die anderen beiden Kammern wiesen stärker schwankende Gaszusammensetzungen auf, die keine Tendenz erkennen ließen.

Schlussfolgerungen

Pferdemist ist für die Biogaserzeugung geeignet, die Gaserträge liegen teilweise über dem Niveau anderer Festmistarten. Als geeignete Systeme kommen sowohl voll- als auch teildurchmischte Fermenter in Frage. Die Gasausbeuten liegen materi-

alabhängig bei der Verwendung eines PFR mit 378 ml g⁻¹ oTS zwischen den im CSTR erzielten Ausbeuten von 414 und 365 ml g⁻¹ oTS und damit auf dem Niveau von Feststoffvergärungssystemen. Dabei ist zu beachten, dass das Material im frischen Zustand in beiden Reaktortypen höhere Gasausbeuten – bis zu 463 ml g⁻¹ oTS im PFR – liefern kann, eine merkliche Minderung der Ausbeute ist bereits nach einer Lagerungsdauer von 8 Tagen feststellbar. Der PFR kann mit höheren Trockensubstanzgehalten und somit geringeren Fermentationsvolumina stabil betrieben werden. Sofern die Technik einer Biogasanlage den Eintrag strohhaltiger Materialien erlaubt, kann Pferdemit als Kosubstrat zur Vergärung von Maissilage bis zu einem Anteil an der Raumbelastung von 2,5 kg oTS m⁻³ d⁻¹ in Bestandsanlagen eingesetzt werden.

Literatur

- [1] Scheibe, J. H. (2008): Pferdemit vergären. *BIOGAS Journal* 11(3), S. 92
- [2] Beck, J. (2005): Pferdemit. Problemlösung durch mechanische Aufbereitung, Kompostierung und thermische Verwertung. *Landtechnik* 60(1), S. 40–41
- [3] Beck, J.; Schmalzbauer, R.; Jungbluth, T. (2006): Thermische Verwertung tierischer Reststoffe. *Landtechnik* 61(3), S. 154–55
- [4] Wartell, B. A.; Krumins, V.; Alt, J.; Kang, K.; Schwab, B. J.; Fennell, D. E. (2012): Methane production from horse manure and stall waste with softwood bedding. *Bioresource Technology* 112(0), pp. 42–50
- [5] Cui, Z.; Shi, J.; Li, Y. (2011): Solid-state anaerobic digestion of spent wheat straw from horse stall. *Bioresource Technology* 102(20), pp. 9432–9437
- [6] Kusch, S.; Oechsner, H.; Jungbluth, T. (2008): Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems. *Bioresource Technology* 99(5), pp. 1280–1292
- [7] Kalia, A. K.; Singh, S. P. (1998): Horse dung as a partial substitute for cattle dung for operating family-size biogas plants in a hilly region. *Biore-source Technology* 64(1), pp. 63–66
- [8] Bauer, C.; Lebuhn, M.; Gronauer, A. (2009): Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Freising, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)
- [9] Scherer, P.; Krakat, N.; Satke, K.; Westphal, A.; Neumann, L.; Schmidt, O.; Demirel, B.; Scharfenberg, N.; Rösner, C.; Unbehauen, M. (2009): Neue mikrobiologische Erkenntnisse bei der Vergärung von Rübensilagen unter kontrollierten Fuzzy-geregelten Reaktorbedingungen ergeben Konsequenzen bei der Prozessführung. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 68, S. 79–95
- [10] Noack, W. (1955): *Biogas in der Landwirtschaft*. Darmstadt, Otto Elsner Verlagsgesellschaft
- [11] Mähner, P. (2007): *Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle*. Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin
- [12] SENSEL-GUNKE, K.; SCHIMPF, U.; GETZ, J.; KOCKER, M. (2013): Enzymhaltiger Kot von Pflanzenfressern erhöht Biogasausbeute aus pflanzlicher Biomasse. *Landtechnik* 68(2), S. 112–116

Autoren

Elmar Fischer ist Arbeitsgruppenleiter Biogastechnologie, **Anja-Maria Powrosnik** und **Christoph Beil** sind ehemalige Studenten der Arbeitsgruppe, im Bereich Biochemische Konversion (Leiter: **Dr.-Ing-Jan Liebetrau**) des DBFZ – Deutsches Biomasseforschungszentrum GmbH (wissenschaftl. Leitung: **Prof. Dr. mont. Michael Nelles**), Torgauer Str. 116, 04347 Leipzig, E-Mail: elmar.fischer@dbfz.de

Hinweise

Die Versuche wurden durch eine Förderung (FKZ: 03SF0345D) im Rahmen des Projekts „BERBION – Eine bedarfsangepasste ZERO WASTE Bioraffinerie“ aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung ermöglicht.