

ADIABATISCHE KALORIMETRIE  
UND ALTERNATIVE ENERGIEGEWINNUNG

Ingolf Lamprecht  
Institut für Biophysik der Freien Universität Berlin  
Bernd Schaarschmidt  
Centre International de Recherches Dermatologiques, Sophia  
Antipolis, Valbonne France

Abstract

Adiabatic investigations in a very broad sense on the microbial self-heating and ignition of organic material are discussed. Typical rates of heat production amount to several milliwatts per gram and maximum temperatures between 50 and 90 °C are obtained in such processes. Possible applications for energy production in larger scale are given by the composting of manure, straw, spruce-bark, household litter and sediments from sewage plants.

EINLEITUNG

Die adiabatische Kalorimetrie hat in der Biologie nie die allgemeine Aufmerksamkeit gefunden, die der isothermen oder isoperibolen Kalorimetrie zuteil geworden ist. Auch hat es neben den selbstgebauten und auf spezielle Anwendungszwecke hin orientierten Geräten keine Instrumente gegeben, die kommerziell angeboten worden wären wie die verschiedenen isothermen Batch- und Flow-Kalorimeter (s.z.B. Spink und Wadsö, 1975). Das mag zum einen daran liegen, daß adiabatische Anwendungen relativ selten und nur in wenigen Bereichen der Biologie von Bedeutung sind, zum anderen aber auch daran, daß sich thermodynamische Auswertungen bei konstanten Temperaturen wesentlich leichter durchführen lassen und für viele Organismen zumindest eine vorübergehende Temperaturkonstanz wesentlich ist.

In der vorliegenden Arbeit sollen einige Möglichkeiten der adiabatischen Kalorimetrie dargestellt und im Zusammenhang mit möglichen alternativen Energiequellen diskutiert wer-

den. Alle kalorimetrischen Verfahren, bei denen ein Temperaturprogramm von außen vorgegeben wird (DTA, DSC, DSM), müssen dabei unberücksichtigt bleiben. Ursache der Temperaturerhöhung sollen hier ausschließlich die biologische Wärmeproduktion und die auch in der Natur zu beobachtende gute thermische Isolierung des Systems gegen die Umwelt sein. Typische Beispiele für diese "kalorimetrische" Situation sind Haufen feuchten Heus, Ballen aus Wolle, Baumwolle, Stroh und Heu, Säcke mit Getreide oder Palmkernen, Silos für Korn oder Silage, größere Dunghaufen und Faultürme für Jauche und organisch belastete Abwässer.

Tabelle 1 Maximale Temperatur  $\Theta$ , maximale spezifische Wärmeproduktionsrate P und maximale zeitliche Temperaturänderung  $\dot{\Theta}$  bei verschiedenen mikrobiellen Selbsterhitzungsvorgängen

Material	$\Theta$	P	$\dot{\Theta}$	Autoren
	$^{\circ}\text{C}$	mW/g	$^{\circ}\text{C/h}$	
Heu	70	-	2,8	Glathe (1959)
	54-330 <sup>+</sup>	21,8	14,0	Rothbaum (1963)
	65 <sup>+</sup>	-	0,55	Gregory et al. (63)
	90	1,14	0,37	Hussain (1973)
Wolle	70 <sup>+</sup>	-	1,1	Walker (1957)
	73	6,2	-	Rothbaum (1961)
Palmkerne	75	2,6 <sup>o</sup>	-	Burgoyne (1951)

<sup>+</sup> im großtechnischen Maßstab durchgeführt  
<sup>o</sup> pro Gramm Fett

Selbsterhitzungsvorgänge sind in der Natur weit verbreitet und treten immer dann auf, wenn größere Mengen eines biologisch abbaubaren Materials auf engem Raum gelagert werden, ein bestimmter Bereich der relativen Feuchtigkeit eingehalten wird und eine gute thermische Isolierung des Systems Wärmeabfluß nach außen verhindert. Besonders intensiv sind diese Parameter am Heu untersucht worden (s.z.B. James et al., 1928; Miehe, 1930; Glathe, 1959; Gregory et al., 1963; Rothbaum, 1963; Hussain, 1973), da Heubrände jedes Jahr zu schweren Verlusten für die Landwirtschaft führen. Aus ähnlichen Gründen wurden auch die äußeren Bedingungen für Brände von Wollballen (s.z.B. Walker und Williamson, 1957; Rothbaum, 1961) und von Palmkernen in Transportsäcken aus Jute (s.z.B. Bowes, 1951; Burgoyne und Thomas, 1951; Burgoyne, 1951) analysiert. Immer ging es darum, durch geschickte Lagerung oder geeigneten Transport dafür zu sorgen, daß eine stärkere Erwärmung und damit die Gefahr einer Selbstentzündung vermieden wurden.

Es gibt aber auch Situationen, bei denen eine mikrobielle Erwärmung wünschenswert ist. Zu ihnen gehören die fermentative Veredelung von Tabak, die Kompostierung von Abfällen

und das Verrotten im Frühbeet, das zu erhöhten Temperaturen für die Pflanzen und zu schnellerem Wachstum führt. Tabelle 1 gibt für einige Prozesse die maximal erreichten Temperaturen und die spezifischen Wärmeproduktionsraten an.

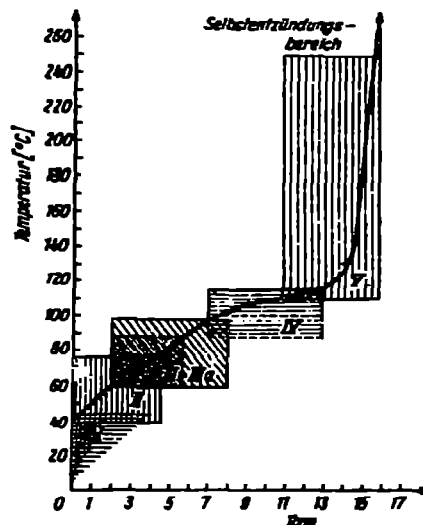


Abb. 1 Phasen der Selbsterhitzung von Heu. I: Einleitende biologische Phase; II: Phase der mesophilen und thermotoleranten Organismen; III: Phase der Thermophilen; IV: Phase exothermer Reaktionen; V: Pyrophore Phase (Hussain, 1973)

## INSTRUMENTIERUNG

Der Begriff der adiabatischen Kalorimetrie muß im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sehr weit gefaßt werden, da nahezu ideal adiabatische und quasi-adiabatische Apparaturen ebenso verwandt worden sind wie reine Temperaturmessungen an großen Haufen mit einer Abschätzung der Wärmeabgabe an die Umgebung. In den Tabellen 1 und 2 sind oft nur Temperaturerhöhungen pro Stunde zitiert, wenn die spezifische Wärme des Materials, der Wasserwert des Gerätes und die Verluste durch Wärmeleitung und Verdunstung von Wasser nicht bekannt waren.

Schon früh sind bei Selbsterhitzungsuntersuchungen Dewar-Gefäße angewandt worden, die sich in einem Wasser- oder Glycerinbad oder in einem Brutschrank befanden, deren Temperatur konstant gehalten oder der der Probe nachgeführt wurde (s. z. B. James et al., 1928; Miehe, 1930; Carlyle und Norman, 1941; Bowes, 1951; Glathe, 1959; Hussain, 1973). Bolouri und Lamprecht (1979) benutzten ein adiabatisches Zwillingskalorimeter, bei dem die mikrobielle Erwärmung im Probengefäß durch eine elektrische Aufheizung im Vergleichsgefäß kompensiert und ein adiabatischer Mantel der Proben temperatur angeglichen wur-

de. Dieses Gerät fand auch bei den vorliegenden Untersuchungen Verwendung.

In manchen Experimenten wurde die Wärmeproduktionsrate im Sinne einer dynamischen Kalorimetrie - allerdings bei steigenden Temperaturen - berechnet (Rothbaum, 1963) oder die Wärmeverluste gerade durch die Wärmeproduktion ausgeglichen (Rothbaum, 1961). Bei großtechnischen Verfahren (s.z.B. Pöpel, 1968, 1970; Rüprich, 1970) können Temperaturen nur noch punktuell gemessen und Wärmeverluste durch Verdampfen, Konvektion und Abstrahlung nur noch abgeschätzt werden. Pöpel (1970) geht bei seinen Überlegungen von der Annahme aus, daß beim mikrobiellen Abbau von Dung im wesentlichen Kohlenhydrate aerob metabolisiert werden, mißt den Sauerstoffverbrauch und berechnet die Wärmeproduktion.

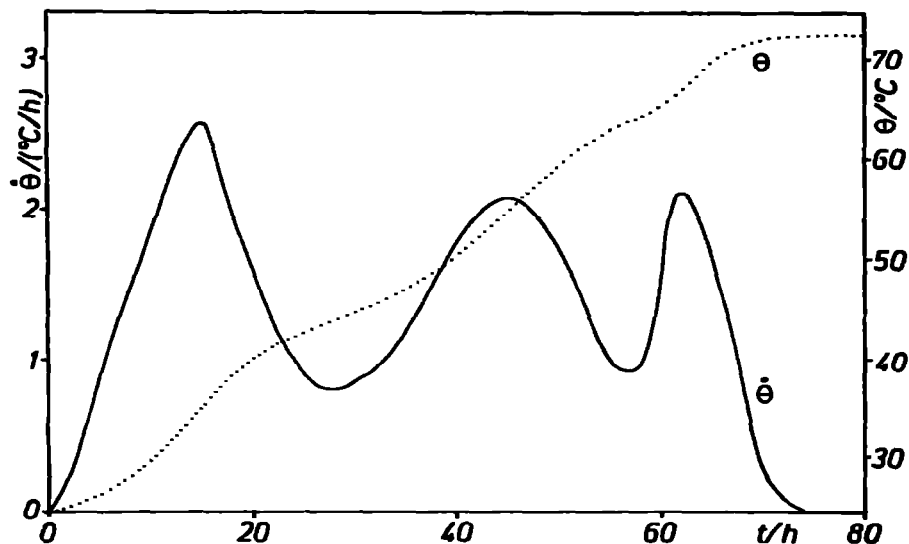


Abb.2 25 g frische zerkleinerte Küchenabfälle.  $\dot{\theta}$ : zeitliche Temperaturänderung, die der Wärmeproduktionsrate proportional ist;  $\theta$ : Temperaturverlauf.

## ERGEBNISSE

Bei allen Selbsterwärmungsprozessen beobachtet man im Verlauf der steigenden Temperaturen verschiedene Aktivitätsphasen, die auf unterschiedliche mikrobielle Populationen zurückzuführen sind (Abb.1 und 2). Unter bestimmten Bedingungen können sich diese Phasen so überlappen, daß ein monotoner Temperaturanstieg (Abb.4) mit anschließendem Abfall (Abb.3) re-

sultiert. Hussain (1973) hat die einzelnen Intervalle bei der Selbsterhitzung von Heu bis zur Entzündung analysiert und folgende Phasen definiert (Abb.1): Phase der einleitenden biologischen Prozesse (I), Phase der mesophilen und thermotoleranten Organismen (II), Phase der Thermophilen (III), Phase exothermer Reaktionen (IV) und pyrophore Phase (V). Die meisten biologischen Abbauprozesse führen nur bis in die Phase der

Tabelle 2 Beim mikrobiellen Abbau verschiedener biologischer Materialien auftretende maximale Temperatur  $\Theta$ , maximale spezifische Wärmeproduktionsrate P und maximale zeitliche Temperaturänderung  $\dot{\Theta}$

Material	$\Theta$ °C	P mW/g	$\dot{\Theta}$ °C/h	Autoren
Tierische Exkrememente, fest				
Rinderdung	80	5,0	4,3	Saiki et al. (1978)
Hühnerdung	69	7,8	-	Bolouri (1979)
Elefantendung	70	2,2	-	"
Schweinedung	71	3,4	-	"
Pferdedung	73	4,3	-	"
Tierische Exkrememente, flüssig				
Schweinegülle + Hühnerkot	44 <sup>+</sup>	3,3	-	Pöpel (1970)
Schweinegülle	53 <sup>+</sup>	-	0,73	Rüprich (1970)
Rindergülle	80	1,14	0,98	Saiki et al. (1978)
Kompostierung von				
Stroh	70	11,0	-	Carlyle (1941)
Müll	75	-	1,7	Glathe (1959)
Abwasserschlamm	51 <sup>+</sup>	3,2	-	Pöpel (1970)
Waldstreu	60 <sup>+</sup>	0,28	-	Svikovsky (1978)
Waldstreu	40	1,2	-	Lamprecht (unver- öffentl.)
Nestmaterial	80	5,0	-	"
Gras (frisch)	67	4,0	-	"
Hausabfälle	73	2,5	-	"
Fichtenrinde	45	7,8	-	Bagstam (1979)

<sup>+</sup> im großtechnischen Maßstab durchgeführt

thermophilen Organismen und damit zu Temperaturen zwischen 50 und 90 °C (s.Tab.1 und 2). Gerade dieser Bereich ist für die Kompostierung biologischen Materials und die Energiegewinnung besonders interessant, weil Energie bei hohen Temperaturen bereitgestellt wird und pathogene mesophile Mikroben abgetötet werden, also eine Pasteurisierung auftritt. Unter Kompostie-

zung sei hier der aerobe mikrobielle Abbau organischen Materials verstanden, der durch eine thermophile Phase verläuft (s.a. Saiki et al., 1978).

In einer früheren Arbeit haben wir unterschiedliche Dungsorten auf ihre maximalen Wärmeproduktionsraten und die Höchsttemperatur hin untersucht (Bolouri und Lamprecht, 1979). Tabelle 2 gibt diese Werte wieder, die zwischen 2,2 und 7,8 mW pro Gramm Frischgewicht schwanken. Alle Messungen wurden mit 25 g Dung ohne zusätzliche Belüftung durchgeführt. Die gefundenen Werte stimmen der Größe nach mit denen überein, die von anderen Autoren - oft im großtechnischen Maßstab - ermittelt worden sind.

Aus Untersuchungen von Saiki und Mitarbeitern (1978) an Mischungen aus Rinder- oder Schweinedung mit Sägemehl in einer 1 m<sup>3</sup>-Rotte lassen sich Wärmetönungen von 5,0 mW/g Substrat abschätzen, die im Winter etwas niedriger liegen (s.Abb.3) und bei flüssigem Dung auf 1,1 mW fallen. Auch in diesen Experimenten wurden Temperaturen um 80 °C erreicht.

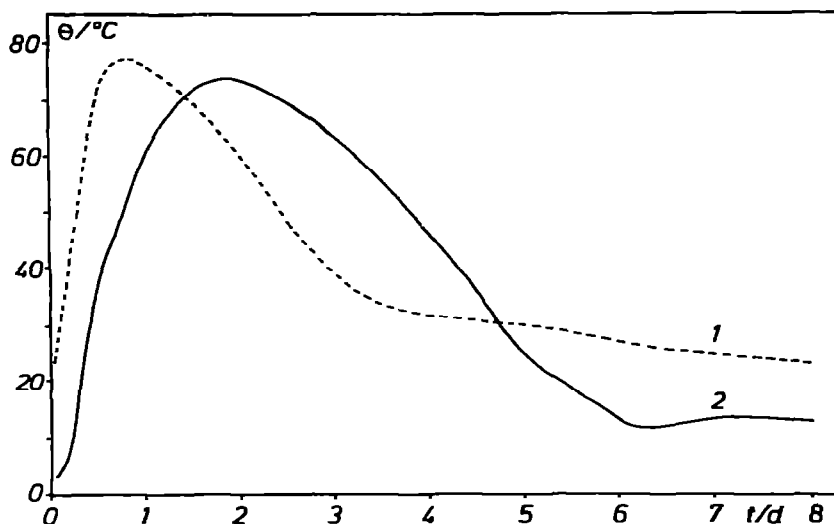


Abb. 3 Kompostierung einer Mischung aus 400 kg Rinderdung und 100 kg Sägemehl in einem belüfteten Holzbehälter von 1 m<sup>3</sup> Inhalt. 1: im September; 2: im Februar (nach Saiki et al., 1978)

Neben dem aeroben Abbau von Dung stellt die Verwertung von Hausabfällen und Stadtmüll ein wichtiges Problem dar. Abb.2 zeigt den Temperaturverlauf und die Wärmeproduktionsrate beider adiabatischen Kompostierung einer Mischung organischer Küchenabfälle. Deutlich sind hier die drei Aktivitätsphasen zu unterscheiden, die mesophilen, thermotoleranten und thermophilen Organismen zuzuschreiben sind. Sie wurden im einzelnen nicht weiter mikrobiologisch analysiert. Die Untersuchungen zeigten, daß Zusammensetzung, Alter und Struktur der Abfälle einen wesentlichen Einfluß auf die Wärmeentwicklung und die maximale Temperatur haben.

Auch Waldstreu aus Berliner Wäldern (überwiegend Nadelwald) weist eine mikrobielle Erwärmung auf, die allerdings relativ langsam verläuft und nur zu Temperaturen um 40 °C führt (Abb.4). Verwendet man dagegen Material aus einem benachbarten Ameisenhaufen, das etwa dieselbe Zusammensetzung wie Waldstreu hat, so nehmen die Wärmeproduktionsraten wesentlich zu, und die Maximaltemperatur steigt auf Werte um 80 °C. Dieses Verhalten ist mit Sicherheit auf die vorhergehende Aktivität der Ameisen zurückzuführen, die für eine starke mikrobielle Besiedlung des Materials sorgt. Auch deckt sich der Befund mit Beobachtungen bei der Brushwood-Methode, bei der höchste Wärmeausbeuten erzielt werden, wenn das Substrat möglichst unterschiedlichen Ursprungs ist (Svikovsky, 1978).

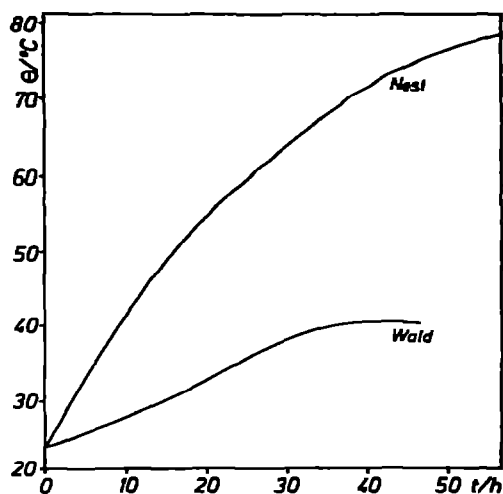


Abb.4 Selbsterhitzung von Material aus einem Ameisennest (*Formica polyctena*; "Nest") und vom umgebenden Waldboden (Nadelwald; "Wald")

Neben Dung, Haus- und Gartenabfällen, Stadtmüll und Abwasserschlamm gibt es zahlreiche andere Stoffe, die in großen Mengen anfallen und zu einer mikrobiellen Energiegewinnung herangezogen werden können. 1941 untersuchten Carlyle und Norman die adiabatische Kompostierung von Stroh und fanden nach wenigen Stunden schon Temperaturen um 70 °C mit Wärmeproduktionsraten um 11 mW pro Gramm Trockengewicht im mesophilen, und um 6 mW/g im thermophilen Bereich. Bagstam (1979) ermittelte Raten von 7,8 mW/g und Temperaturen um 45 °C bei der Rottung von Fichtenrinde.

## DISKUSSION

Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werte der Wärme-  
produktion erscheinen gering, doch sollte man sie vor dem Hin-  
tergrund der jährlich zu bewältigenden Dung- oder Abfallmenge  
sehen. So stehen in der Bundesrepublik pro Jahr rund 200 Milli-  
onen Tonnen tierischer Abfälle zur Kompostierung zur Verfügung,  
die einer Gesamtleistung von 3000 bis 4000 MW entsprächen. Na-  
türlich gewinnt man mit einem solchen Verfahren nur etwa ein  
Zehntel der Energie, die durch vollständige Verbrennung des Ma-  
terials zu erreichen wäre, doch bleiben bei diesem Vorgehen die  
tierischen Exkremente als vollwertiger Dünger und weitgehend  
keimfrei erhalten.

Die direkte Wärmegewinnung aus der Kompostierung von  
Dung wird heute noch relativ selten durchgeführt (s.z.B. Kes-  
sel, 1979), doch kann man gelegentlich in der Presse oder in  
populärwissenschaftlichen Zeitschriften darüber lesen. Häufi-  
ger verwendet und daher auch häufiger zitiert wird die Fer-  
mentierung von Dung zu Methan, das als ideales Heizgas Ver-  
wendung finden kann. Pro Gramm abgebautem Kohlenstoff werden  
1,3 Liter Methan mit einem Energiegehalt von 46 kJ gewonnen.  
Bei dieser Prozeßführung wird die Energie nicht als Bildungs-  
wärme, sondern in Form von energiereichen Endprodukten zur  
Verfügung gestellt.

Exkremente sind reich an *Escherichia coli*-Zellen, einem  
typischen Darmbewohner, der beim Abbau von 1 g Kohlenstoff ei-  
ne Wärme von 52,7 kJ freisetzt, ein Wert, der etwa der über  
die Methanproduktion zu gewinnenden Energie entspricht. Ver-  
schiedene Autoren haben darauf hingewiesen (s.z.B. James et al.,  
1928; Carlyle und Norman, 1941; Pöpel, 1968, 1970), daß die  
Kompostierungswärme überwiegend aus der aeroben Dissimilation  
von Kohlenhydraten stammt und daß der größte Teil der Gewichts-  
abnahme auf den Abbau dieser Stoffklasse zurückzuführen ist.  
Aus chemischen Untersuchungen weiß man, daß die Oxydation von  
1 g Kohlenstoff zu Kohlendioxid 32,9 kJ und von 1 g Wasserstoff  
zu Wasser 142,9 kJ liefert. Unter der Voraussetzung also, daß  
überwiegend Kohlenhydrate abgebaut werden, errechnet sich ei-  
ne Wärmetönung von 57 kJ pro Gramm Kohlenstoff.

Bei der aeroben Kompostierung von Hausmüll bestimmte  
Pöpel (1968) Wärmemengen zwischen 34 und 42 kJ/g Kohlenstoff,  
während bei der aeroben Reinigung einer hochkonzentrierten  
Mischung aus Schweinegülle und Hühnerkot 2,3 bis 3,3 kW/m<sup>3</sup>  
Substrat gemessen wurden (Pöpel, 1970). Nur ein geringer An-  
teil der Energie wurde zum Erwärmen der Gülle benötigt, wäh-  
rend der überwiegende Teil beim Ausgleich von Strahlungsver-  
lusten und Verdampfungswärmen verbraucht wurde. Nimmt man ein  
durchschnittliches Volumen von 60 m<sup>3</sup> pro Faulturn an, so sieht  
man, daß bei günstiger Prozeßführung und geeigneter Isolierung  
Leistungen von 100 bis 200 kW entnommen werden könnten.



Bei der von Jeane Paine entwickelten "Brushwood Methode" wird Waldunterholz gehäckselt, stark angefeuchtet und lagenweise zu Meilern von 50 Tonnen und mehr aufgeschichtet (Svikovsky, 1978). Zwischen den einzelnen Lagen werden Polyäthylen-Rohre verlegt, durch die kaltes Wasser strömt und mittels mikrobieller Abwärme aufgeheizt wird. Solche Haufen können viele Monate bis zu Jahren bei rund 60 °C arbeiten und heißes Brauchwasser liefern. In einem Meiler von 50 Tonnen waren über 6 Monate hinweg Leistungen von 14 kW zu erhalten, die zum Heizen von Wohn- oder Gewächshäusern Verwendung fanden.

Die angeführten, im weitesten Sinne adiabatischen Untersuchungen sind keineswegs vollständig, sondern sollen nur dazu anregen, einerseits mit kalorimetrischen Methoden mikrobielle Energieumsetzungen in Abfallprodukten zu ermitteln, andererseits sich zu überlegen, wo bislang ungenutzte alternative Energiequellen vorhanden sind. Sicher wird es im einzelnen schwierig sein, im kleinen Maßstab durchgeführte kalorimetrische Messungen auf großtechnische Dimensionen zu übertragen, doch können die gewonnenen Ergebnisse richtungsweisend sein.

#### LITERATUR

- G.Bagstam: Population changes in microorganisms during composting of spruce-bark. II. Mesophilic and thermophilic microorganisms during controlled composting. *Europ.J.Appl.MicrobiolBiotechnol.* 6 (1979) 279-288
- H.Bolouri, I.Lamprecht: Energie aus tierischen Exkrementen. *Proceedings des Rapperswiler TA-Symposiums (E.Marti, G.Wiedemann, Hrgb.)*, Birkhäuser-Verlag, Basel 1979
- P.C.Bowes: Spontaneous heating and ignition in stored palm kernels. V. A study of the self-heating of the palm kernels and the jute bags in the presence of moisture *J.Sci.Food Agric.* 2 (1951) 79-91
- J.H.Burgoyne, A.Thomas: Spontaneous heating and ignition in stored palm kernels. II. Reactions between palm-kernel bag fat and gaseous oxygen *J.Sci.Food Agric.* 2 (1951) 8-20
- J.H.Burgoyne: Spontaneous heating and ignition in stored palm kernels. VI. Summary and conclusions. *J.Sci.Food Agric.* 2 (1951) 157-160
- R.E.Carlyle, G.Norman: Microbial thermogenesis in the decomposition of plant materials. Part II. Factors involved *J.Bact.* 41 (1941) 699-724
- D.Coenen-Staß, B.Schaarschmidt, I.Lamprecht: Temperature distribution and calorimetric determination of the heat production in the nest of the wood ant, *Formica polyctena* Ecology, im Druck

- H.Glathe: Die Selbsterhitzungsvorgänge in der Natur  
Zblt.Bakteriol. II.Abt. 113 (1959) 18-31
- A.H.Gregory, M.E.Lacey, G.N.Festenstein, F.A.Skinner: Micro-  
bial and biochemical changes during the moulding of  
hay  
J.gen.Microbiol. 33 (1963) 147-174
- H.M.Hussain: Ökologische Untersuchungen über die Bedeutung  
thermophiler Mikroorganismen für die Selbsterhitzung  
von Heu  
Z.allg.Mikrobiol. 13 (1973) 323-334
- L.H.James, L.F.Rettger, Ch.Thom: Microbial thermogenesis. II.  
Heat production in moist organic materials with special  
reference to the part played by microorganisms  
J.Bact. 15 (1928) 117-141
- H.W.Kessel: Hausheizung aus der Gülle  
DLG-Mitteilungen 7 (1979) 422-423
- H.Miehe: Die Wärmebildung von Reinkulturen im Hinblick auf die  
Ätiologie der Selbsterhitzung pflanzlicher Stoffe  
Arch.Mikrobiol. 1 (1930) 78-117
- F.Pöpel: Grundsätzliche Betrachtungen zur<sup>2</sup> geordneten Ablagerung  
und ihre Probleme. In: Geordnete Ablagerung von Haus-  
müll und Industrieabfällen in Theorie und Praxis  
Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft,  
Bd.41 (1968) 5-25
- F.Pöpel: Selbsterwärmung bei der aeroben Reinigung hochkonzentrierter  
Substrate mit Hilfe von Umwälzbelüftern  
Landtechn.Forschg. 18 (1970) Heft 5
- F.Pöpel: Aufbau, Wirkungsweise und Förderleistung von Umwälz-  
belüftern  
Landtechn.Forschg. 18 (1970) Heft 5
- H.P.Rothbaum: Heat output of thermophiles occurring on wool  
J.Bact. 81 (1961) 165-171
- H.P.Rothbaum: Spontaneous combustion of hay  
J.appl.Chem. 13 (1963) 291-302
- W.Rüprich: Einsatz des Umwälzbelüfters für die Flüssigmist-  
Aufbereitung  
Landtechn.Forschg. 18 (1970) Heft 5
- T.Saiki et al.: Changes in microbial flora, including thermo-  
philes, during composting of animal manure. In: Bioche-  
mistry of Thermophily (S.M.Friedman, Hrgb.) Academic  
Press, New York 1978, 103-115
- C.Spink, I.Wadsö: Calorimetry as an analytical tool in bioche-  
mistry and biology. In: Methods in Biochemical Analysis,  
(D.Glick, Hrgb.) Bd.23, Wiley-Interscience, N.Y.1975
- E.Svikovsky: The use of microbial thermal energy. In: Bio-Ener-  
gie. Duttweiler, Rüschnikon 1978, 127+145
- I.K.Walker, H.M.Williamson: The spontaneous ignition of wool.  
J.appl.Chem. 7 (1957) 468-480