

ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Thomas Amon
DI. Vitaliy Kryvoruchko
Dr. Barbara Amon
Dr. Mathias Schreiner

Department für Nachhaltige Agrarsysteme
Institut für Landtechnik
A-1190 Wien, Peter-Jordanstr. 82

Telefon: +43 1 47654-3502
Fax: +43 1 47654-3527
email: thomas.amon@boku.ac.at
Datum: 03.05.2004

Untersuchungen zur Wirkung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomais, Körnermais, Rapspresskuchen und Schweinegülle

Ergebnisbericht, Mai 2004

Im Auftrag von
Südsteirische Energie- und Eiweißerzeugung Reg.Gen.m.b.H. (SEEG)
Pestkreuzweg 3
A-8480 Mureck

1. Problem

Bei der Erzeugung von Biodiesel fällt Glycerinphase (Rohglycerin) an. Glycerin wird derzeit nach der Verordnung BAWG 2002 als gefährlicher Abfall (SN 55374) eingestuft. Von Biodieselanlagenbetreibern (Großanlagen) wird Rohglycerin derzeit aufbereitet und überwiegend als Industrierohstoff vermarktet.

Die Biodieselerzeugung wird zukünftig weiter steigen. Nach EU-Vorgaben sollen bis 2005 2 %, bis 2010 5,75 % vom Gesamttreibstoff durch Biodiesel gedeckt werden. Aus der Biodieselerzeugung wird in Österreich für das Jahr 2005 eine Rohglycerinmenge von ca. 64.000 t pro Jahr prognostiziert. Bei Umsetzung der EU-Vorgaben sind für das Jahr 2010 mehr als 100.000 t anfallendes Rohglycerin zu erwarten. Es ist absehbar, dass Glycerin zukünftig nicht mehr kostendeckend und ökologisch sinnvoll vermarktet werden kann. Für Biodieselerzeuger entsteht dadurch eine große wirtschaftliche Schwierigkeit. Neue, ökologisch sinnvolle und kostendeckende Verwertungsschienen für Rohglycerin müssen deshalb dringend erschlossen werden.

Rohglycerin ist energiereich und eiweißarm. Aufgrund seiner Zusammensetzung und seiner physikalischen Eigenschaften (Tab. 1) ist die energetische Nutzung von Rohglycerin in landwirtschaftlichen Biogasanlagen als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus agrarischen Rohstoffen naheliegend.

Rohglycerin enthält mehr als 20 Gew. % Methanol (Tab. 1). Methanol ist für bestimmte methanogene Bakterien ein Nährsubstrat. Methanol kann u. U. aber auch die Methangärung hemmen, wenn es im Gärgut in hoher Konzentration auftritt.

Damit Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Wirtschaftsdüngern und Energiepflanzen effizient eingesetzt werden kann, müssen seine gärtechnischen Eigenschaften bei Verwendung typischer agrarischer Rohstoffe bekannt sein.

2. Ziel

Die gärtechnischen Eigenschaften und die optimale Einsatzmenge von Rohglycerin als leistungssteigernder Zusatzstoff zur Biogaserzeugung aus typischen agrarischen Rohstoffen werden bestimmt.

- Die Eignung von Glycerin als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomaissilage, Körnermaissilage und Schweinegülle wird untersucht. Dazu werden Glycerin, Schweinegülle, eine Grundmischung aus Silomaissilage, Körnermais, Schweinegülle und fallweise Rapskuchen (Pressrückstand der Rapsölgewinnung) vergoren. Die Methangärung dieser Stoffe wird unter exakt vergleichbaren optimalen Bedingungen durchgeführt.
- Die optimale Rohglycerinzulage zur Grundmischung aus Silomaissilage, Körnermais und Schweinegülle wird durch einen Steigerungsversuch mit verschiedenen Glycerinzulagen zur Grundmischung ermittelt.

- Empfehlungen zur Eignung und Anwendung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung als leistungssteigerndes Zusatzmittel bei der Biogaserzeugung aus Silomais-silage, Körnermais und Schweinegülle werden abgeleitet.

3. Material und Methode

3.1 Material

Rohglycerin und Rapspresskuchen wurden von der Südsteirischen Energie- und Eiweißversorgung (SEEG) dem Institut für Landtechnik für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt.

Das Rohglycerin hat die in Tabelle 1 dargestellte typische Zusammensetzung. Die Zusammensetzung des Rohglycerins der RME-Anlage SEEG wurde von Mittelbach 2000 untersucht.

Tab. 1: Zusammensetzung der Glycerinphase nach MITTELBACH 2000

Parameter	Methode	Anteil [Gew. %]	
		Tank 1	Tank 2
Wasser	Karl-Fischer-Titration	19,9	25,6
Freie Fettsäuren	Titration	0,99	0,88
Seifen	Titration	28,3	19,4
Methanol	GC	23,4	22,7
Glycerin	GC	25,7	22,8
Asche	Veraschung bei 600 °C	5,0	4,7

Wie Tabelle 1 zeigt, sind im Rohglycerin neben dem eigentlichen Inhaltstoff Glycerin vor allem Methanol und Seifen enthalten.

Frische Schweinegülle und das Impfmateriale (Inoculum) wurden durch Mitarbeiter des Instituts für Landtechnik gewonnen. Das Inoculum wurde aus dem Fermenter der Biogasanlage Neumeister (8341 Pöllau 15) gewonnen, die Schweinegülle aus dem Güllekanal des Mastschweinstalles des Betriebes Uidl (Dietzen 13, 8492 Halbrein). In Tabelle 2 sind die Inhaltsstoffe des Inoculums vor und nach der Gärung und die Methanbildung aus dem Inoculum dargestellt. Die Gärtemperatur im Fermenter, aus dem das Inoculum gewonnen wurde, betrug 38°C. Dies war gleichzeitig die Gärtemperatur mit der die Versuche durchgeführt wurden.

Tab. 2: Inhaltsstoffe des Inoculums vor und nach der Gärung

Inhaltsstoff	vor der Gärung	nach der Gärung
N _t [g /kg FM]	5,99	5,82
NH ₄ -N [g /kg FM]	3,42	3,83
TS [% i.d. FM]	4,85	3,59
oTS [% i.d. FM]	3,46	2,36
pH- Wert	8,13	8,21
CH ₄ -Bildung [NI * kg oTS ⁻¹]	32,05	

Wie Tabelle 2 zeigt, war das Inoculum biologisch noch aktiv. Die organische Trockensubstanz (oTS) des Inoculums war größtenteils schon abgebaut. 31,8 % der oTS des Inoculums

wurden während der Gärung im Labor weiter abgebaut. Aus dem Inoculum wurden 32,05 NI CH₄ pro kg oTS gebildet.

Das Inoculum wurde den verschiedenen Gärgütern und Gärgutmischungen i.d.R. in einer Menge von ca. 400 g zugesetzt. Die genauen Zusatzmengen gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3 zeigt die Gehalte an Trockensubstanz und organischer Trockensubstanz der verwendeten Gärrohstoffe: Silomaisganzpflanzensilage (Mais GF), Körnermaissilage (Mais K), Schweinegülle (SG), Glycerin (Gly), und Rapskuchen (RK).

Tab. 3: Gehalte an Trockensubstanz und organischer Trockensubstanz der verwendeten Gärrohstoffe

Gehalt	Silomais (Mais GF)	Körnermais (Mais K)	Schweinegülle (SG)	Glycerin (Gly)	Rapskuchen (RK)
% TS i. d. FM	35,08	63,78	4,22	47,17	100
% oTS i. d. FM	34,24	61,74	2,63	32,88	---
% oTS i. d. TS	97,6	98,85	62,26	69,70	90,58

TS = Trockensubstanz; FM = Frischmasse; oTS = organische Trockensubstanz

Die in Tabelle 3 dargestellten Gärrohstoffe wurden einzeln vergoren und es wurden aus den einzelnen Komponenten verschiedene praxisübliche Gärgutmischungen (Grundmischungen) hergestellt (Tabelle 4). Rohglycerin wurde der Gärgütern bzw. Gärgutmischungen in verschiedenen Dosierungen in Stufen von 3%, 6%, 8%, 10% und 15 % bezogen auf die Frischmasse der eingesetzten Gärrohstoffe zugesetzt.

In Tabelle 4 sind die genauen Mischungsanteile der eingesetzten Gärrohstoffvarianten angegeben.

Tab. 4: Mischungsanteile und Zusammensetzung der eingesetzten Gärrohstoffvarianten mit Rohglycerinzusatzmengen

Variante	Einwaage [g FM]						Σ Einwaage [g FM]
	Mais GF	Mais K	SG	GLY	RK	I	
Glycerin	---	---	---	8	---	390	398
Schweinegülle	---	---	200	---	---	102	302
Grundmischung (GM) Mais GF – Mais K – SG	32	15	54	---	---	399	500
GM mit GLY 15 %	24,5	7,5	53	15	---	405	505
GM mit GLY 10 %	27	10	53	10	---	405	505
GM mit GLY 8 %	28	11	53	8	---	417	517
GM mit GLY 6 %	29	12	53	6	---	390	490
GM mit GLY 3 %	30,5	13,5	53	3	---	407	507
GM mit GLY + RK	28	11	45	6	10	398	498
SG + GLY 6%	---	---	94	6	---	385	485

Silomaisganzpflanzensilage (Mais GF), Körnermais (Mais K), Schweinegülle (SG), Glycerin (Gly), Rapskuchen (RK), Inoculum (I), Grundmischung (GM) = 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermaissilage – 54 % Schweinegülle

3.2 Methode

Die Stoffwechselbilanzversuche der Gärrohstoffe wurden in Eudiometer-Messzellen unter kontrollierten Gärbedingungen durchgeführt. Die Untersuchung erfolgte auf Basis der DIN-Norm 38414.

Die Eudiometer-Messapparatur umfasst sechs Messzellen. Jede Messzelle besteht aus einer Glassäule, die mit Sperrflüssigkeit (NaCl-Lösung, angesäuert mit Zitronensäure) gefüllt ist. Die Säule ist am unteren Ende mit einem Ausgleichsgefäß verbunden und steht am oberen Ende mit dem Reaktionsgefäß in Verbindung, in dem sich das Probenmaterial und das Impfmateriale befinden. Die Reaktionsgefäße werden in einem Wasserbad temperiert (Gärtemperatur 38 °C). Mittels eines Magnetrührers wird das Gärgut in Intervallen von 10 Minuten jeweils 10 Sekunden lang durchmischt. Das in den Reaktionsgefäßen gebildete Biogas verdrängt die Sperrflüssigkeit aus der Säule in die Ausweichgefäße. Die spezifische Biogasproduktion wird an der Säulenskalierung abgelesen und als Gasnormvolumen angegeben.

Abbildung 1 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage zur Messung des Stoff- und Energieumsatzes bei der anaeroben Vergärung von flüssiger und fester Biomasse nach DIN-Norm 38414.

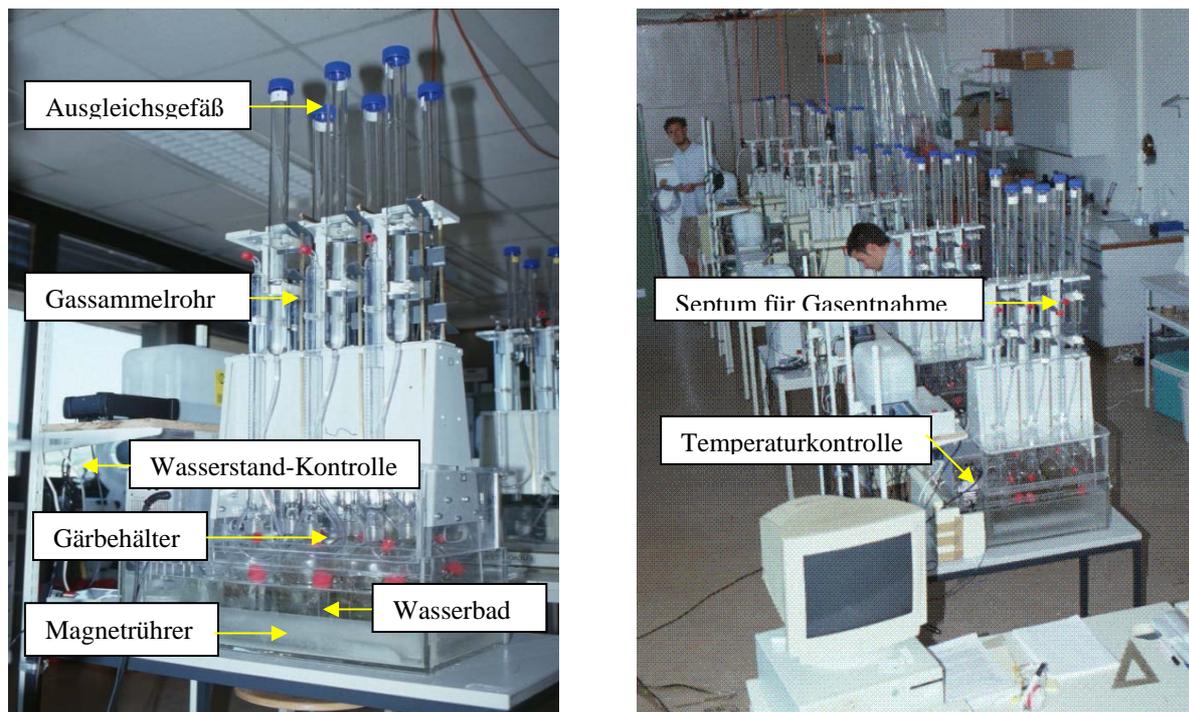


Abb. 1: Eudiometeranlage für die Untersuchung des Stoff- und Energiewechsels von Gärrohstoffen für die Biogaszeugung

Um zu verhindern, dass beim Ansetzen des Gärversuches das Inoculum mit Luftsauerstoff in Berührung kam, wurden die leeren Gärgefäße mit Argon gefüllt und dann Impfmateriale und Probenmateriale in die anaeroben Gärgefäße eingewogen (Tab. 4). Das Impfmateriale wurde zuvor homogenisiert, indem es durch eine Siebplatte (3 mm Lochweite) geleitet wurde.

Die Proben wurden im Parallelansatz untersucht. Zeitgleich wurde – ebenfalls im Parallelansatz – die Biogasproduktion aus reinem Impfmateriale gemessen. Zu Beginn jedes Versu-

ches wurden Trockengewicht und Glühverlust von Probe und Impfmateriale erfasst. Außerdem werden Inhaltsstoffanalysen (Weender) der Gärstoffe durchgeführt. Die Proben befinden sich derzeit im Labor zur Analyse. Im Verlauf der Gärung wurde der pH-Wert im Gärmedium kontrolliert. Alle 4 bis 7 Tage wurden Proben des gebildeten Biogases zur gaschromatographischen und elektrochemischen Analyse des Methangehaltes entnommen.

Die Bestimmung des Trockengewichts erfolgte durch Differenzwägung nach Trocknung der Gärsubstrate bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz. Der Gehalt der Proben an organischer Trockensubstanz (oTS) wurde durch Veraschung im Muffelofen bei 545 °C ermittelt.

Die Gehalte an organischem Stickstoff (N_{org}) und Kohlenstoff (C_{org}) in den Gärsubstraten wurden mit Hilfe eines Elementaranalysators bestimmt. Ammonium-Stickstoff wurde zu Versuchsbeginn mittels Ammonium-Elektrode (WTW NH 500/2) gemessen. Mit Hilfe der Weender-Rohnährstoffanalyse wurden die Gehalte der Proben an den Inhaltsstoffgruppen Rohprotein, Rohfett und Rohfaser quantifiziert. Die Gehalte an Rohfaser wurden weiter in die Menge der gesamten Zellwandbestandteile (neutral detergent fibre, NDF) und in den Zellulose-Lignin-SiO₂-Komplex (acid detergent fibre, ADF) aufgetrennt. Aus der ADF wurde der Gehalt an Rohlignin (acid detergent lignin, ADL) bestimmt. Zellulose wurde aus der Differenz von ADF und ADL berechnet, Hemizellulose aus der Differenz von NDF und ADF (VAN SOEST 1991).

Zur Kontrolle des Gärprozesses wurde der pH-Wert mittels Glaselektrode gemessen. Diese Messungen erfolgten in der ersten Phase des Versuches in periodischen Abständen von zwei bis drei Tagen sowie zu Versuchsbeginn und Versuchsende.

In Intervallen von 7 Tagen wurden aus dem Gassammelrohr der Eudiometer jeweils 20 ml Gasprobe für die Analyse entnommen, in gasdichte, evakuierte Serumfläschchen gefüllt und bis zur Analyse in Wasser bei 4 °C gelagert. Der Methangehalt in den Gasproben wurde an einem Gaschromatographen (Shimadzu 14B, Säule: HP-Plot molecular sieve 5A, 0,32 mm i.D., 12 µm Filmdicke) mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) im isothermen Modus gemessen. Es wurde ein Probenvolumen von 50 µl injiziert. Die Ofen-, Detektor- und Injektortemperaturen betragen 40, 150 und 105 °C, als Trägergas diente Helium. Die Kalibrierung erfolgte mit einer Gasmischung zu 60 % Methan und 40 % Kohlendioxid. Zusätzlich wurde der Methangehalt im Biogas mittels einer elektrochemischen Messzelle im Gasanalysator „LMS Gas Data“ jeden 3. – 5. Tag analysiert.

Der Energiegehalt der Gärsubstrate sowie des ausgegorenen Materials wurde mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmt und in MJ * kg TS⁻¹ angegeben.

Die Konzentration von Fettsäuren im Gärsubstrat wurde mit Hilfe des Gaschromatographen GC-Carlo Erba 5000, mit einer Trennsäule: DB-FFAP 15m Länge, 0,53mm ID, 1µm Schicht bestimmt. Der Gaschromatograph wurde vor den Analysen mit der Standardlösung kalibriert. Die Standardlösung enthielt: je 0,05mg/ml: Essigsäure, Propionsäure, iso-Buttersäure, Buttersäure; iso-Valeriansäure; Valeriansäure; Capronsäure. Nachdem Capronsäure in den vorliegenden Proben nicht enthalten war, wurde diese als interner Standard verwendet. 0,4 µl der Probe wurde in die Trennsäule injiziert. Die Peakflächen des Chromatogrammes wurden mit den Responsefaktoren, die mit dem Kalibrationsstandard ermittelt wurden, in Masseanteile umgerechnet. Anhand der bekannten Menge des internen Standards wird die Konzentration in mg/ml, oder in ppm errechnet.

4. Ergebnisse

4.1 Inhaltsstoffe der Silomaissilage, der Maiskörnersilage, der Schweinegülle, des Glycerins und des Rapskuchens

Inhaltsstoffanalysen der Gärproben wurden nach den in Tab. 5 dargestellten Parametern durchgeführt. Die Gehalte der verschiedenen Inhaltsstoffe der eingesetzten Gärrohstoffe sind dort dargestellt.

Tab. 5: Inhaltsstoffe der eingesetzten Gärrohstoffe
(die Parameter befinden sich derzeit in der Analyse. Die Ergebnisse werden voraussichtlich Ende Dezember vorliegen)

Inhaltsstoffe	Silomais	Körnermais	Schw.gülle	Impfmaterial Neumeister
	Input	Input	Input	Input
Verhältnis (XP) / (MJ)	0,42	0,49	0,23	n.n
Rohprotein (XP) [% i.d. TM]	7,78	8,21	4,12	20,40
Rohfett (XL) [% i.d. TM]	1,54	3,71	2,27	n.n
Rohfaser (XF) [% i.d. TM]	21,33	2,41	10,72	2,49
Rohasche (XA) [% i.d. TM]	3,78	1,26	41,86	27,70
N-freie Extraktstoffe (NFE)	65,56	84,42	45,67	n.n
NDF [% i.d. TM]	68,46	29,41	35,65	n.n
ADF [% i.d. TM]	29,90	3,22	16,85	n.n
ADL [% i.d. TM]	9,56	1,21	5,0	n.n
Energie [MJ/kg TS]	18,68	16,66	18,19*	n.n
Zellulose [% i.d. TM]	20,35	2,01	11,85	n.n
Hemizellulose [% der TM]	38,55	26,19	18,80	n.n
C [% i.d. TM]	45,76	48,54	34,63	39,20
N _t [g /kg TM]	1,17	1,26	21,36	12,37
NH ₄ -N [g /kg FM]	0,68	1,04	5,20	3,42
C/N	39,15	38,52	1,62	3,16
TS [% i.d. FM]	35,08	63,78	4,22	4,85
oTS [% i.d. FM]	33,75	61,74	2,63	3,46

* Energiegehalt von Schweineflüssigmist - Mittelwert

4.2 Methangehalt des Biogases

Tabelle 6 zeigt den Methangehalt des Biogases der bei der Vergärung der untersuchten Varianten. Dargestellt sind die Mittelwerte (CH₄ – Gehalt in Vol. %) und die Zahl der Messwerte mit Standardabweichung. Die Mittelwerte wurden mit dem SNK-Test auf Unterschiedlichkeit getestet.

Tab. 6: Methangehalt im Biogas der eingesetzten Gärrohstoffe und Gärrohstoffmischungen

Variante	CH ₄ Gehalt Vol. %	n	STABW
Glycerin 100 %	55,9	7	19,0
Schweinegülle 100 %	52,40	7	14,5
Schweinegülle 94 % + Glycerin 6 %	58,02	7	20,8
Grundmischung (GM) 100 %	58,77	7	13,76
GM mit Glycerin 15 %	65,63	7	7,77
GM mit Glycerin 10 %	64,71	7	5,57
GM mit Glycerin 8 %	61,80	7	9,13
GM mit Glycerin 6 %	64,61	7	4,36
GM mit Glycerin 3 %	64,83	7	4,69
GM mit Glycerin 6 % + Rapskuchen 10 %	61,54	7	7,22

Grundmischung (GM) = 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle

Wie aus Tabelle 6 zu erkennen ist, bewirkt Glycerin zur Grundmischung aus 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle eine Erhöhung des Methangehaltes im Biogas um mehr als 5 Vol. %. Die Unterschiede des Methangehaltes sind teilweise deutlich ausgeprägt aber nicht signifikant. Glycerin führt als leistungssteigerndes Zusatzmittel bei der Vergärung von Silomaissilage, Körnermais und Schweinegülle zu einer tendenziellen Verbesserung der Qualität des Biogases.

4.3 Spezifisches Biogas- und Methanbildungsvermögen

Tabelle 7 zeigt eine Übersicht über die nach 58 Gärtagen erreichten spezifischen Biogas- und Methanerträge aus den Gärgutmischungen. Dargestellt sind die Mittelwerte aus der Doppel- bzw. Dreifachbestimmung der Stoffwechsellmessungen mit Standardabweichung.

Tab. 7: Spezifischer Biogas- und Methanertrag der Gärrohstoffmischungen nach 58 Gärtagen

Variante	Spez. Biogasertrag [NI /kg oTS]	n	STABW	Spez. Methanertrag [NI /kg oTS]	n	STABW
Glycerin 100 %	1294,91	3	42,30	749,59	3	81,85
Schweinegülle 100 %	411,83	1	--	215,80	1	--
Schweinegülle 94 % + Glycerin 6 %	1114,43	2	27,82	617,03	2	37,04
Grundmischung (GM)	569,13	2	35,12	334,94	2	20,64
GM mit Glycerin 15 %	614,46	2	71,72	400,47	2	44,8
GM mit Glycerin 10 %	740,98	2	111,20	431,25	2	75,69
GM mit Glycerin 8 %	591,29	2	20,56	365,42	2	12,71
GM mit Glycerin 6 %	679,49	2	28,20	439,02	2	18,22
GM mit Glycerin 3 %	634,25	2	17,68	411,18	2	11,46
GM mit Glycerin 6 % + Rapskuchen 10 %	701,37	2	8,19	432,49	2	5,05

Grundmischung (GM) = 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle

Im Vergleich zur Grundmischung (GM) aus 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle mit einem spezifischen Biogasertrag von 334,94 NI Methan pro kg oTS bewirkte Rohglycerin in allen Varianten eine deutliche Steigerung des spezifischen Methanertrages aus der Grundmischung. Die Ertragssteigerung durch Rohglycerinzusatz ist dabei höher als der durch anteilige Addition der spezifischen Methanerträge der Reinsubstrate bzw. der Grundmischung zu erwarten wäre (Tab. 8).

Tabelle 8 zeigt die gemessenen und die theoretisch zu erwartenden spezifischen Methan- ausbeuten von reinem Glycerin, reiner Schweinegülle sowie der Grundmischung aus Silomaissilage, Körnermais und Schweinegülle und der Grundmischung bei verschiedenen Glycerinzulagen. Ebenfalls dargestellt ist der absolut und relativ erreichte Mehrertrag durch Rohglycerinzusatz zur Grundmischung und zur Schweinegülle.

Tab. 8: Gemessener und erwarteter spezifischer Methanertrag der Gärrohstoffmischungen bei verschiedenen Glycerinzulagen

Variante	Spez. Methanertrag Gemessen [NI /kg oTS]	Spez. Methanertrag Erwartet [NI /kg oTS]	Zusätzlicher Mehrertrag durch Glycerinzusatz absolut [NI /kg oTS]	Zusätzlicher Mehrertrag durch Glycerinzusatz relativ [%]
Glycerin 100 %	749,59	---		
Schweinegülle 100 %	215,80	---		
Schweinegülle 94 % + Glycerin 6 %	617,03	247,82	369,21	+ 148
Grundmischung (GM)	334,94	---	---	
GM mit Glycerin 15 %	400,47	397,40	3,07	+ 0,8
GM mit Glycerin 10 %	484,77	376,40	108,37	+ 28,8
GM mit Glycerin 8 %	365,42	368,11	-2,69	- 0,8
GM mit Glycerin 6 %	439,02	359,82	79,2	+ 22,0
GM mit Glycerin 3 %	411,18	347,38	63,8	+ 18,4

Grundmischung (GM) = 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle

Der Zusatz von Glycerin zur Grundmischung und zu reiner Schweinegülle hat einen überproportionalen Anstieg der spezifischen Methanproduktivität von 148 % aus der Schweinegülle bewirkt. Bei den vorliegenden Methanerträgen von reinem Glycerin (749,59 NI Methan pro kg oTS) und reiner Schweinegülle (215,80 NI Methan pro kg oTS) wäre beim vorliegenden Mischungsverhältnis von Glycerin: Schweineflüssigmist von 6: 94 ein spezifischer Methanertrag von 247,82 NI Methan pro kg oTS zu erwarten. Demgegenüber wurden aus dem Schweineflüssigmist mit 6 % Glycerinanteil 617,03 NI Methan pro kg oTS gebildet. In diesem Falle hat Glycerin eine zusätzliche Ertragssteigerung von 365,68 NI Methan pro kg oTS bewirkt, als bei linearer anteiliger Addition der spezifischen Methanerträgen der Komponenten theoretisch zu erwarten gewesen wäre. Insgesamt fällt auf, dass mit Ausnahme der 8 % Variante Rohglycerin in allen Versuchsvarianten einen zusätzlichen Mehrertrag der spezifischen Methanausbeute aus den Gärgütern bewirkt hat (Tab 8).

Wird Rohglycerin zur Grundmischung (GM) aus 54 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle in einer Menge von mehr als 8 % zugesetzt, besteht keine zusätzliche Kofermentationswirkung in Bezug auf das Methanbildungsvermögen der Grundmischung. Eine Ausnahme stellt die 10 % Variante dar. Bei Glycerinzusätzen von 6 % und weniger können deutliche zusätzliche Kofermentationswirkungen von 18,4 % bzw. 22,0 % erwartet werden.

4.4 Verlauf der Gärung und Wirkung von Rohglycerin auf das Methanbildungsvermögen der Gärrohstoffe

Im Folgenden werden die Verläufe der Methangärung der Grundmischung (GM) bestehend aus 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle und der Grundmischung (GM) mit Rapskuchen bei verschiedenen Rohglycerinzulagen dargestellt. Ebenfalls vergleichend dargestellt werden die Verläufe der Methangärung bei Verwendung von reiner Schweinegülle, reinem Rohglycerin und einer Gärgutmischung aus 6 % Rohglycerin und

94 % Schweinegülle. Ergebnisse zum Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in den Gärgütern bei unterschiedlichen Rohglycerinzulagen finden sich am Ende des Kapitels.

Abbildung 2 zeigt den Verlauf des kumulierten spezifischen Biogasertrages bei der Vergärung der Grundmischung aus 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle mit verschiedenen Glycerinzulagen. Ebenfalls dargestellt ist der Verlauf des kumulierten Biogasertrages aus der Grundmischung ohne Glycerin und der Verlauf des spezifischen Biogasertrages aus der Grundmischung mit Zulagen von Glycerin und Rapskuchen. Dargestellt ist auch der pH-Wert im Verlauf der Gärung.

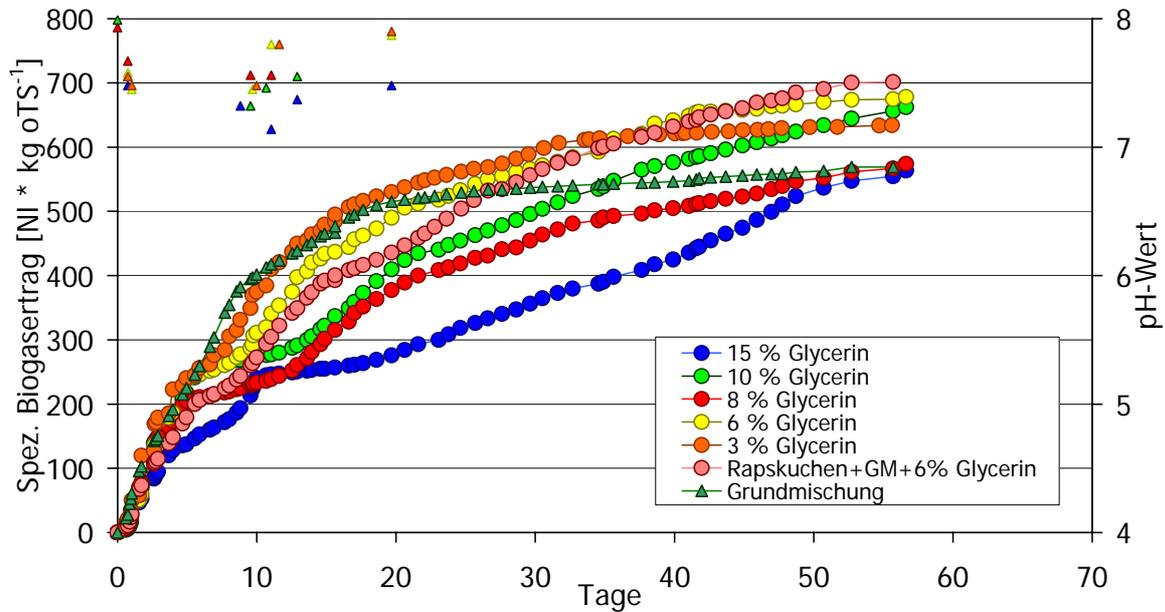


Abb. 2: Verlauf des kumulierten spezifischen Biogasertrages und des pH-Wertes während der Vergärung einer Grundmischung aus 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle mit verschiedenen Glycerinzulagen und einer Rapskuchenzulage.

Wie Abbildung 2 zeigt, war der Gärverlauf der Grundmischung ohne Rohglycerinzusatz gleichmäßig. Eine Hemmung der Gärung konnte nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu, zeigten die Varianten mit Rohglycerinzulagen verschieden stark ausgeprägte Hemmungen der Gärung. Hemmungen traten ab dem fünften Gärtag ein. Sie waren umso stärker ausgeprägt, je höher die Rohglycerinzulage war. Bei den Varianten 3 % und 6 % Rohglycerinzulage zur Grundmischung waren Dauer und Intensität der Hemmung gering. Ab dem 15-ten bzw. 20-ten Gärtag waren die auftretenden geringen Hemmungen dieser Varianten wieder kompensiert. Im weiteren Verlauf der Gärung dieser Varianten wurde im Vergleich zur Grundmischung ein deutlich höherer Biogasertrag erreicht. In den Varianten ab 8 % Rohglycerinzulage zur Grundmischung wurden deutlich stärker ausgeprägte, länger andauernde Gärhemmungen festgestellt, als dies in den beiden erstgenannten Varianten der Fall war. Im Vergleich zur Grundmischung konnten die Varianten ab 8 % Rohglycerinzusatz nach 30 Tagen Gärdauer den Biogasertrag der Grundmischung ohne Rohglycerinzusatz nicht wieder erreichen. Selbst nach 50 Gärtagen wurde mit Ausnahme der 10 % Variante der Biogasertrag der Grundmischung noch nicht wieder erreicht. Der pH-Wert der Varianten lag im Mittel ca. bei pH 7,5. Die höchste spezifische Biogasausbeute wurde aus der Variante Grundmischung mit 10 % Rapskuchen und 6 % Glycerin erreicht.

Abbildung 3 zeigt den Verlauf des kumulierten spezifischen Biogasertrages bei der Vergärung von reinem Glycerin, reiner Schweinegülle und einer Gärgutmischung mit 6 % Gew.% Rohglycerinzulage zu Schweineflüssigmist.

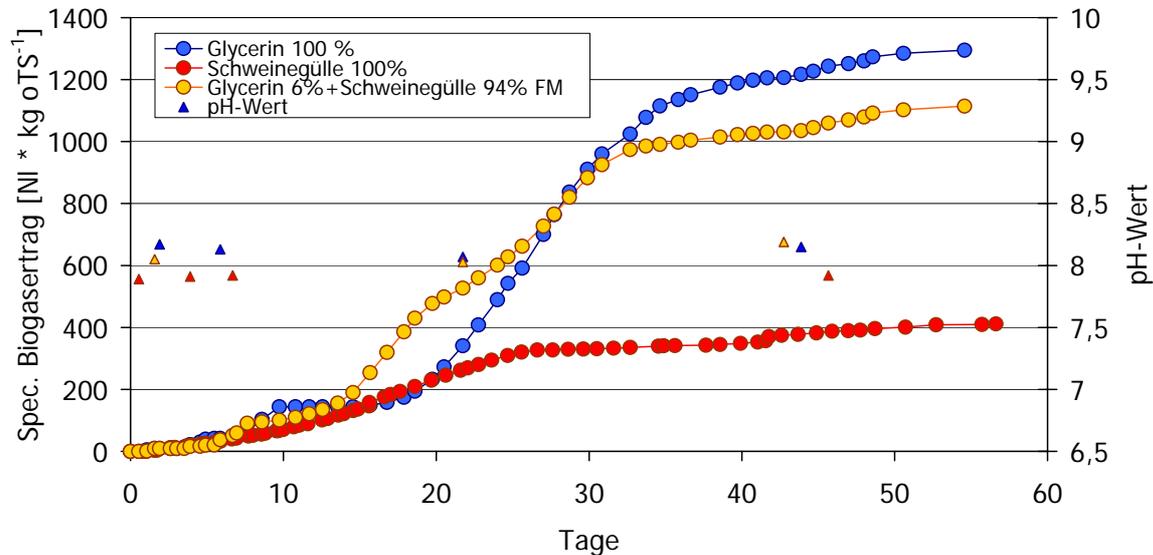


Abb. 3: Verlauf des kumulierten spezifischen Biogasertrages und des pH-Wertes während der Vergärung von reinem Schweineflüssigmist, reinem Rohglycerin und einer Mischung aus 6 % Gew. % Rohglycerin und 94 Gew.% Schweineflüssigmist.

Wie Abbildung 3 zeigt, wurde aus reinem Rohglycerin 1295 NI Biogas pro kg oTS gebildet. Aus reiner Schweinegülle wurden 412 NI Biogas gebildet. Wurden der Schweinegülle 6 Gew.-% Rohglycerin zugesetzt, ergab sich ein spezifischer Biogasertrag von 1114 NI Biogas pro kg oTS. Rein rechnerisch würde sich bei anteilmäßiger Addition der spezifischen Biogaserträge aus reiner Schweinegülle und reinem Glycerin ein spezifischer Methanertrag von 464 NI Biogas pro kg oTS ergeben, wenn der Schweinegülle 6 Gew. % Rohglycerin zugesetzt werden. Tatsächlich aber wurden aus der Variante Schweinegülle mit Rohglycerinzulage 1114 NI Biogas pro kg oTS gebildet. Das sind 650 NI Biogas mehr als aus der Mischung bei anteilmäßiger Betrachtung des Biogasbildungsvermögens der einzelnen Komponenten zu erwarten wäre. Dies zeigt beispielhaft das Kofermentationspotential von Rohglycerin als ertragssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Schweineflüssigmist. Eine ähnlich stark ausgeprägte Kofermentationswirkung des Rohglycerins ist zu erwarten, wenn Rohglycerin als ertragssteigerndes Zusatzmittel zu eiweißreichen Energiepflanzen eingesetzt wird.

Der ertragssteigernde Effekt des Rohglycerins kommt nach 15 bzw. 20 Gärtagen zum Tragen. Augenscheinlich können sich in dieser Zeit methanogene Mikroorganismen an die mit dem Rohglycerin in die Gärrohstoffe und während der Gärung daraus gebildeten Substrate adaptieren. Gewöhnungseffekte dieser Art sind bei der Methangärung vielfach bekannt.

Abbildung 4 zeigt die Entwicklung des kumulierten spezifischen Methanertrages der Grundmischung und die Verläufe der spezifischen Methanerträge mit verschiedenen Rohglycerin- bzw. der Rapskuchenzulagen. Ebenfalls dargestellt ist der Methangehalt im Biogas im Verlauf der Gärung.

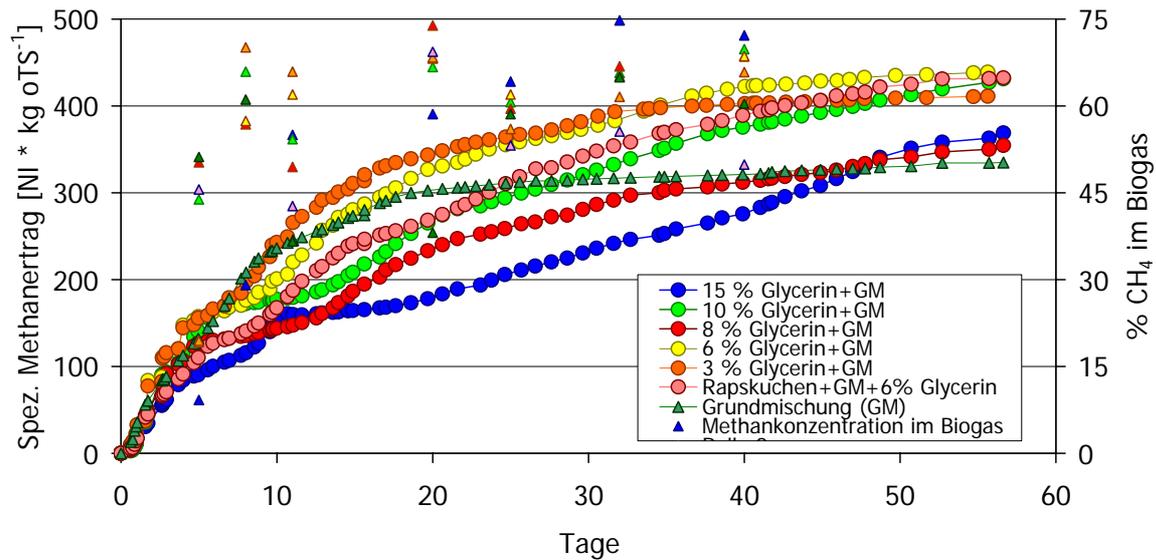


Abb. 4: Verlauf des kumulierten spezifischen Methanertrages und des pH-Wertes während der Vergärung einer Grundmischung aus 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle mit verschiedenen Rohglycerinzulagen und einer Rapskuchenzulage.

Wie Abbildung 4 zeigt, steigt im Verlauf der Gärung der Methangehalt des Biogases der Varianten nach einem degressiven Verlauf kontinuierlich an. Nach 20 Gärtagen wurde ein mittlerer Wert von ca. 60 Vol. % Methan im Biogas erreicht. Die Auswirkung der Rohglycerinzulagen auf den Verlauf der Entwicklung des spezifischen Methanertrages trat deutlich hervor. Mit Ausnahme der Varianten 15 % und 8 % Glycerinzulage zur Grundmischung zeigten alle anderen Varianten einen überproportionalen Anstieg des spezifischen Methanertrages aus den Gärgütern im Vergleich zur Grundmischung ohne Rohglycerinzulage. Im Verlauf der Gärung wurden nach 20, 30, 40 und 50 Gärtagen die in Tabelle 9 dargestellten absoluten und relativen Methanmengen bezogen auf die nach 50 Gärtagen gebildete gesamte Methanmenge gebildet.

Tab. 9: Spezifischer Methanertrag der Varianten im Verlauf der Gärung absolut und relativ

Variante	Spez. Methanertrag nach ... Gärtagen absolut und (relativ) [NI CH ₄ /kg oTS] [%]			
	20	30	40	50
Glycerin 100 %	112,05 (15)	513,24 (69)	681,35 (92)	742,45 (100)
Schweinegülle 100 %	128,98 (61)	173,64 (83)	182,78 (87)	210,10 (100)
Schweinegülle 94 % + Glycerin 6 %	199,67 (33)	504,88 (83)	578,61 (95)	608,83 (100)
Grundmischung (GM)	302,68 (92)	314,57 (96)	320,35 (98)	328,14 (100)
GM mit Glycerin 15 %	192,41(50)	258,53 (68)	314,46 (82)	381,51 (100)
GM mit Glycerin 10 %	274,45(60)	326,09 (79)	379,18 (92)	413,03 (100)
GM mit Glycerin 8 %	261,08 (73)	305,24 (85)	329,25 (92)	358,93 (100)
GM mit Glycerin 6 %	326,78 (74)	369,43 (85)	419,15 (97)	432,87 (100)
GM mit Glycerin 3 %	343,53 (84)	377,28 (92)	401,79 (98)	408,33 (100)
GM mit Glycerin 6 % + Rapskuchen 10 %	268,31 (64)	335,66 (81)	383,07 (92)	416,05 (100)

Grundmischung (GM) = 31 % Silomaissilage – 15 % Körnermais – 54 % Schweinegülle

Wie die absoluten und relativen spezifischen Methanmengen im jeweiligen Gärzeitraum zeigen, war die Methangärung bei Varianten über 8 % Rohglycerinzusatz zur Grundmischung verzögert.

Abbildung 5 zeigt die Entwicklung des kumulierten spezifischen Methanertrages aus reinem Schweineflüssigmist, reinem Rohglycerin sowie aus Schweineflüssigmist mit 6 Gew.% Rohglycerinzulage. Ebenfalls dargestellt ist die Entwicklung des Methangehaltes im Biogas im Verlauf der Gärung der drei Varianten.

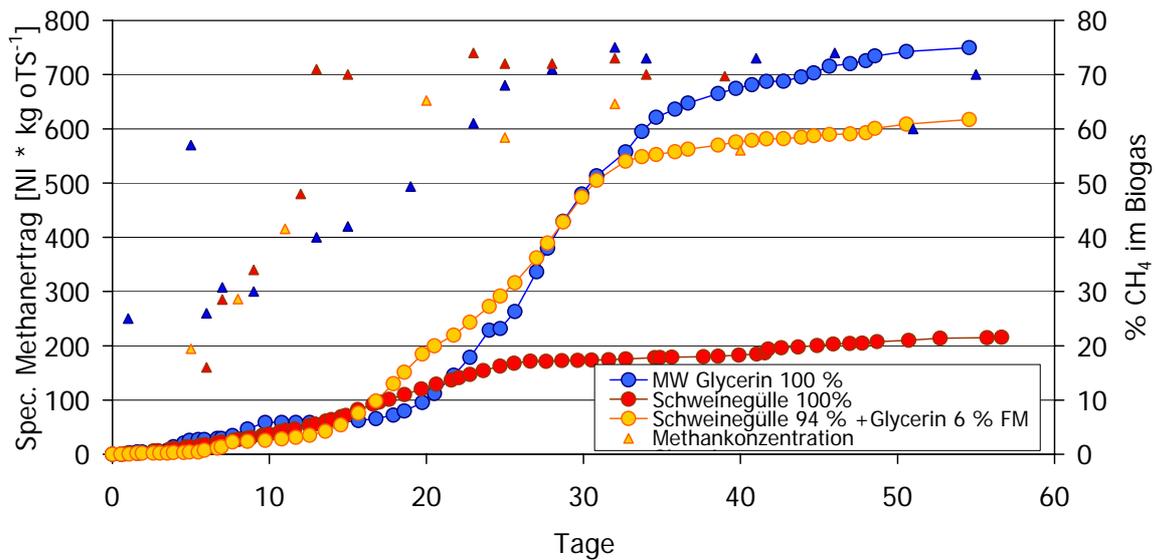


Abb. 5: Verlauf des kumulierten spezifischen Methanertrages und des Methangehaltes im Biogas während der Vergärung von reinem Schweineflüssigmist, reinem Rohglycerin und einer Mischung aus 6 % Gew.% Glycerin und 94 Gew.% Schweineflüssigmist.

Aus reinem Schweineflüssigmist wurden 216 NI Methan pro kg oTS erzeugt. Aus reinem Rohglycerin wurden 750 NI Methan pro kg oTS gebildet. Aus Schweineflüssigmist mit Rohglycerinzu­lage wurden 617 NI Methan pro kg oTS gebildet. Nach etwa 30 Gärtagen erreichte der Methangehalt im Biogas seinen maximalen Wert von durchschnittlich 68 %. An dieser Stelle soll noch einmal auf das hohe ertragssteigernde Potential von Rohglycerin als ertragssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Wirtschaftsdüngern und Energiepflanzen hingewiesen werden.

Zur näheren Bestimmung der Ursache der aufgetretenen Hemmungen während der Gärung wurden die Gehalte flüchtiger Fettsäuren: Essigsäure (HAC), Propionsäure (PRO), Butter­säure (i-BUT, n-BUT), und Valeriansäure (i-VAL, n-VAL) aus den Gärgütern bestimmt (Tab. 10). Die Analysen wurden am Ende der Gärung durchgeführt. Dazu wurden den Fermentern 5 ml Gärgut zur weiteren Verarbeitung für die gaschromatographischen Analyse den Gärgütern aus dem Fermenter entnommen.

Tabelle 10 zeigt die Gehalte der verschiedenen flüchtigen Fettsäuren der Gärgüter in mg/l am Ende der Gärung.

Tab. 10: Gehalte an Essigsäure (HAC), Propionsäure (PRO), i-Buttersäure (i-BUT), n-Buttersäure (n-BUT), i-Valeriansäure (i-VAL), n-Valeriansäure (n-VAL) und Essigsäure/Propionsäure-Verhältnis in den Gärgütern bei verschiedenen Glycerinzulagen am Ende der Gärung [mg/l].

Variante	HAC	PRO	i-BUT	n-BUT	i-VAL	n-VAL	HAC/PRO
GM + Glycerin 15%	446,13	141,49	21,99	4,06	34,58	2,63	3,15
GM + Glycerin 10%	104,03	12,60	2,53	1,62	6,29	1,38	8,26
GM + Glycerin 8%	45,03	2,15	0,00	0,24	0,60	1,16	20,94
GM + Glycerin 6%	29,42	4,77	0,00	0,00	1,30	0,00	6,17
GM + Glycerin 3%	28,81	0,87	0,00	0,00	0,00	0,63	33,25
GM ohne Glycerin 0%	29,96	0,52	0,00	0,28	0,19	0,71	58,08
GM + Glycerin 6% + Rapskuchen (10 %)	85,43	8,33	1,42	0,00	6,04	0,00	10,25
Glycerin 6% + 94% S.Gülle	45,23	5,28	0,00	0,00	2,44	0,00	8,57
Glycerin 6% + 94% S.Gülle	36,40	0,80	0,00	0,14	0,36	0,63	45,24

Am Ende der Gärung wurden in den Gärgütern Konzentrationen verschiedener flüchtiger Fettsäuren gefunden, die nicht auf eine Hemmung der Gärung durch niedrige Fettsäuren selbst schließen lassen. Es zeigt sich aber auch, dass bei Rohglycerinzusatzmengen von über 8 % zur Grundmischung die Gehalte der flüchtigen Fettsäuren in den Gärrückständen deutlich angestiegen sind. Zum Beispiel wurden in der Grundmischung ohne Rohglycerinzusatz 29,96 mg Essigsäure pro Liter Gärrückstand gefunden. Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure traten praktisch nicht bzw. nur in Spuren auf. Bei einem Rohglycerinanteil von 15 % in der Grundmischung stieg im Vergleich zur Grundmischung ohne Rohglycerinzusatz der Essigsäuregehalt um das 15 - fache. Der Propionsäuregehalt stieg um das 272 – fache. Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure treten normalerweise nicht oder nur in Spuren im Gärgut auf. Das vorliegende Spektrum der Konzentrationen niedriger Fettsäuren im Gärrückstand zeigt insgesamt, dass ab einer Rohglycerinzusatzmenge von mehr als 8 % zur Grundmischung aus 31 % Mais Ganzpflanzensilage, 15 % Körnermaissilage, 54 % Schweinegülle. Hemmungen der Gärung und damit einhergehenden Ertragsdepressionen zu erwarten sind.

Ab einer Rohglycerinzulage von 10 Gew. % zur Grundmischung stiegen die Gehalte an Essigsäure und Propionsäure in den Gärgütern deutlich an. Auch Buttersäure und Valeriansäure wurden gebildet. Das Auftreten von Propion- Butter- und Valeriansäure deutet auf eine Hemmung der Methangärung durch Methanol im Rohglycerin hin. Für die Theorie der Methanolhemmung spricht auch, dass die Essigsäure bei Rohglycerinzulagen über 10 % zwar deutlich ansteigt, Essigsäure aber dennoch deutlich unterhalb der Konzentration von 2000 ml (WEILAND 2001) liegt, ab der eine Hemmung der Methangärung durch Essigsäureakkumulation aus dem Glycerinabbau zu erwarten wäre. Zudem blieb der pH-Wert im Gärgut während der Gärung im optimalen Bereich von ca. 7,5 (Abb. 2) bzw. ca. 8,0 (Abb. 3) Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen können schon bei 3 % bis 6 % Rohglycerinzulage zur Grundmischung maximale Kofermentationswirkungen bei der Biogasfermentation aus Silomais, Körnermais und Schweinegülle erwartet werden.

5. Schlussfolgerung und Empfehlungen

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, eignet sich Rohglycerin als Nebenprodukt der Biodieselerzeugung sehr gut als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Schweineflüssigmist, Silomaissilage, Körnermais und Rapskuchen.

Ertragssteigerungen können vor allem dann erreicht werden, wenn Rohglycerin als Zusatzstoff zu eiweißreichen agrarischen Rohstoffen wie z.B. Schweineflüssigmist eingesetzt wird. Um Hemmungen der Methangärung zu vermeiden, sollte der Rohglycerinanteil an der Gärgutmischung nicht mehr als 6 Gew. % betragen. Als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomaissilage, Körnermais, Schweinegülle sind Rohglycerin-zulagen von 3 bis 6 Gew. % optimal.

Der Gärrückstand stellt einen hochwertigen Dünger mit hervorragenden Düngereigenschaften dar. Die guten Düngungseigenschaften ergeben sich aus der hohen pflanzenbaulichen Wirksamkeit des Stickstoffs und der guten Pflanzenverträglichkeit des Düngers. Durch den Rohglycerin-zusatz entsteht ein Volldünger mit ausgewogenen Nährstoffanteilen von Stickstoff, Phosphor und Kali. So wird ein nachhaltiger Düngerkreislauf erreicht.

Durch die Verwertung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird Kreislaufwirtschaft mit höchster ökologischer Effizienz verwirklicht.

Im Erlass des BM für Wirtschaft und Arbeit GZ: 551-352/48-IV/1/03 sind Gärrohstoffe festgelegt, die in landwirtschaftlichen Biogasanlagen zur Stromerzeugung ohne Preisabschlag eingesetzt werden können. Glycerin fällt in die Gruppe von Rohstoffen, die zu 25 %igen Preisabschlägen für die gesamte Stromerzeugung der Biogasanlage führen, auch wenn sie nur in geringen Mengen eingesetzt werden.

Bei der derzeit gültigen Rechtslage kann die Wirtschaftlichkeit der Stromerzeugung aus Rohstoffen der landwirtschaftlichen Urproduktion beim Einsatz der Rohglycerinphase als Zusatzstoff zur Biogaserzeugung nicht gesichert werden.

Es wird deshalb dringend empfohlen, im Erlass des BM für Wirtschaft und Arbeit GZ: 551-352/48-IV/1/03 Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung in die Gruppe von Stoffen aufzunehmen, für die der volle Strompreis ohne Preisabschlag gilt. Nur so kann eine wirtschaftliche Verwertung von Glycerin in landwirtschaftlichen Biogasanlagen mit höchsten ökologischen Nutzeffekten erreicht werden.