



Schlussbericht zum Forschungsvorhaben

Breitenwirksame, wirtschaftliche Biogasgewinnung aus hoch lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen

Gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Teilthema:	Verfahrenstechnisch Entwicklung zur effizienten Erschließung und Nutzung von holz- und halmgutartigen Reststoffen durch mechanisch-enzymatischen Aufschluss in Kombination mit einer Hydrolysestufe
Förderkennzeichen:	03KB050A
Berichtszeitraum:	01.01.2011 – 31.12.2012
Antragsteller:	Lehmann Maschinenbau GmbH, Jocketa
Zuwendungsempfänger:	Fraunhofer Gesellschaft München e.V.
Ausführende Stelle:	Fraunhofer - Institut für Keramische Technologien und Systeme, Dresden

Dresden, 31.08.2013

GEFÖRDERT DURCH:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit



NATIONALE
KLIMASCHUTZ
INITIATIVE

Inhalt

1	Aufgabenstellung	3
2	Voraussetzungen zur Projektdurchführung	4
3	Planung und Ablauf des Gesamtvorhabens	5
4	Stand Wissenschaft und Technik zur Projektbeginn	7
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	14
6	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	15
	6.1 Methoden und Grundlagen zur analytischen Bewertung	15
	6.1.1 Standardanalytik	15
	6.1.2 Messmethoden zur Bestimmung der Enzymaktivität	16
	6.1.3 Messmethoden zur Bewertung des granulometrischen Zustandes und des Fließverhaltens	16
	6.1.3.1 Bewertung des granulometrischen Zustandes	16
	6.1.3.2 Validierung zur messtechnischen Bewertung des Fließverhaltens hoch konzentrierter, faseriger Suspensionen	18
	6.1.4 Futtermittelanalyse	21
	6.1.5 Hydrolyseversuche	22
	6.1.6 Fermentationsversuche	23
	6.1.6.1 Fermentationsversuche im Batch-Betrieb	23
	6.1.6.2 Kontinuierlich betriebene Fermentationsversuche im Labor- und Pilotmaßstab	26
	6.2 Stoffstromcharakterisierung der einzusetzenden lignozellulosehaltigen Substrate und Festlegung einzusetzender Prozesshilfsstoffe (Arbeitspaket 1)	28
	6.2.1 Auswahl von geeigneten Rohstoffen in Abhängigkeit von Vorkommen und stofflichen Eigenschaften	28
	6.2.1.1 Potenzialabschätzung	28
	6.2.1.2 Bewertung der Stofflichen Zusammensetzung ausgewählter biogener Reststoffe	29
	6.2.1.3 Bestimmung des Biogas- und Methanertrages ausgewählter Reststoffe	33
	6.2.2 Test und Auswahl der einzusetzenden Enzyme	35
	6.2.2.1 Bestimmung der enzymatischen Aktivität der Endo- und Exocellulase der eingesetzten Enzympräparate – Grundlegende Untersuchungen	35
	6.2.2.2 Bestimmung von pH-Wert und Temperaturverhalten der Cellulasen und Hemicellulasen	38
	6.2.2.3 Untersuchung der Enzymaktivität auf Stroh und methodische Optimierung der Analytik (Matrixeinfluss)	42
	6.2.2.4 Untersuchung der Enzymaktivität auf Landschaftspflegematerial	52
	6.2.2.5 Untersuchung des inhibitorischen Potenzials von Gärrest-Rezirkulat auf die Enzymaktivität	54
	6.3 Festlegung der Verfahrensführung zur Substratvorbehandlung (Arbeitspaket 2)	60

6.3.1	Ermittlung von Verfahrensparametern (Durchführung von labortechnischen Versuchen)	60
6.3.2	Ableitung eines Verfahrenskonzeptes zur Übertragung in den Pilotmaßstab	63
6.3.3	Erstellung eines Lastenheftes	65
6.4	Fermentationsversuche im Pilotmaßstab, Verfahrensanpassung und –optimierung (Arbeitspaket 5)	66
6.4.1	Basisversuche ohne weitergehende Substratvorbehandlung	66
6.4.2	Versuchsdurchführung mit weitergehender Substratvorbehandlung	68
6.4.3	Ergebnisvergleich und Bewertung des Gesamtprozesses	70
6.5	Vorbereitung Maßstabsübertragung in den großtechnischen Praxisbetrieb (Arbeitspaket 6)	77
6.5.1	Erstellung technischer Unterlagen zur Übertragung in den großtechnischen Anlagenbetrieb	77
6.5.2	Wirtschaftlichkeit	80
6.5.3	Ökobilanz	86
7	Zahlenmäßiger Nachweis	90
8	Notwendigkeit der geleisteten Arbeit	90
9	Fortschritte bei anderen Einrichtungen	91
10	Beiträge des Vorhabens zur Verbesserung der Umweltbedingungen	96
11	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen, Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen	98
	Literaturverzeichnis	100
	Tabellenverzeichnis	105
	Abbildungsverzeichnis	106
	Anlage Erfolgskontrollbericht	Fehler! Textmarke nicht definiert.

1 Aufgabenstellung

Der effiziente Ausbau von Biomassenutzungspfaden zur regenerativen Energieerzeugung erfordert verstärkt Optionen, die neben Nachhaltigkeit und Vermeidung von Nutzungskonkurrenzen eine hohe Treibhausgas-Minderung erreichen. Unter diesem Aspekt sind sowohl die bisherig praktizierte thermische Verwertung als auch die Kompostierung von lignozellulosehaltigen Substraten wie z.B. Stroh oder Landschaftspflegematerial zwingend zu überdenken. Neben betriebstechnischen Problemen (Verschlackung der Brennkessel) verursachen die bei der Verbrennung anfallenden hohen Feinstaub- und Ascheemissionen einen hohen technischen Aufwand und entsprechende Kosten. Andererseits ist eine Kompostierung immer mit CO₂-Emissionen verbunden, ohne dass bei deren Entstehung eine nutzbare Energie generiert werden kann.

Vor diesem Hintergrund leitete sich das Hauptthema der hier vorgestellten Projektarbeiten ab. Die Umwandlung lignozellulosehaltiger biogener Reststoffe in Biogas mit anschließender Erzeugung von Strom und Wärme sowie landwirtschaftlicher Verwertung des entstehenden Gärrestes stellt eine kostengünstige, technisch weniger aufwändige und vor allem die Umwelt und das Klima schonende Alternative dar. In der Praxis scheiterte dieser Ansatz bisher an den technischen Schwierigkeiten bei der Fermentation infolge des hohen Anteils an Lignozellulose und deren Persistenz. So behinderten Probleme beim Pumpen und Rühren insbesondere die geringe Gasausbeute bisher eine breitenwirksame Nutzung derartiger Rohstoffe.

Durch Einsatz einer speziellen Substratvorbehandlung war dem Kooperationspartner Fraunhofer IKTS 2009 der prinzipielle Nachweis gelungen, lignozellulosehaltige biogene Reststoffe am Beispiel von Weizenstroh im Nassvergärungsverfahren zu Biogas zu konvertieren (FRIEDRICH et al. 2010). Im Rahmen des hier dargestellten Projektes sollte ein praxisreifes Konzept für die komplette technologische Prozessführung zur effizienten Vergärung von lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen erarbeitet werden. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die gezielte Substratvorbehandlung gerichtet, welche der Schlüssel zur schnellen und weitgehenden Konversion dieser lignozellulosehaltigen Rohstoffquelle ist.

Der Focus des Projektes lag in der Entwicklung einer innovativen Verfahrenskombination aus mechanischer Zerkleinerung und enzymatischer Katalyse als Voraussetzung für eine energieeffiziente und technisch praktikable Substratvorbehandlung zur Biogaserzeugung von lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen. Nach oder während der Vorzerkleinerung sorgt ein gezielter Einsatz von milieuspezifischen Hilfsstoffen und Fremdenzymen für die Spaltung von Zellulose und Hemizellulose in Monosaccharide. Neben der Erreichung der prinzipiellen Möglichkeit, lignozellulosehaltige biogene Reststoffe im großen Maßstab in Biogas zu konvertieren, sind die Erhöhung der Methanausbeute und der Raumumsatzleistung wesentliche Zielparamester des Projektes.

Im Rahmen des Projektes sollte die erforderliche Verfahrensführung und die dazugehörige Technik zur Substratvorbehandlung im Pilotmaßstab entwickelt und getestet werden. Die Bewertung der Biogasausbeute erfolgte unter Einbeziehung einer Pilot-Biogasanlage (Arbeitsvolumen 10m³) im Applikationszentrum Bioenergie in Pöhl. Durch eine zielgerichtete Zusammenführung des bei den Projektpartnern

Fraunhofer IKTS und LEHMANN Maschinenbau GmbH jeweils vorhandenen Know-hows waren die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Umsetzung der Projektidee gegeben. Für die gezielte Auswahl von Enzymen wurden die Fachkenntnisse der Fachkollegen im Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik der TU Dresden in die Projektarbeiten eingebunden werden.

2 Voraussetzungen zur Projektdurchführung

Das Fraunhofer IKTS mit seiner Abteilung Umwelttechnik und Bioenergie ist seit vielen Jahren auf dem Gebiet der Umweltverfahrenstechnik tätig. Ausgehend von den Kenntnissen auf den Arbeitsfeldern Biogaserzeugung, Abwasser- und Klärschlammbehandlung einschließlich -charakterisierung, Minimierung von Klärschlamm durch aerobe/anaerobe Prozesse, Optimierung von Flockungs- und Entwässerungsprozessen, Wertstoffrückgewinnung, Behandlung biogener Substrate und Ultraschallanwendungen waren die notwendigen Voraussetzungen zur Projektbearbeitung gegeben.

Ein Großteil der zur Projektbearbeitung erforderlichen technischen Ausrüstungen wie

- Analysengeräte zur Bestimmung von analytischen chemisch/physikalischen Grundparametern wie TR, oTR, CSB u.v.m.,
- Erfassung von Partikelgrößenverteilungen in definierten Messbereichen,
- HPLC Technik zur Bestimmung der Organischen Säuren
- Gaschromatograph zur Bestimmung von Gaskomponenten

standen zu Projektbeginn im IKTS zur Verfügung und konnten im Rahmen der Projektbearbeitung genutzt werden.

Ausgehend von den im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen zur Wirkung der Enzyme auf mechanisch vorbehandelte lignozellulosehaltige Substrate in Form von Stroh und Landschaftspflegematerial erfolgte die Überprüfung der Ergebnisse im Pilot-Maßstab. Die technische Gestaltung der erforderlichen Reaktortechnik basiert auf den Erkenntnissen der Laborversuche und wurde durch die Firma LEHMANN Maschinenbau GmbH im Pilot-Maßstab umgesetzt. Die entsprechenden Projektgelder hatte der Verbundpartner dazu eingestellt.

3 Planung und Ablauf des Gesamtvorhabens

Für die Erreichung der formulierten Projektziele wurden die notwendigen Arbeitsinhalte in 7 Arbeitspakete mit jeweils zwei bis drei Unterpunkten eingeordnet. Das geplante Zeitmanagement und die Aufgabenverteilung der einzelnen Arbeitspaketeile sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Der Arbeitsplan wurde in zwei Jahresscheiben eingeteilt. Im ersten Jahr wurden bezüglich der Verfahrensentwicklung sämtliche Grundlagen und Festlegungen im Labormaßstab, unterstützt von Versuchsdurchführungen im Pilotmaßstab, ermittelt. Etwas zeitversetzt, aber zum Teil parallel wurden die für den eigentlichen Pilotbetrieb notwendigen neuartigen Aggregate geplant, angefertigt und am Ende des ersten Jahres in Betrieb genommen. Im zweiten Jahr fanden die Anpassung und der eigentliche Nachweis der Funktionstüchtigkeit des im ersten Jahr konzipierten Verfahrens im Pilotmaßstab auf dem Gelände des Applikationszentrums Bioenergie in Pöhl statt.

Zu Beginn der Arbeiten (AP 1) wurden sowohl zu möglichen Enzympräparaten als auch zu in Frage kommenden Rohstoffen umfangreiche Recherchen durchgeführt. In deren Ergebnis wurden zum einen etwa 3 Substratarten mit potenziell hohem Aufkommen in Deutschland und zum anderen etwa 7 Enzympräparate vorausgewählt. Diese Auswahl wurde einer systematischen und intensiven Analyse bezüglich Stoffeigenschaften und Energiepotenzial (Substrate) sowie bezüglich Wirksamkeit und Widerstandsfähigkeit (Enzyme) unterzogen.

Eine engere Auswahl an Substraten und Enzymen wurde anschließend im Arbeitspaket 2 für die Ermittlung der Verfahrensparameter der innovativen Substratvorbehandlungsstufe genutzt. Dabei wurden durch systematische Zerkleinerungs-, Enzym- und Hydrolyseversuche alle relevanten Einflussparameter unabhängig voneinander derart variiert, dass eine Ableitung des Optimums ermöglicht wurde. Primäre Zielgrößen für Enzym- und Hydrolyseversuche waren die maximale Ausbeute an reduzierenden Zuckern resp. Glukose (verwertbare Monomere der Kohlenhydrate) sowie an gelösten oxidierbaren Substraten (CSB). Die Ermittlung der resultierenden Gasausbeuten als Sekundäreffekt in Gärversuchen des Fermentationslabors des IKTS diente ebenfalls dem Nachweis der Leistungsfähigkeit der jeweiligen Verfahrensführung. Ein besonderes Augenmerk wurde auch auf der simultanen Extrusion und Zerkleinerung gelegt, welche mittels Pilotextrudern erfolgte. Die exakte Erfassung der Partikelgrößenverteilung von heterogenen Stoffgemischen als eine wichtige Bewertungsgrundlage gehört zur Kernkompetenz des IKTS. Im Ergebnis des Arbeitspaketes 2 entstehen ein Verfahrenskonzept sowie ein Leistungsheft für den Antragsteller LEHMANN.

Auf Basis des Leistungsheftes entwickelte die Fa. LEHMANN im Arbeitspaket 3 die nötigen Anlagenkomponenten im Pilotmaßstab auf Grundlage bestehender Aggregate. Nach Konstruktion, Fertigung wurde die Vorbehandlungsstufe in den technischen Bestand der Biogas-Pilotanlage in Pöhl eingebunden und im Arbeitspaket 4 in Betrieb genommen.

Arbeitspaketes 3 notwendigen Informationen wurden bis Ende Juni erbracht (Meilenstein 1).

Die Versuchsphase im Pilotmaßstab (Arbeitspaket 5) unterteilte sich in mehrere Abschnitte, wobei je drei hydraulischen Verweilzeiten angestrebt wurden. Die Startphase (nach Probetrieb und Einfahren) diente der Ermittlung des Referenzzustandes ohne die entwickelte Substratvorbehandlung. Die zwei nachfolgenden Phasen beinhalteten zwei Versuchsvarianten mit Substratvorbehandlung, wobei die letzte Phase als Optimalvariante mit eventuellen Veränderungen aus den Erfahrungen der zweiten Phase gefahren wurde. Ergänzende Laborversuche wurden für die Ermittlung des Optimums im Pilotmaßstab durchgeführt. Für den technischen Betrieb der gesamten Anlage war die Fa. LEHMANN verantwortlich, während das IKTS die Versuchsplanung, Beprobung, Analytik und die Bilanzierung und übernahm.

Die resultierenden Erkenntnisse wurden im Arbeitspaket 6 in Form einer Anleitung für die großtechnische Herstellung der Vorbehandlungskomponenten sowie in eine Verfahrenstechnische Dokumentation zusammengefasst.

4 Stand Wissenschaft und Technik zur Projektbeginn

Das Interesse an einer stofflichen oder energetischen Verwertung von lignozellulosehaltigen Substraten wie z.B. Getreidestroh ist groß. Zahlreichen Untersuchungen sowie Ergebnissen zur Vorbehandlung und Umwandlung stehen jedoch nur wenige Aussagen zur Wirtschaftlichkeit gegenüber (ALVIRA et al. 2010). Neben der Erzeugung von Biogas stellt vor allem die Herstellung von Bioethanol aus Lignozellulose einen wichtigen Untersuchungsschwerpunkt aktueller Forschungsarbeiten dar. Bezüglich einer optimalen Substratvorbehandlung stellen beide Nutzungspfade die gleichen Anforderungen, da eine Maximierung der Freisetzungsrates von monomeren Grundbausteinen aus dem Ausgangssubstrat die Voraussetzung der mikrobiologischen Umsetzung ist.

Enzympräparate

Kommerziell erhältliche Enzyme und Enzymgemische, welche in erster Linie β -Glucanasen (Endo- und Exo-Cellulasen) und Hemicellulasen (Xylanasen) enthalten, sind in der Lage den Abbau von Zellulose und Hemizellulose zu beschleunigen (GERHARDT 2007). Die genannten Enzyme werden vorwiegend von holzerstörenden Pilzen synthetisiert. Auch gentechnisch modifizierte Mikroorganismen wurden zur Produktion der Enzyme im großen Maßstab entwickelt.

Die in der Praxis und im Labor erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Effektivität einer reinen Enzymanwendung zur Verbesserung von Zuckerausbeute (Bioethanol) oder Biogasausbeute sind sehr unterschiedlich. Produkte wie Novozym 188® oder MethaPlus® versprechen dabei eine bis zu 30 % höhere Biogasausbeute. Die Hersteller publizieren jedoch für die unterschiedlichen Substrate verschiedene Versuchsergebnisse. HÖLKER (2009) gibt für die Auswertung von 68 Praxisanlagen eine mittlere Steigerung der Gasausbeute von 14% durch den Einsatz von Enzymen bei einer Verweilzeit von 50 bis 110 Tagen an.

KAISER (2004) führte mit einem Enzympräparat Laborvergleichsuntersuchungen zur Biogaserzeugung aus Maissilage durch. Durch Zugabe des Enzympräparates wurde eine Steigerung der spezifischen Biogasausbeute um 15 % erzielt.

BRULE et al. (2007) konnten durch Zugabe von Enzymen bei der Vergärung von Maisstroh nur eine Ertragssteigerung um circa 5 % nachweisen. Ein weiterer Test mit Enzymen für Roggensilage ergab ebenfalls keine signifikante Ertragssteigerung (BRULE et al. 2008). WEIß und BRÜCKNER (2008) zeigten, dass bei Einsatz vorzerkleinerter Maissilage durch zusätzliche Enzymzugabe eine weitere Steigerung der spezifischen Methanausbeute um 4 % gemessen wurde. Dagegen wurde bei zerkleinerter Grassilage und Enzym keine Steigerung der Gasausbeute erzielt.

Untersuchungen des IKTS in Kooperation mit dem Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik der TU Dresden zeigten für den Einsatz verschiedener Enzympräparate für Maissilage bisher nur sehr geringe Effekte bezüglich des Gasertrages (SCHWARZ et al. 2009). Jedoch konnte nachgewiesen werden, dass die Wirksamkeit von Enzympräparaten stark von den Milieubedingungen während der Hydrolysephase abhängig ist. So wurden maximale Zuckerfreisetzungsraten bei pH-Werten von 4-5 und Temperaturen von 45°C erreicht. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass die Aktivität der zugegebenen Enzyme unter dem Einfluss der Methanphase (pH>7) deutlich sank, während sie unter den Bedingungen der sauren Hydrolysestufe konstant blieb. Bestätigt wird diese Bedeutung des Einsatzortes der Enzympräparate durch (VINTILOIU et al. 2009), welche ebenfalls den Temperatur und pH-Einfluss untersuchten. Weiterhin wird vom genannten Autorenkollektiv eine Vorbehandlung (z.B. thermisch oder chemisch) zur Zerstörung der Faserstrukturen empfohlen. Letzteres kann ebenfalls durch Untersuchungen des IKTS bestätigt werden.

Substratvorbehandlung

Für eine effektive Ausnutzung der katalytischen Leistungsfähigkeit von Enzympräparaten ist neben der optimalen Einstellung der Reaktionsbedingungen eine möglichst große Kontakthäufigkeit zwischen Enzym und Zielsubstrat zu gewährleisten. In der Offenlegung DE 198 45 207 A1 wird auf die Bedeutung des Kontaktes zwischen Enzym und zum Teil hydrophoben Substraten hingewiesen, wobei als Lösungsvorschlag oberflächenaktive Substanzen angegeben werden.

Typischerweise werden jedoch physikalische (mechanisch, thermisch), biologische und chemische Vorbehandlungstechniken eingesetzt, um die von einer Ligninschicht vor dem Abbau im Fermenter geschützte Zellulose und Hemizellulose dem mikrobiellen Abbau zugänglich zu machen (ALVIRA et al. 2010). Weiterhin sollte die Oberfläche für einen potenziellen enzymatischen Angriff deutlich erhöht werden. Andernfalls beträgt die Eindringtiefe von Enzymen für Lignozellulose nur 1-2mm (PALATINUS et al. 2007).

BRUNI (2010) konnten für den Einsatz von Enzymen an Biofasern in Gülle nur dann einen Mehreffekt erreichen, wenn vorher eine Dampfbehandlung stattfand. Dampf und Säurebehandlung sind der enzymatischen Verzuckerung auch in der Offenlegungsschrift DE 10 2008 004 971 A1 vorgeschaltet. Ein ähnliches Verfahren wurde von (SÖRENSEN et al. 2008) für Miscanthus getestet. Dabei konnten für den alleinigen Enzymeinsatz lediglich 25% des Substrates in Glucose umgewandelt werden. Bei kombinierter Dampf- und Enzymbehandlung betrug die Glucoseausbeute 61%.

Ein Patent (DE 601 13 744 T2) sowie zwei Offenlegungsschriften (DE 10 2008 031 805 A1; EP 1 978 086 A1) verweisen auf die Vorteilhaftigkeit einer kombinierten Vorzerkleinerung mit anschließender thermischer oder chemischer Behandlung für die nachgeschaltete enzymatische bzw. hydrolytische Abbaueffektivität. Beide Offenlegungsschriften nehmen dabei direkt zur Extrusion als mechanische Vorbehandlungsstufe Bezug. Für eine Kombination aus Vorzerkleinerung und Dampfexplosion konnten (LINDORFER et al. 2010) aus Weizenstroh etwa 20% mehr Biogas gewinnen ohne dabei zusätzlich Enzyme einzusetzen.

Mit Hilfe der alleinigen Extrusion von Weizenstroh gelangen in Untersuchungen des IKTS ähnliche Steigerungsraten (20 %) für die spezifische Biogasproduktion (FRIEDRICH et al. 2010). Dies zeigt, dass eine rein mechanische Behandlung, welche in der Regel einfacher nachzurüsten und zu betreiben ist als Thermodruckstufen bzw. eine Behandlung mit Chemikalien, die Voraussetzungen für ein deutlich besseres Angreifen der Enzyme schafft. Der Nachweis wurde allerdings nur indirekt unter Ausnutzung der von den beteiligten Vergärungsmikroorganismen produzierten nativen Enzyme erbracht. Ob kommerziell erwerbbar Enzympräparate einen tatsächlichen Effektivitätsvorteil für die Vergärung durch die Kombination mit einer Vorzerkleinerung erbringen, wird vermutet, konnte aber bisher noch nicht durch eigene Versuche überprüft werden.

Der positive Zusammenhang von Partikelgröße und Biogasausbeute (indirekt: Zugänglichkeit für Enzyme) ist seit längerem bekannt. Bereits PALMOWSKI (1999) fand heraus, dass die Zerkleinerung bei schwer abbaubaren strukturreichen Substraten eine Steigerung der Biogasausbeute um 5 bis 20 % bewirkt. Die Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass für die Zerkleinerung faseriger Stoffsysteme hohe energetische Aufwendungen erforderlich sind.

Für vergleichsweise leicht abbaubare Substrate wie Maissilage wirken sich Vorbehandlungsmaßnahmen in der Regel weniger deutlich auf die Biogasausbeute aus (SCHWARZ et al. 2009). Dies könnte auch die Ursache für den geringen Effekt des Enzymeinsatzes für zerkleinerte Maissilage in den Gärversuchen von (FAULSTICH et al. 2008) gewesen sein.

Was für die Bioethanolherstellung aus Getreidekörnern schon längere Zeit Stand der Technik ist: das Mahlen der Körner (z.B. Dry-Milling-Verfahren) vor der Anmischung mit Enzymlösungen (DE 10 2007 017 184 A1), wird ebenfalls bei der Nutzung von Lignozellulose angestrebt. So zerkleinerten (Sant'Ana da Silva et al. 2010) Zuckerrohrbagasse und -stroh mittels Kugel- oder Scheibenmühle vor der enzymatischen Hydrolyse. Dabei hatten die angewendeten Behandlungszeiten von 30min bis 2h zwar eher Labor- als Praxischarakter, aber die Zuckerausbeute konnte gegenüber der unbehandelten Probe mehr als verdreifacht werden.

In der Gebrauchsmusterschrift DE 20 2008 006 843 U1 wird ein großtechnisches Zerkleinerungsgerät für nachwachsende Rohstoffe und biogene Reststoffe zur Verbesserung der Gasausbeute auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen beschrieben. Das als Impf-Prallmühle bezeichnete Gerät ermöglicht ausdrücklich auch die simultane Zugabe von Enzymlösungen zum Zerkleinerungsprozess. Dadurch soll die räumliche Nähe zwischen Enzym und Substrat erhöht werden. Dieser Kombibehandlung wird zwar potenziell eine weitreichende Verbesserung für die Biogasgewinnung zugesprochen, aber konkrete Ergebnisse oder Erfahrung liegen nicht vor.

Das Zerkleinerungsprinzip der Extrusion stellt nach gegenwärtigem Erkenntnisstand die robusteste und effektivste Technologie zur mechanischen Vorbehandlung von

biogenen Substraten dar (FRAUNHOFER IKTS, 2007). Die Fa. LEHMANN Maschinenbau ist Deutschlandweit Marktführer bei der Ausrüstung von Biogasanlagen mit Bioextrudern.

Für die Vorbehandlung von Douglasien und Eukalyptus nutzten (LEE et al. 2010) neben Heißwasser auch einen Zweischnecken-Extruder. Der Vergleich der Zuckerausbeute bei der anschließenden enzymatischen Hydrolyse ergab eine 5-fach höhere Ausbeute durch den zusätzlichen Extrudereinsatz gegenüber der alleinigen Heißwasserbehandlung. Die Autoren wiesen auf ein großes Potenzial der Extrusion als ein kosteneffektives Vorbehandlungsverfahren für die enzymatische Verzuckerung von holzigen Biomassen hin.

In einem aktuellen Review-Artikel von (ALVIRA et al. 2010) wird von neuesten Studien berichtet, welche den simultanen Enzymeinsatz während der Extrusion für vielversprechend für die Ethanolgewinnung halten. Jedoch werden keine Angaben zu konkreten Quellen oder Ergebnissen gemacht, was darauf hinweist, dass hierzu noch Forschung und Entwicklung nötig ist.

Hydrolysestufe

Auf dem Markt für die Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen werden zunehmend verschiedene biologische Hydrolyseverfahren angeboten. Generell wird in der Fachwelt von der Sinnfälligkeit der separaten Hydrolysestufe vor dem Methanisierungsprozess ausgegangen, da die optimalen Milieubedingungen der beteiligten Mikroorganismen und deren Enzyme für beide Hauptstufen der Vergärung deutlich unterschiedlich sind (PREIBLER et al. 2008). Die Funktionsweise bzw. Effektivität der praktischen Umsetzungen wird auf Fachtagungen jedoch kontrovers diskutiert. So berichten (OECHSNER et al. 2009) von labortechnischen Hydrolyseversuchen, für welche mit den gewählten Parametern bisher keine Steigerung der Gasausbeute, sondern lediglich eine Beschleunigung sowie eine Verschiebung der Gasproduktion hin zur Hydrolysestufe beobachten konnte. Dennoch verweisen die Autoren ausdrücklich auf das Zukunftspotenzial und den nach wie vor vorhandenen Forschungsbedarf für die getrennte Hydrolyse.

Von den bisher auf dem Markt agierenden Wettbewerbern (z.B. Avantec, Rottaler Modell, GICON, Bionova, Bioconstruct) gelang es keiner Firma eine marktbeherrschende Stellung für Hydrolysetechnologie einzunehmen. Der Anteil der landwirtschaftlichen Biogasanlagen mit getrennter Hydrolysestufe ist bisher als gering einzuschätzen, was sehr wahrscheinlich an der bereits erwähnten zu geringen wissenschaftlichen Durchdringung des Gesamtproblems liegt. Während beispielsweise (SCHÖNBERG und LINCKE 2009) in ihren Untersuchungen größere Nachteile für den aeroben Betrieb von Hydrolysestufen aufzeigten, so berichtet (RABE 2009) von besonderen Vorteilen des aeroben Betriebes.

Untersuchungen des IKTS zum Enzymeinsatz für Maissilage haben gezeigt, dass es von Vorteil ist, die Enzympräparate in eine separate Hydrolysestufe vor der eigentlichen Fermentation zu dosieren (DEUTSCHMANN 2010). Das Aktivitätsniveau der Enzyme sowie deren „Lebensdauer“ werden unter den dort herrschenden Milieubedingungen positiv beeinflusst. Außerdem konnte unter Berücksichtigung des Hydrolysegases die Umsatzrate der ohnehin leicht abbaubaren Maissilage um ca. 10% gesteigert werden.

Beim Vergleich einer einstufigen Vergärung mit einer zweistufigen Vergärung (separate Hydrolysestufe) von Weizengras zeigte eine Enzymdosierung nur für die zweite Variante bei Dosierung in die Hydrolysestufe eine 20%ige Steigerung der

Gasausbeute (ROMANO 2009). Die Autoren kommen zum Schluss, dass noch weitere Forschungsarbeit nötig ist, um herauszufinden, wann, wo und wie eine Enzymdosierung zu erfolgen hat.

Zusammenfassend ist abzuleiten, dass durch eine geeignete Substratvorbehandlung die Methanausbeute von Lignozellulose gesteigert werden kann. Der alleinige Einsatz einer mechanischen Zerkleinerung zur Substratvorbehandlung ist technisch realisierbar, muss jedoch aus energetischer Sicht kritisch hinterfragt werden. Als sinnvoll stellt sich eine mechanisch-enzymatische Vorbehandlung dar, welche durch eine saure Katalyse noch unterstützt wird. Voraussetzung für eine maximale Biogaserzeugung bildet eine reaktionskinetisch optimierte Führung des Gesamtprozesses der Substratvorbehandlung und Biogaserzeugung.

Der anaerobe Prozess der Umsetzung organischen Materials zu Biogas ist das Ergebnis des Zusammenwirkens einer speziellen mikrobiellen Biozönose. Die Vielzahl der ablaufenden biochemischen Reaktionsschritte befindet sich normalerweise in einem empfindlichen Gleichgewichtszustand. Zur Intensivierung der industriellen Anwendung wird intensiv an der Teilung des sehr störanfälligen Gesamtprozesses gearbeitet. Als technologisch realisierbar und biochemisch sinnvoll hat sich dabei ein zweistufiges Verfahren, bestehend aus hydrolysierender/acidogener Phase (Hydrolyse) und acetogener/methanogener Phase (Fermentation und Biogasproduktion) erwiesen. Die labortechnischen sowie industriellen Ergebnisse lassen erkennen, dass getrennte Prozessstufen nicht generell eine Leistungs- und Stabilitätserhöhung bewirken. Eine problemspezifische Beurteilung der zu erwartenden Verfahrenseffekte kann deshalb nur auf Basis der vertieften Kenntnis des Metabolismus und des Zusammenspiels der Mikroorganismen erfolgen. Um den Prozess zu stabilisieren und um die spezifischen Biogausausbeuten zu erhöhen wurden zahlreiche Untersuchungen zum Aufschluss der Inputsubstrate durchgeführt. Ein Aufschluss der Inputsubstrate erhöht die Angriffsflächen Das Freilegen von leicht abzubauenden Inhaltsstoffen, die Reduzierung der Viskosität infolge kleinerer Partikel sowie bei einigen Verfahren die Umwandlung von Inhaltsstoffen in leichter abzubauende Stoffe verbessern die Substratverfügbarkeit. Im Folgenden ist ein kurzer Auszug der Ergebnisse zu den physikalischen sowie biologischen Desintegrationsverfahren zusammenfassend dargestellt. Auf die chemischen Verfahren soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden.

Physikalischer Aufschluss

Kleinere Partikel bieten den Mikroorganismen eine größere Oberfläche, was zu einer erhöhten mikrobiellen Aktivität und so zu einem erhöhten anaeroben biologischen Abbau führt. (MSHANDETE et al. 2006)

VOIGT et al. (2008) konnte durch Zerkleinerung mit Hilfe von Mühlen die Verweilzeit in der Hydrolyse verkürzen und die Biogausausbeute um 20 % gegenüber dem Originalsubstrat steigern.

WEIß und BRÜECKNER (2008) konnten die Biogasproduktion von Futterresten durch Zerkleinerung mit Hilfe eines Bioextruders um 10 % erhöhen.

Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten sowie zur Auswirkung der Zerkleinerung organischer Feststoffe auf das anaerobe Abbauverhalten haben gezeigt, dass die Effekte substratspezifisch sind. Eine Zerkleinerung führt nicht generell zu einer Steigerung des Abbaugrades (MUNDHENKE et al. 2002).

SCHUMACHER et al. (2007) konnte durch einen weitergehenden Aufschluss mit Hilfe der Thermodruckhydrolyse (Strohanteil) und Nassdispergierung (Kornanteil) die Biogasausbeute von reifer Triticale um 5 % gegenüber Schneidmühle (Strohanteil, 10 mm) und Korn-Quetsche steigern. Durch den verbesserten Aufschluss wurde der anaerobe Abbau deutlich beschleunigt.

Biochemischer Aufschluss (Enzym)

Enzyme sind Biokatalysatoren, die verschiedene biochemische Reaktionen beschleunigen bzw. begünstigen können. Die Hydrolasen beispielsweise, die umfangreichste Enzymgruppe, spaltet bei Anwesenheit von Wasser die biogenen Substrate in ihre monomeren Bestandteile.

Cellulasen sind hydrolytische Enzyme, die den Abbau von Cellulose zu Glucose katalysieren. Für die kommerzielle Nutzung werden Cellulasen gegenwärtig meist aus Pilzkulturen der Gattung *Trichoderma sp.* (Basidiomyceten) gewonnen (RUTTLOFF 1994).

Die Vielfalt und die Wirkungsweise der Cellulasen wird durch Abbildung 1 veranschaulicht.

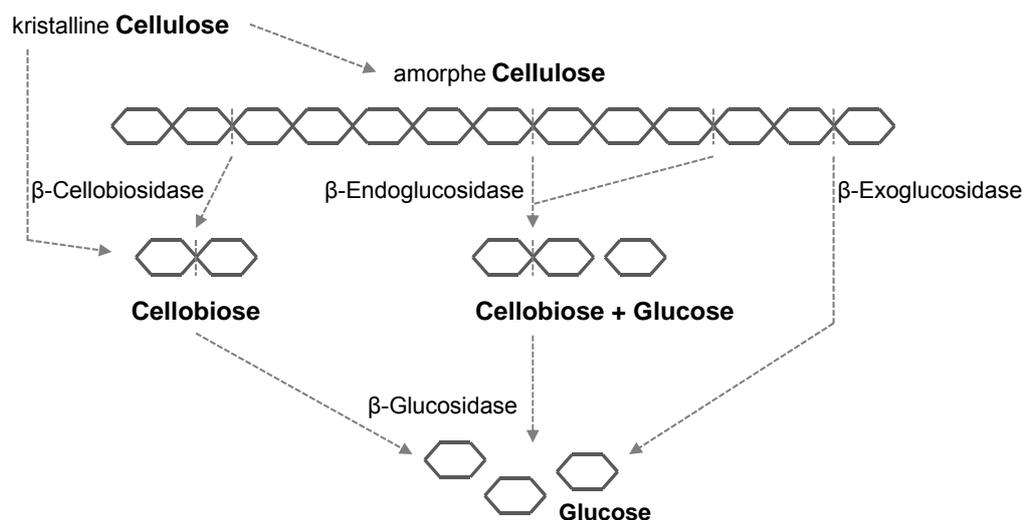


Abbildung 1 Funktionsweise von Pilzcellulasen (nach Sharrock 1988)

Die komplexe Struktur der Hemicellulose erfordert weitere Enzyme zur Spaltung in Mono- oder Dimere. Zu nennen sind Pektinasen, Xylanasen und Mananasen.

Das Lignin kann durch Peroxidasen und Laccasen gespalten werden, diese werden häufig auch von holzerstörenden Pilzen gebildet. Peroxidasen und Laccasen gehören nicht in die Gruppe der Hydrolasen sondern zu den Oxidoreduktasen. Die Laccasen oxidieren am Lignin die Phenolgruppe zu einem Radikal, während Sauerstoff zu Wasser reduziert wird.

Für Biogasanlagen sind bereits mehrere Enzympräparate kommerziell erhältlich. Am häufigsten wird dabei das Cellulasesystem von *Trichoderma reesei* vermarktet.

Sowohl auf großtechnischen Anlagen, als auch im Labormaßstab wurde der Einsatz hydrolytischer Enzyme zur Steigerung des Biogasertrages aus Lignocellulose bereits untersucht. Dabei kamen zum einen kommerzielle Enzympräparate sowie fermentativ hergestellte Pilzenzyme zum Einsatz.

Die in der Praxis und im Labor erzeugten Ergebnisse bezüglich der Effektivität einer reinen Enzymanwendung zur Verbesserung von Zuckerausbeute (Bioethanol) oder Biogasausbeute sind sehr unterschiedlich. Produkte wie Novozym 188 oder MethaPlus versprechen dabei eine bis zu 30 % höhere Biogasausbeute. Die Hersteller publizieren jedoch für die unterschiedlichen Substrate verschiedene Versuchsergebnisse. HÖLKER (2009) gibt für die Auswertung von 68 Praxisanlagen eine mittlere Steigerung der Gasausbeute von 14 % durch den Einsatz von Enzymen bei einer Verweilzeit von 50 bis 110 Tagen an.

KAISER (2004) führte mit einem Enzympräparat Laborvergleichsuntersuchungen zur Biogaserzeugung aus Maissilage durch. Durch Zugabe des Enzympräparates wurde eine Steigerung der spezifischen Biogasausbeute um 15 % erzielt.

PELENC et al. (2009) untersuchten den Einfluss von MethaPlus auf die Biogaserzeugung aus Maissilage, Grassilage und Getreidefasern. Dabei wurde das Enzympräparat direkt zum Reaktionsansatz hinzugefügt. Der Gasertrag konnte in Batch-Fermentationen um 67-130 NI/kg oTR_{zu} gesteigert werden, ohne Beeinflussung des Methangehaltes.

BRULE et al. (2007) fanden bei der Cofermentation von Gülle mit nachwachsenden Rohstoffen im Labormaßstab keine technisch relevante Wirkung von kommerziellen Enzymprodukten. Die Versuche wurden mit Maiskolben beziehungsweise Maisstroh und unter Verwendung von Enzymgemischen aus *Trichoderma reesei* und einer β -Glucosidase von *Aspergillus niger* durchgeführt. Die maximale Steigerung des Methanertrages belief sich dabei auf 5 %. Diese Ergebnisse wurden mit anderen Enzympräparaten und unter Verwendung von Roggensilage bestätigt. Zum Einsatz kam wiederum eine Cellulase aus *Trichoderma reesei* sowie Pektinasen und Laccasen (BRULE et al. 2008).

Des Weiteren wurde der Einsatz hydrolytischer Pilzenzyme der Bioreact GmbH unter anderem auf die Vergärung von Maissilage untersucht (SUÁREZ QUIÑONES et al. 2009). Der optimale pH-Wert bei der Hydrolyse dieser Substrate wurde bei 5,4 gefunden. Durch die anschließende Vergärung in Batch-Versuchen konnte der Methanertrag durch die Enzymzugabe um 110 NI/kg oTR_{zu} gesteigert werden.

Bei der Vergärung von Weizengras im Labormaßstab wurden die Zugabe von Enzymen direkt zu einer einstufigen Fermentation, der Einfluss einer enzymatischen Vorbehandlung sowie die Anwendung in einer separaten Hydrolysestufe untersucht. Dazu wurden Celluclast 1,5 L, Novozym 188 und Novozym 342 verwendet. Die direkte Zugabe in den Fermenter brachte keine Ertragssteigerungen. Durch Vorbehandlung und separate Hydrolysestufe konnte der Abbau von Weizengras beschleunigt werden. Ein weiterer Aufschluss fand jedoch nicht statt. Auf den Biogas- und Methanertrag hatten die Enzyme keinen Einfluss (ROMANO et al. 2009).

Neben den Milieubedingungen (z.B. Einsatz in einer separaten Hydrolysestufe) gelten auch Kombinationen von verschiedenen Enzymarten als möglicher Optimierungsansatz für eine Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades. So wurde in mehreren Studien festgestellt, dass die Anwesenheit von Cellobiasen in Cellulasenmischungen vorteilhaft für die Abbaugeschwindigkeit ist, da Produkthemmungen durch Cellobiose vermieden bzw. verringert wurden (BOMMARUIS et al. 2008; ZHOU et al. 2009).

Auch bei der Herstellung von Bioethanol kommen Enzyme zur Verbesserung der Hydrolyse der lignozellulosehaltigen Substrate zum Einsatz. Von SCHÖBER et al. (2008) wurde der Effekt auf die Hydrolyse von Maissilage untersucht. Dabei kamen

sowohl mikrobiell hergestellte Enzyme, als auch technische Enzympräparate zum Einsatz. Für die Versuche wurde die Maissilage entweder gemörsert oder mittels Dampfexplosion vorbehandelt. Die höchsten Monosaccharid ausbeuten wurden durch die Kombination von Genencor GC 880 und Novozym 188 erzielt. Das Enzymsystem von *Penicillium brasilianum* erreichte ähnliche Ergebnisse.

Des Weiteren liegen auch Ergebnisse aus der Praxis vor, in denen der Einsatz von MethaPlus zur Reduktion von Schwimmschichten führte. In 30 landwirtschaftlichen Biogasanlagen konnten die Biogasausbeuten um 3-35 % erhöht werden, wobei ab einer Ertragssteigerung von 5 % der Einsatz als rentabel erachtet wird. Der Erfolg war dabei stark von den eingesetzten Substraten und der Anlagenfahrweise abhängig (TELSCHOW et al. 2008).

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die geplanten Projektaufgaben wurden vollständig in der Verantwortung von den Projektpartnern LEHMANN Maschinenbau und Fraunhofer IKTS realisiert. Dabei wurde durch das IKTS die verfahrenstechnischen Basisdaten erarbeitet, auf deren Grundlage die Firma LEHMANN Maschinenbau die Anlagentechnik geplant, gefertigt und auf dem Gelände des Applikationszentrums Bioenergie errichtet hat.

Die in den Untersuchungen eingesetzten kommerziellen Enzymprodukte wurden von den Herstellern kostenfrei zur Verfügung gestellt. Aufgrund von im Vorfeld abgeschlossenen Geheimhaltungsvereinbarungen mit den verschiedenen Enzymherstellern muss auf eine Nennung der Bezeichnung der verwendeten Produkte verzichtet werden. Die Ergebnisse werden in diesem Bericht anonymisiert dargestellt.

Für die Versuchsphase im Pilotmaßstab waren die Mitarbeiter der Firma LEHMANN für den technischen Betrieb sowie für die Optimierung der Anlagentechnik verantwortlich. Die Aufgaben des IKTS umfassten während dieser Zeit die wissenschaftliche Auswertung der Versuche sowie die Optimierung der Verfahrensführung.

FuE-Aufträge an Dritte wurden nur für notwendige Spezialaufgaben bezüglich weitergehender Untersuchungen zur Enzymcharakterisierung und zum Enzymeinsatz außerhalb der Kompetenzen der Projektpartner vergeben.

6 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

6.1 Methoden und Grundlagen zur analytischen Bewertung

6.1.1 Standardanalytik

Grundlage für die durchgeführten Analysen bildeten die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Analysenvorschriften.

Tabelle 2: Mess- und Apparatechnik, Vorschriften

Messgröße	Symbol	Einheit	Mess- und Apparatechnik	Vorschrift
pH-Wert	pH	--	pH-Meter	Messung bei 20°C nach DIN 38414, Teil 5
Trockenrückstand (TR)	TR	%	Trockenschrank, Modell 400 (Mettler)	DIN 38414, Teil 2
Organischer Trockenrückstand (oTR)	oTR	%	M 110 (Heraeus Instruments) 550°C	DIN 38414, Teil 3
Elektrische Leitfähigkeit	σ	S/m	TetraCon-325	DIN 27888;1993-11
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSBgelöst	g/L	Küvettestest Fotometer LASA 50 (Dr. Lange GmbH)	Bestimmung nach Herstellervorschrift sowie in Anlehnung an DIN 38409 41
Organische Säuren	HAC	g/L	Flüssigkeitschromatographie HPLC	Bestimmung nach Herstellervorschrift
Gesamtstickstoff	Nges	mg/l	Küvettestest Fotometer LASA 50 (Dr. Lange GmbH)	Bestimmung nach Herstellervorschrift
Gesamtphosphor	Pges	mg/l	Küvettestest Fotometer LASA 50 (Dr. Lange GmbH)	Bestimmung nach Herstellervorschrift
Ammoniumstickstoff	NH ₄ -N	mg/l	Küvettestest Fotometer LASA 50 (Dr. Lange GmbH)	Bestimmung nach Herstellervorschrift
Redoxpotenzial	ΔE°	mV	Typ Meredian® II der Fa. Honeywell	Potenzialbestimmung zwischen einer Mess- und Referenzelektrode
Substratanalytik			Detergentienanalyse (van Soest)	VDLUVA
Gasqualität			Gas-Chromatograph bzw. optische und elektrochemische Bestimmungsmethoden	Bestimmung nach Herstellervorschrift

6.1.2 Messmethoden zur Bestimmung der Enzymaktivität

6.1.3 Messmethoden zur Bewertung des granulometrischen Zustandes und des Fließverhaltens

Zur Bewertung der mechanischen Substratvorbehandlung einschließlich deren Auswirkung auf nachfolgende Prozessstufen und die Biogasbildung wird die Messung des granulometrischen Zustandes sowie des Fließverhaltens der eingesetzten Stoffsysteme erforderlich.

Infolge der komplexen Zusammensetzung biogener Substrate (hoch konzentriert, langfaserig) können kommerzielle Messsysteme nur bedingt zur Bewertung des granulometrischen Zustandes und der Fließeigenschaften derartiger Stoffsysteme herangezogen werden. Im Rahmen eines abgeschlossenen SAB-Förderprojektes (IKTS 2011) wurden intensive methodische Entwicklungen bei der granulometrischen und rheologischen Bewertung faseriger biogener Substrate betrieben, die in der vom DBFZ (2012) veröffentlichten Messmethodensammlung Biogas zusammengestellt worden.

6.1.3.1 Bewertung des granulometrischen Zustandes

Zur granulometrischen Bewertung der eingesetzten Stoffsysteme wird der Ansatz verfolgt, Messverfahren zu kombinieren und die Ergebnisse zu einer Verteilungskurve zusammenzufassen. In einem ersten Schritt erfolgt die Fraktionierung in Grob- und Feinanteil bei einem Trennschnitt von 1 mm. Die Bewertung des Feinanteils erfolgt mittels Laserbeugespektroskopie und die des Grobanteils mit Hilfe einer quantitativen Bildanalyse (siehe Abbildung 2).



Abbildung 2 Prinzip der granulometrischen Bewertung polydisperser faseriger Stoffsysteme

Bei der Laserbeugung mit dem Messsystem Mastersizer zur Analyse des Feinanteils wird ein monochromer Laserstrahl durch die in der Suspension enthaltenen Partikel gebeugt, wobei die Beugung von der Größe der Partikel indirekt proportional abhängt. Auf der Basis der bewerteten Beugung werden volumenäquivalente Partikelgrößen x_{EQPV} berechnet, welche als Dichteverteilung $q_3(x_{EQPV})$ oder Summenverteilung $Q_3(x_{EQPV})$ in der Mengengröße Volumen dargestellt werden. Die

getrocknete Grobfraktion wird mit Hilfe einer quantitativen Bildanalyse charakterisiert. Eingesetzt wird das Gerätesystem Qicpic. Bewertet wird die Anzahl spezieller geometrischer Kenngrößen, wie beispielsweise der projektionsflächengleiche Durchmesser x_{EQPC} oder der volumenbasierte Faserdurchmesser x_{VDFD} . Im Ergebnis liegt eine Anzahlverteilung Q_0 der bewerteten Partikel-Konturdaten vor.

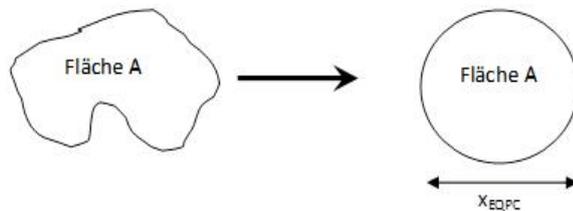


Abbildung 3 Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises (x_{EQPC})

Voraussetzung für eine Kombination unterschiedlicher granulometrischer Messverfahren ist, dass die zu koppelnden Verteilungen einheitliche Mengenarten sowie vergleichbare Dispersitätsgrößen bzw. daraus abgeleitete Partikelgrößen aufweisen. Aus diesem Grund wird eine Dispersitätsgrößen- und Mengenartkonvertierung der Verteilungsfunktion der Grobfraktion notwendig. Die Umrechnung der Mengenarten erfolgt auf Basis der statistischen Momente der Partikelmesstechnik. Weiterhin wird angenommen, dass der Kugeldurchmesser x_{EQPV} mit dem des Flächendurchmessers x_{EQPC} im Bereich < 1 mm näherungsweise übereinstimmt, so dass als einheitlicher Äquivalentdurchmesser der x_{EQPC} genutzt werden kann. Im Ergebnis der Untersuchungen liegt dann eine Verteilung $Q_3(x_{EQPC})$ zur Beschreibung des gesamten Stoffsystems vor. Neben der vorgenommenen Charakterisierung durch die Verteilungsfunktion werden folgende charakteristische Kenngrößen zur Bewertung des Zerkleinerungsgrades herangezogen:

- Der Grobstoffanteil $GS = (100 - Q_3)(x = 1mm)$ als Ergebnis des durchgeführten Trennschnittes bei einem Millimeter. Ausgehend von der durchzuführenden Siebung des zu bewertenden Stoffsystems wird der Parameter mit Hilfe von Gleichung 1 berechnet und auf den Trockenrückstandsgehalt bezogen,

Gleichung 1
$$GS = \frac{(m_{\text{Sieb-getrocknet}} - m_{\text{Sieb-leer}})}{TR \cdot m_{\text{Einwaage}}} \cdot 100\%$$

GS	Grobstoffanteil
$m_{\text{Sieb-leer}}$	Masse leeres Sieb
$m_{\text{Sieb-getrocknet}}$	Masse Sieb mit getrockneter Probe
m_{Einwaage}	Einwaage
TR	Trockenrückstand

- Der Zentralwert $x_{50/3}$ der Verteilungen für $Q_3(x_{EQPC}) = 50\%$,
- Die als Erwartungs- bzw. gewichteter Mittelwert $x_{m/3}$ gekennzeichnete integrale Kenngröße.

Gleichung 2
$$x_{m/3} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x_{EQPC} \cdot h_3(x_{EQPC}) dx$$

6.1.3.2 Validierung zur messtechnischen Bewertung des Fließverhaltens hochkonzentrierter, faseriger Suspensionen

Zur Bestimmung der Viskosität von Suspensionen existieren eine Reihe von Messverfahren und dazu entsprechende Geräte, die für faserige und hochkonzentrierte Stoffsysteme nur bedingt zum Einsatz gebracht werden können. Aufgrund der vorhandenen Probleme bei der Bewertung von Fließeigenschaften biogener Suspensionen wurden am Fraunhofer IKTS im Rahmen eines vom Land Sachsen und der Europäischen Union geförderten Verbundprojektes intensive Untersuchungen bezüglich geeigneter Messverfahren für faserige fluide Stoffsysteme vorgenommen und zwei unterschiedliche Messverfahren für langfaserige Stoffsysteme entwickelt (Fraunhofer IKTS 2011).

Für die Bewertung des Fließverhaltens faseriger Suspensionen mit einer maximalen Faserlänge von 20 mm eignet sich das Standard-Rotationsviskosimeter VT550 mit einem 6-blättrigen Flügelrührer (Flügeldrehkörper FL10, siehe Abbildung 4). Infolge nicht definierter geometrischer Randbedingungen des einzusetzenden Messbechers dient dieses System laut Herstellerangaben zur Prozesskontrolle. Zur Ableitung vergleichbarer Aussagen zwischen dem hier gewählten System und den bekannten Zylindermesssystemen wurden definierte geometrische Bedingungen zur Messung eingeführt. Zur Berücksichtigung der gescherten Fläche konnte mit Hilfe umfangreicher Untersuchungen ein weiterer Systemfaktor F für dieses System ermittelt und in die Auswertung implementiert werden.

Gleichung 3
$$F = 1 - \frac{\frac{r_i}{r_a} + \frac{r_i}{(r_a - r_i)}}{2}$$

r_i Radius des Flügeldrehkörpers
 r_a Radius des Reaktors



Abbildung 4 ViscoTester 550 mit Zylindermesseinrichtung und mit Flügelrührer FL10 zur Messung von Gärsubstrat

Mit diesem Faktor wurden die nach Herstellervorschrift ermittelten Schergefälle $\dot{\gamma}^*$ entsprechend nachstehender Gleichung umgerechnet und zur Kennzeichnung der scheinbaren Viskosität $\eta_s = f(\dot{\gamma})$ herangezogen.

Gleichung 4
$$\dot{\gamma} = F \cdot \dot{\gamma}^*$$

Zur Überprüfung des ermittelten Systemfaktors wurden parallel zu den Untersuchungen mit dem System VT550–FL10 Vergleichsmessungen mit einer standardisierten Zylindermesseinrichtung (Messsystem MV3) vorgenommen. Als Stoffsystem wurde ein Gemisch aus Gärrest und fraktioniertem Stroh genutzt. Durch vorheriges Abtrennen von Fasern > 0,5 mm bzw. > 1 mm wurde garantiert, dass das Messsystem MV3 uneingeschränkt zum Einsatz kommen konnte. In allen Fällen wurde die Dosierung des Strohs so gewählt, dass die Suspensionen praxisrelevante Feststoffgehalte zwischen 8–14 % TR aufwiesen.

Die Berechnung der Fließkurven erfolgte entsprechend den Vorschriften des Geräteherstellers. In Abbildung 5 werden beispielhaft Fließkurven für Suspensionen mit Strohpartikeln < 1 mm gezeigt. Desweiteren wurden für das System VT550-FL10 die Schergeschwindigkeiten mit dem aufgestellten Geometriefaktor entsprechend umgerechnet. Die daraus ermittelte Fließkurve ist ebenfalls aus dieser Abbildung zu entnehmen.

Mit den umfangreich durchgeführten Untersuchungen konnte der aufgestellte Systemfaktor bestätigt werden und wird zur Auswertung herangezogen.

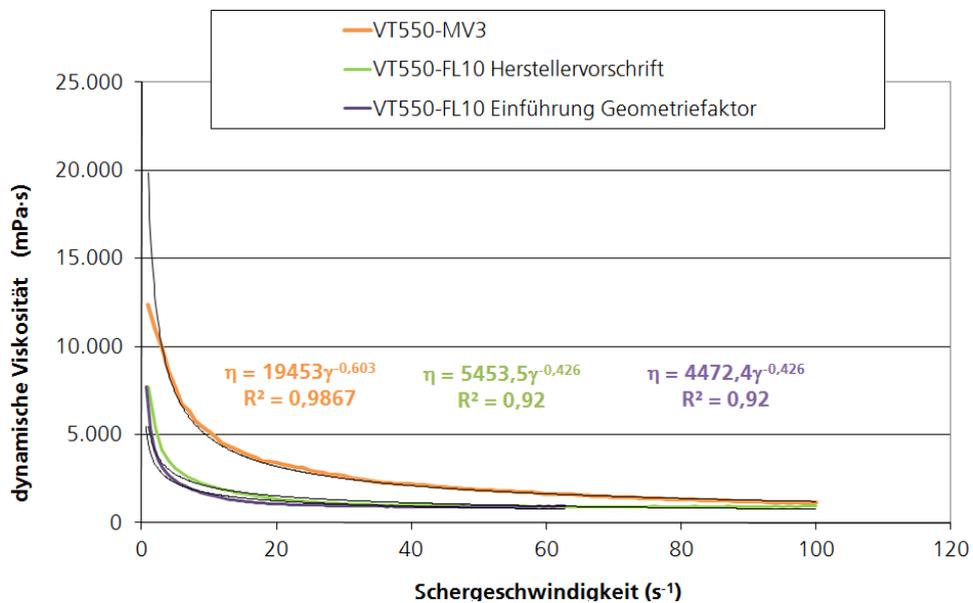


Abbildung 5 Vergleich Standardmesssystem MV3 mit Einsatz Flügelrührer FL10 für eine Gärrest/Stroh-Suspension, Stroh < 1 mm; 12 % TR

Desweiteren wurde für Suspensionen mit Faserlängen > 20 mm ein modifiziertes Metzner-Otto-Verfahren entwickelt. Die Grundlage dazu bilden die von METZNER und OTTO (1957) für strukturviskose Stoffsysteme formulierten Zusammenhänge zwischen der Rührerdrehzahl n und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$. Das dazu genutzte Rührsystem zeigt Abbildung 6.



Abbildung 6 Versuchsstand zur Bestimmung der Viskosität in hoch konzentrierten, faserigen Suspensionen

Neuere Untersuchungen (PAWLOWSKI 2004) diskutieren dieses Konzept eher kritisch, da die als Proportionalitätsfaktor zwischen Rührerdrehzahl und Schergeschwindigkeit gebildete Metzner-Otto-Konstante nicht nur von der Rührergeometrie, sondern auch durch das rheologische Verhalten des Fluides beeinflusst wird. Durch systematische Untersuchungen am Fraunhofer IKTS wurde der zusätzliche Einfluss des rheologischen Verhaltens aufgeklärt und daraus eine Möglichkeit zur Umrechnung des Zusammenhanges $\eta_s = f(n)$ in die Form $\eta_s = f(\dot{\gamma})$ ermittelt (FRAUNHOFER IKTS, 2011).

Für Stoffsysteme, deren Fließverhalten nach dem Potenzansatz von Ostwald-de-Waele

Gleichung 5
$$\eta_s = K_1 \cdot \dot{\gamma}^{m-1}$$

mit K_1 als Konsistenzfaktor und m als Fließindex zu beschreiben ist, können bei Einsatz des beschriebenen Rührsystems auch durch

Gleichung 6
$$\eta_s = K_2 \cdot n^{m-1}$$

charakterisiert werden (K_2 – Proportionalitätsfaktor). Für diese Stoffsysteme ist der Fließindex m aus der ermittelten Funktion $\eta_s = f(n)$ zu bestimmen und dient dann zur Berechnung der modifizierten Metzner-Otto-Konstante K_{VP} , mit der dann die Umrechnung der Rührerdrehzahlen in die Schergeschwindigkeiten vorgenommen werden kann.

Gleichung 7
$$K_{VP} = 8,71 \cdot m + 6,12$$

Gleichung 8
$$\dot{\gamma} = K_{VP} \cdot m$$

In Abhängigkeit des vorliegenden Fließindexes wurde bei bisherigen Untersuchungen K_{VP} im Bereich zwischen 6 und 14 bestimmt. Dagegen wird in der Literatur (EDWARDS, 1972) für Blattrührer eine Umrechnung mit einem konstanten Faktor von 11 angegeben. Auch dieser Ansatz wurde durch systematische Untersuchungen überprüft.

Abbildung 7 und Abbildung 8 zeigen exemplarisch die ermittelten Ergebnisse zur Bewertung des Fließverhaltens von Gärrest/Stroh-Suspensionen, wobei das Stroh aus einem Gemisch von Fasern < 8 bzw. 20 mm und $< 0,5$ mm besteht. In beiden Fällen wurde der modifizierte Metzner-Otto-Ansatz (Nutzung Rührsystem ViskoPakt110-Blattrührer) mit dem Einsatz des Messsystems VT550-FL10 verglichen.

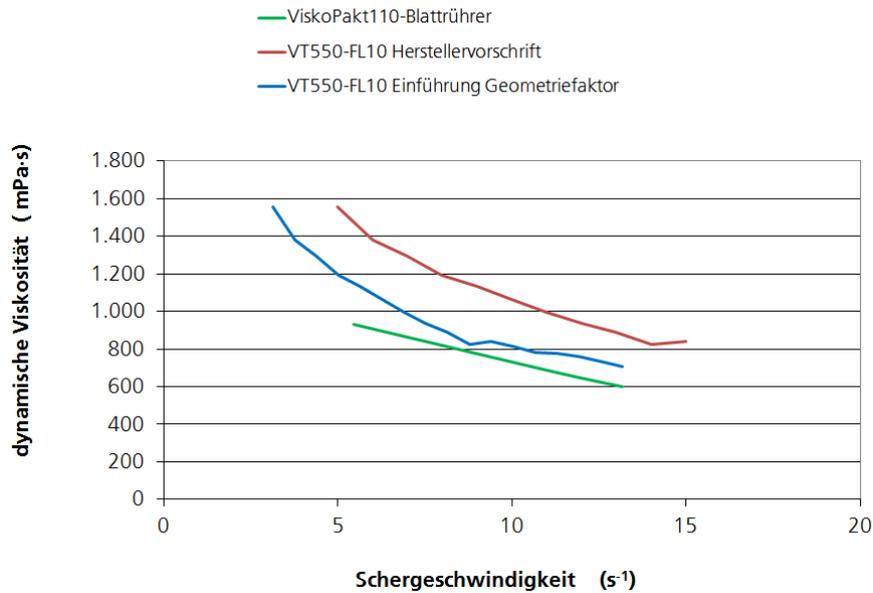


Abbildung 7 Vergleich des eingesetzten Rührsystems mit Einsatz Flügelrührer FL10 für eine Gärrest/Stroh-Suspension, Stroh Gemisch ≤ 8 mm und $\leq 0,5$ mm; 10,5 % TR

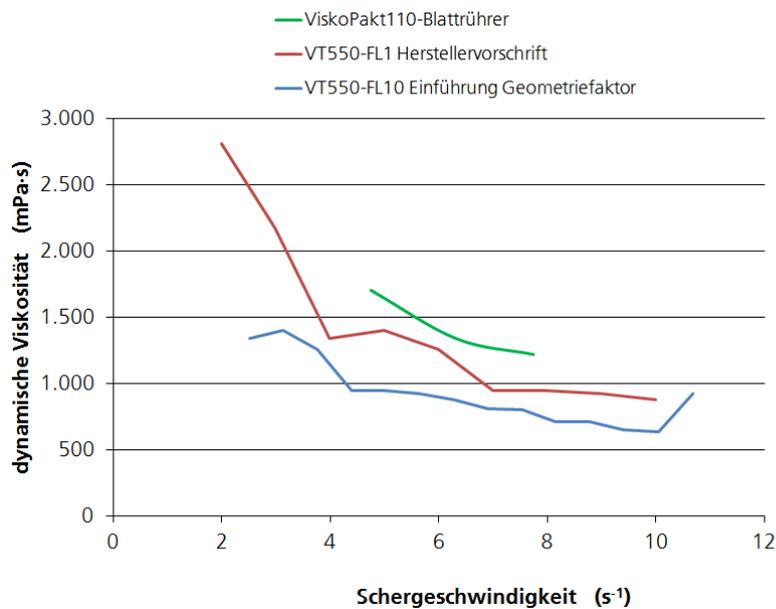


Abbildung 8 Vergleich des eingesetzten Rührsystems mit Einsatz Flügelrührer FL10 für eine Gärrest/Stroh-Suspension, Stroh Gemisch ≤ 20 mm und $\leq 0,5$ mm; 8,5 % TR

Die Ergebnisse zeigen, dass die mit dem modifizierten Metzner-Otto-Ansatz ermittelten Fließkurven den mit dem Messsystem VT550-FL10 erhaltenen Ergebnissen entsprechen. Die noch vorhandenen Unterschiede in den Kurvenverläufen sind auf mögliche Fehler bei den Messungen mit dem Flügeldrehkörper FL10 zurückzuführen. Der unstetige Funktionsverlauf vor allem bei Einsatz von Strohpartikeln bis 20 mm weist darauf hin, dass die gewählte Einsatzgrenze (suspendierte Partikel ≤ 20 mm) zu überprüfen ist.

6.1.4 Futtermittelanalyse

Die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung ausgewählter biogener Reststoffe wurde als Fremdanalytik bei der Food GmbH Jena Analytik durchgeführt.

Methodische Grundlagen waren das VDLUFA-Methodenbuch III („Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“) sowie die Detergentienmethode nach Van Soest.

6.1.5 Hydrolyseversuche

Die Durchführung der Hydrolyseversuche erfolgte in 200 ml Glasflaschen bzw. 2 Liter PE-Flaschen. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Reaktoren wurden dazu in ein Wasserbad verbracht, das mittels Thermostaten auf die gewünschte Hydrolysetemperatur temperiert wurde. Beschwerungsringe verhinderten das Aufschwimmen der Reaktoren. In jedem Ansatz befand sich ein Rührfisch, welcher mittels der Magnetrührplatten unter dem Wasserbad für eine Umwälzung des Hydrolyseansatzes sorgte. Über Kunststoffschläuche wurde das produzierte Hydrolysegas abgeführt. Die Schlauchenden wurden in ein wassergefülltes Becherglas oberhalb des Wasserbades geführt. Dieser Aufbau gewährleistete anaerobe Bedingungen in den Reaktoren. Das entstandene Hydrolysegas wurde über einen Abzug abgeführt. Eine Kunststoffolie verhinderte das unkontrollierte Verdunsten des Wassers, insbesondere bei höheren Temperaturen. Im Vordergrund der Untersuchungen mittels der dargestellten Versuchsanordnung standen die Bestimmung von primär in der Flüssigphase gebildeten Hydrolyseprodukten beschrieben mit dem Parameter CSBgelöst sowie die Bildung von organischen Säuren. Eine Messung und Analyse der gebildeten Hydrolysegase war mit dieser Versuchsanordnung nicht möglich.



Abbildung 9 Aufbau für Hydrolyseversuche in Batchreaktoren (200ml – 1Liter)

Die Beschickung der Reaktoren erfolgte stetes mit 4,5goTR Substrat. Entsprechend des anvisierten TR bezogenen Impfmedium-Substrat-Verhältnisses (ISV) und des in der Mischung eingestellten TR-Gehaltes wurde Gärrestfiltrat einer landwirtschaftlichen BGA als Puffermedium und Wasser hinzugefügt. Die Dosierung der Enzyme erfolgte kurz vor dem Einbringen der Reaktoren in die Versuchsanordnung. Die Wirkung der Enzyme unter undefinierten Bedingungen außerhalb des Wasserbades wurde so minimiert. Die dosierte Enzymmenge wurde auf 0,01 g/gTR eingestellt.

Ausgewählte Hydrolyseversuche wurden zur Verifizierung der gebildeten Produkte insbesondere zur Bestimmung und Analyse der produzierten Hydrolysegase auf einem weiteren Versuchsstand wiederholt. Dieser Versuchsstand ermöglichte die kontinuierliche Gasmengenerfassung sowie eine kontinuierliche pH-Wert Messung. Die Gastüten wurden nach Möglichkeit alle 24h gewechselt und hinsichtlich der Gasqualität (H_2 , CO_2 , CH_4) analysiert.



Abbildung 10 Messstand für Hydrolyseuntersuchungen Batch (3 Liter)

Der doppelwandige Reaktor wurde zur besseren Wärmedämmung mit einer Alufolie umwickelt und wurde mittels Thermostat auf die gewünschte Prozesstemperatur geregelt. Das Hydrolysematerial wurde kontinuierlich mit einem langsam drehenden Rührwerk (8 U/min) umgewälzt. Eine ausreichende Durchmischung des Hydrolyseansatzes wurde so gewährleistet. Das gebildete Hydrolysgas wurde durch einen Kunststoffschlauch über einen Milligascounter der Fa. RITTER geleitet, welcher aller 3 Sekunden ein Messwert generierte. Alle kontinuierlich erfassten Messwerte (pH-Wert, Leitfähigkeit, Gasmenge und Drehmoment) wurden online auf einem zentralen Messplatzrechner erfasst.

6.1.6 Fermentationsversuche

Zur Quantifizierung des Einflusses der Substratvorbehandlung auf den Biogasprozess können Fermentationsversuche im Labor- und Pilotmaßstab genutzt werden. Neben Gaspotenzialbestimmungen im Batch-Betrieb dienen kontinuierliche Versuchsdurchführungen zur Erfassung realer Bedingungen. Beispielsweise kann der Einfluss des Nährstoffverhaltens im Dauerbetrieb erfasst werden.

6.1.6.1 Fermentationsversuche im Batch-Betrieb

Mit Hilfe der Batch-Gasbildungstest können prinzipiell für alle organischen Feststoffe und Flüssigkeiten Aussagen über die anaerobe Abbaubarkeit sowie zur qualitativen Beurteilung der Abbaugeschwindigkeit getroffen werden. Sie erlauben keine Aussagen über die Prozessstabilität des Substrates bei kontinuierlicher Beschickung, zur Biogausausbeute unter Praxisbedingungen auf Grund möglicher Synergieeffekte und über die Grenzen der organischen Raumbelastung. Am Fraunhofer IKTS werden Batch-Gärversuche nach Vorgaben der VDI Richtlinie 4630 durchgeführt. Hierfür stehen insgesamt 72 Reaktoren in 6 Temperiereinheiten zur Verfügung. Der Versuchsaufbau (Abbildung 11) wurde angelehnt an die Vorgaben der DIN 38414-8 konzipiert und besteht aus folgenden Komponenten:

- Temperiereinheit mit Wasserbad,
- Glasreaktoren mit einem Nutzvolumen von 1 Liter,
- Gaszähler des Typs Milligascounter® MGC-1 V3.0,
- Gasbeutel (Diffusionsdicht für CO₂, Schraubventile aus Metall),

- Zwischen den Reaktoren und Milligascounter® und den Gasbeuteln befinden sich gasdichte Schläuche (diffusionsdicht für CO₂).

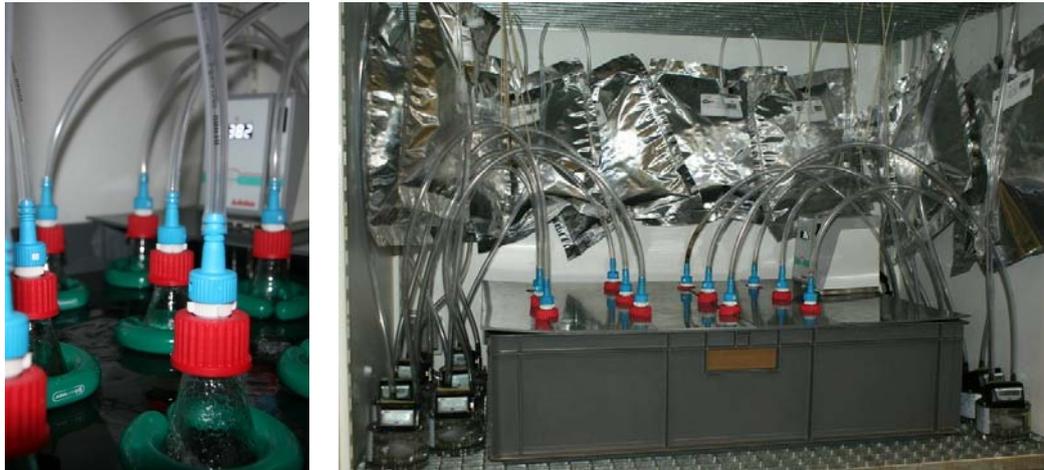


Abbildung 11 Batchreaktoren (1-Liter-Maßstab)

Die Durchführung der Gärversuche erfolgt entsprechend den Vorschriften der VDI Richtlinie 4630 in mindestens Dreifach-Bestimmung. Als Inokulum wird Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage verwendet. Zur Vereinheitlichung der Gärverläufe schreibt die VDI 4630 vor, dass im Gäransatz zwischen 1,5 und 2 Gew.-% organische Masse aus dem Inokulum vorliegen muss. Ist dieser Anteil überschritten, kann der Faulschlamm mittels Wasser verdünnt werden. Das Inokulum wird zu je 600 g in die Glasreaktoren gefüllt und für ca. 7 Tage bei Testtemperatur (38 °C) einer Aushunger- und Erholungsphase unterzogen. Während dieser Phase wird auf einen Gleichlauf der Gasproduktion in den einzelnen Reaktoren geachtet. Kommt es zu größeren Abweichung unter den einzelnen Reaktoren ist ein Austausch des Faulschlammes notwendig. In diesem Fall muss die Aushunger- und Erholungsphase erneut durchgeführt werden. Die Berechnung der Probenmengen erfolgt nach den Vorgaben der VDI 4630 nach folgender Gleichung.

Gleichung 9
$$\frac{oTS_{Substrat}}{oTS_{Inokulum}} \leq 0,5$$

$oTS_{Substrat}$ Menge organischer Trockensubstanz im Substrat (g)
 $oTS_{Inokulum}$ Menge organischer Trockensubstanz im Inokulum (g)

Die Gaserträge des Substrates sollen mindestens 80 % der Gesamtmenge einer Probe ausmachen und der Trockenrückstand des gesamten Ansatzes, Impfsubstrat und Substrat, soll nicht über 10 % liegen, um einen ausreichenden Stoffübergang zu gewährleisten. Zur Sicherstellung der biologischen Aktivität des Inokulums wird bei jedem Ansatz ein Referenzsubstrat, beispielsweise mikrokristalline Cellulose, mitgeführt. Nach erfolgreicher Einfahrphase können die Reaktoren unter Beachtung der Vorgaben beschickt werden. Zur Ermittlung der Biogasproduktion des Inokulums werden mindestens 3 Reaktoren als Nullprobe ohne Zugabe von Substrat betrieben, um das Eigengaspotential des Inokulums (Faulschlamm) zu ermitteln. Nach der Beschickung der Reaktoren werden die Gaszähler auf Null gestellt und leere Gasbeutel angebracht. Die Aufzeichnung der Gasproduktion erfolgt digital mit Hilfe der Software Rigamo. Einmal täglich erfolgt eine Kontrolle der Versuchsstände, bei welcher folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden:

- Messung des aktuellen Luftdrucks mit Hilfe eines digitalen Barometers,

- Messung der aktuellen Raumtemperatur mit Hilfe eines digitalen Thermometers,
- Ablesen der produzierten Biogasmengen,
- Schütteln der Reaktoren,
- und überprüfen der Füllhöhen der Wasserbäder.

Nach einer Versuchsdauer von mindestens 30 Tagen und dem Erreichen des Abbruchkriteriums von einer täglichen Biogasrate von unter 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens erfolgt der Abbruch der Versuche. Die mittels Gaszähler erfassten Gasmengen müssen vor der weiteren Auswertung auf Normvolumen umgerechnet werden. Der Index „-1“ der Formelzeichen beschreibt hierbei den jeweiligen Wert des Vortages. Das Volumen der Gasphase im Reaktor beläuft sich auf ca. 500 ml, welches in der Normierung berücksichtigt werden muss.

Gleichung 10
$$V_N = \left(V_a - V_{a-1} - \left(\frac{V_{GP} * P_{a-1}}{P_a} - V_{GP} \right) \right) * \frac{P_a - P_W + P_F}{P_N} * \frac{T_N}{T_a} + V_{N-1}$$

V_N	normiertes Gasvolumen (ml)
V_a	aktuelles Volumen (ml)
V_{GP}	Volumen der Gasphase im Reaktor (ml)
P_a	aktueller Luftdruck (mbar)
P_W	Wasserdampfpartialdruck (mbar)
P_F	Druck der Flüssigkeitssäule oberhalb der Messkammer (mbar)
P_N	Normdruck (1.013,25 mbar)
T_N	Normtemperatur (273,15 K)
T_a	aktuelle Umgebungstemperatur (K)

Das Netto-Gasnormvolumen der Probe ergibt sich aus der Differenz des normierten Gasvolumens der Probe und des Inokulums abzüglich des normierten Gasvolumens der Nullprobe. Zur Vergleichbarkeit der Biogaserträge erfolgt eine Normierung der spezifischen Biogasmenge bezogen auf die eingesetzte Menge an organischer Trockensubstanz nach folgender Gleichung.

Gleichung 11
$$V_S = \frac{V_N}{oTS_{Substrat}}$$

V_S	spezifisches, auf die organische Trockensubstanz bezogenes, normiertes Gasvolumen (NL/kg oTRzu)
V_N	normiertes Gasvolumen (NL)
$oTS_{Substrat}$	Menge organischer Trockensubstanz im Substrat (g)

Die Quantifizierung der Bestandteile des produzierten Biogases erfolgt mit einem Gasanalysator Visit04 der Firma Eheim Messtechnik GmbH, welcher den Kohlendioxid- und Methangehalt optisch und den Sauerstoff- sowie Schwefelwasserstoffgehalt elektrochemisch bestimmt. Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt für die gesamte produzierte Biogasmenge, so dass keine Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Gaszusammensetzung getroffen werden können.

6.1.6.2 Kontinuierlich betriebene Fermentationsversuche im Labor- und Pilotmaßstab

Mit Hilfe von kontinuierlichen Gasbildungstest können Aussagen zu:

- Grenzen der organischen Raumbelastung, Verweilzeiten,
- mehrphasiger Prozessführung, Bildung und Akkumulation von Stoffwechselzwischenprodukten und deren Einfluss,
- Qualitätsschwankungen der Substrate,
- Hemmungen und Limitierungen im Dauerbetrieb,
- sowie dem Einfluss der Durchmischung und Beschickungsintervalle

auf die Prozessstabilität und den Biogasertrag ermittelt werden. Für kontinuierliche Gärversuche existieren derzeit keine normierten Testverfahren, weshalb im folgenden die Durchführung von kontinuierlichen Gärversuchen in labortechnischen Vergärungsanlagen und an einer Biogas-Pilotanlage des Fraunhofer IKTS beschrieben werden. Hierfür stehen am Fraunhofer IKTS unterschiedliche Reaktorgrößen von 5 L bis 10 m³ (mehrstufig) zur Verfügung.



Abbildung 12 Labortechnische Vergärungsanlagen und Biogas-Pilotanlage

Im Vorfeld der Versuchsdurchführung ist stets ein detaillierter Versuchsplan aufzustellen, in der die Versuchsdauer, die Beschickungszyklen, die Substratzusammensetzung, die Substratmengen, das Rückführungsverhältnis, die Temperatur, die Durchmischung, die Raumbelastung, die hydraulische Verweilzeit sowie ein Analysenplan und das Personal für den Versuchszeitraum festgelegt werden. Bei der Festlegung der Versuchsdauer ist das Verweilzeitverhalten eines vollständig durchmischten Reaktors zu beachten. Nach Aufstellung des Versuchsplans ist die benötigte Substratmenge bereitzustellen und zu konservieren. Biologisch leicht abbaubare Substrate können zum Beispiel für die labortechnischen Untersuchungen in Tageschargen bei – 18 °C eingefroren und kurz vor der Beschickung aufgetaut werden. Langfaserige Substrate (Stroh, Landschaftspflegematerial) werden vor der Beschickung einer mechanischen Vorbehandlung unterzogen, um Betriebsprobleme wie Verstopfungen und Umwicklungen des Rührers zu vermeiden. Die labortechnischen Vergärungsanlagen bestehen im Wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- Edelstahlreaktor gasdicht,

- Temperierung (Heizmanschette oder doppelwandiger Reaktor mit Wasserheizung),
- Zentralrührwerk mit gasdichter Deckeldurchführung,
- Messsensoren für Temperatur und pH-Wert sowie ggf. Redoxpotenzial,
- Einfüllöffnungen mit Trichter (gasdicht verschließbar),
- Bodenablass,
- Gasentnahmestutzen,
- Quantitative und qualitative Gasbewertung (Gaszähler, Gasbeutel, Gasanalysegerät),
- Mess- und Steuerungstechnik.

Der Abzug der Gärreste in den labortechnischen Reaktoren war über den in den Reaktoren vorgesehenen Bodenablass geplant. Aufgrund der geometrischen Ausbildung dieser Ablässe kam es häufig zu Verstopfungen oder Separationseffekten, bei welchen die Gärsubstratprobe nicht repräsentativ war. Aus diesem Grund wurden Tauchrohre mit einem großen Innendurchmesser angefertigt, über welche eine repräsentative Probe des Gärsubstrates genommen werden kann. Das Gärsubstrat wird mit Hilfe eines Überdrucks, welche mit Stickstoff erzeugt wird, aus dem Reaktor gefördert. Hierbei ist auf eine gute Durchmischung des Reaktorinhaltes zu achten. Die Menge des Abzuges wird durch Wägung ermittelt und das zu viel entnommene Gärsubstrat wird mit den Inputsubstraten wieder in den Reaktor gegeben. Die Zugabe der Substrate erfolgt durch händische Beschickung über einen Einfülltrichter am Deckel der Reaktoren. Um eine zuverlässige Dosierung zu gewährleisten, ist eine Wägung der Inputströme notwendig. Zur Verringerung des Sauerstoffeintrags ins System wird nach jedem Beschickungszyklus der Kopfraum des Reaktors mit Stickstoff gespült. Von allen Input- und Outputsubstraten werden gemäß Analysenplanung direkt im Anschluss an die Probenahme alle Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktorgrößen können auch komplexere mehrstufige Verfahren, wie ein Betrieb mit separater Hydrolyse oder 2 in Reihe betriebene Fermenter nachgebildet werden. An den labortechnischen Reaktoren werden die kontinuierlichen Messwerte, wie pH-Wert, Temperatur, Redoxpotenzial und produzierte Gasmenge digital aufgezeichnet. Das produzierte Biogas wird in Gasbeuteln aufgefangen und diskontinuierlich auf die Zusammensetzung (CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2) untersucht. Für die weiteren Auswertungen erfolgt eine Normierung der Gasmengen nach Gleichung 10 und Gleichung 11.

Zur besseren Übertragung der labortechnischen Untersuchungen besteht die Möglichkeit die Ergebnisse an einer Biogas-Pilotanlage mit einem Faulraumvolumen von $2 \cdot 5 \text{ m}^3$ nachzustellen. Die Pilot-Biogasanlage setzt sich aus folgenden wesentlichen Komponenten zusammen:

- Substratvorbehandlungscontainer mit Vorlagebehältern und Bioextruder,
- Mischbehälter / Hydrolysestufe,
- Beschickungsschnecke mit Feststoffvorlagebehälter,

- Technikcontainer mit Gärsubstratverteilung, Heizung und Steuerung,
- Zwei beheizte Fermenter mit einem Faulraumvolumen von insgesamt 10 m³,
- Doppelt ausgelegte Gasstrecke mit zwei Gasspeichern und Kondensatwasserabscheider,
- Gasreinigung (Aktivkohle).

Aufgrund des hohen Automatisierungsgrades, der Vorlagebehälter und der installierten Technik können mit dieser Biogas-Pilotanlage sehr viele großtechnische Verfahren und Neuentwicklungen nachgestellt werden. Der Betrieb einer Biogas-Pilotanlage stellt einen erhöhten personellen und materiellen Aufwand dar. Zur Bewertung des Prozesses werden ausgewählte Parameter, wie die organischen Säuren, der Gesamtstickstoff, der pH-Wert, das Redoxpotenzial sowie die Zusammensetzung des Biogases herangezogen.

6.2 Stoffstromcharakterisierung der einzusetzenden lignozellulosehaltigen Substrate und Festlegung einzusetzender Prozesshilfsstoffe (Arbeitspaket 1)

6.2.1 Auswahl von geeigneten Rohstoffen in Abhängigkeit von Vorkommen und stofflichen Eigenschaften

Innerhalb dieses ersten Arbeitsschwerpunktes wurde eine Literaturrecherche zur Erfassung relevanter national verfügbarer biogenen Reststoffe durchgeführt. Fokus wurde dabei auf die potentielle Eignung der energetischen Nutzung dieser Rohstoffe durch anaerobe Vergärungsverfahren gelegt. Stoffliche Analysen ausgewählter biogener Reststoffe sollten Aufschluss über die stoffliche Zusammensetzung geben, wobei ein hoher Anteil an schwer biologisch abbaubarer Lignozellulose (Cellulose, Lignin) Kriterium für die Auswahl und spätere Nutzung war. Neben der Bestimmung der Inhaltsstoffe gemäß Futtermittelanalyse wurden erste Gärtests zur Biogaspotenzialabschätzung durchgeführt. Ziel dabei was das Energiepotenzial bei Vergärung ohne weitergehende Vorbehandlung der Substrate zu ermitteln.

6.2.1.1 Potenzialabschätzung

Getreidestroh aus der landwirtschaftlichen Erzeugung ist ein attraktiver biogener Reststoff für die energetische Nutzung (WEISER et al. 2011). Gleichzeitig ist Stroh jedoch heute eines der wichtigsten Substrate für die Humusreproduktion auf Ackerflächen (ZIMMER und SCHADE 2010). Unter Berücksichtigung der Humusbilanz geben WEISER et al. (2011) für die nachhaltige energetische Nutzung verfügbare Strohmenngen zwischen 7 und 13 Mio. t Stroh für Deutschland an. In dieser Studie wird allerdings bereits deutlich, dass die ausgewiesene Menge methodenabhängig ist und – bei Zugrundlegung einer ausreichenden Rückführung organischer Substanz – zwischen den drei angewendeten Humusbilanzmethoden sehr stark variiert. Da keine der Humusbilanzmethoden für die vorgenommene Anwendung hinreichend validiert ist, kann nicht entschieden werden, welche Werte bzw. welcher Ansatz zu bevorzugen ist. Hier ist klar zu bemerken, dass bisherige Studien zu Stroh-Entnahme Potenzialen von der ersatzlosen Entfernung des Substrates ausgehen. Wird die energetische Nutzung des Strohs jedoch über die Erzeugung von Biogas vorgenommen, steht im Gegensatz zur thermischen Nutzung Gärrückstand als Substrat für die Humusreproduktion in relevanten Mengen zur Verfügung. Gärrückstände aus der Biogaserzeugung können gegenüber den Ausgangssubstraten andere und zum Teil bessere Eigenschaften mit Blick auf die Humusreproduktion aufweisen (NIELSEN et al. 2011). Berücksichtigt man diesen

Sachverhalt bei der Potenzialbetrachtung erhöhen sich die theoretisch nutzbaren Strohmenngen bis auf jährlich 15 Mio. t bei Nutzung der anaeroben Vergärung zur Biogaserzeugung.

Neben Getreidestroh (Weizen-, Gerste-, Mais- und Rapsstroh) gibt es weitere biogene lignozellulosehaltige Reststoffe aus dem landwirtschaftlichen Bereich mit erheblichen Aufkommen wie Rinder- und Pferdemist. Der Anteil an Rindermist ist seit Jahren infolge Produktionsumstellung und zurückgehender Kapazitäten rückläufig. Weiterhin wird Rindermist in der Praxis auch zum Ausgleich der Humusbilanz eingesetzt und eignet sich im Vergleich zu Getreidestroh aufgrund eines engeren C/N-Verhältnisses und der vorherigen Beanspruchung des Strohannteils besser. Hingegen ist das Potenzial an Pferdemist erheblich. In Deutschland werden aktuell ca. 900.000 Pferde gehalten. Pro Pferd fallen täglich ca. 15 – 45 kg Pferdemist an. Daraus ergeben sich Jahresmengen von 4,5 – 14,8 Mio. t die für eine energetische Nutzung zur Verfügung stehen. Im Rahmen des Förderprogramms zur energetischen Biomassenutzung widmet sich bereits ein anderes Projekt dem vergärungstechnischen Ansatz von Pferdemist (Fkz:03KB064). Pferdemist als Vertreter biogener Reststoffe wird an dieser Stelle lediglich als geeignetes Substrat für den Einsatz im Biogasprozess identifiziert.

Als Landschaftspflegematerial gelten alle Materialien, die bei Maßnahmen anfallen, welche vorrangig und überwiegend den Zielen des Naturschutzes und der Landschaftspflege im Sinne des Bundesnaturschutzgesetzes dienen und nicht gezielt angebaut wurden. Marktfrüchte wie Mais, Raps oder Getreide sowie Grünschnitt aus der privaten oder öffentlichen Garten- und Parkpflege oder aus Straßenbegleitgrün, Grünschnitt von Flughafengrünland und Abstandsflächen in Industrie- und Gewerbegebieten zählen nicht als Landschaftspflegematerial. Als Landschaftspflegegras gilt nur Grünschnitt von maximal zweischürigem Grünland. Das in Deutschland zu Verfügung stehende Aufkommen an Grünschnitt (Landschaftspflegematerial) wird mit bis zu 5,5 Mio. t/a beziffert (KALTSCHMITT et al. 2003).

6.2.1.2 Bewertung der Stofflichen Zusammensetzung ausgewählter biogener Reststoffe

Für die Auswahl potentieller Substrate für die spätere verfahrenstechnische Entwicklung des mechanisch-enzymatischen Vorbehandlungsprozess von lignozellulosehaltiger Biomasse wurden eine Reihe landwirtschaftlicher und auch industrieller Reststoffe hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung untersucht. Tabelle 3 gibt übersichtlich die Ergebnisse dazu wieder.

Tabelle 3: Werte der Futtermittelanalyse für ausgewählte biogene Reststoffe

Substrat	Roh- asche	Roh- protein	Roh- fett	Roh- faser	Zuc- ker	Stär- -ke	Lösliche Kohlen- hydrate	Zel- lulose	Hemi- zel- lulose	Lignin
	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS	g/kg TS
Biertreber	48	250	89	180	2	50	nn	185	491	64
Heu	40	74	18	390	65	0	0	382	455	47
Kuhmist	171	96	14	389	2	0	9	389	211	110
Landschaftspflege	41	39	11	534	0	41	55	477	197	180
Maisstroh	45	40	10	505	0	9	93	466	264	82
Pferdemist	380	72	30	253	2	0	55	262	84	117

Substrat	Roh- asche	Roh- protein	Roh- fett	Roh- faser	Zuc- ker	Stär- ke	Lösliche Kohlen- hydrate	Zel- lulose	Hemi- zel- lulose	Lignin
Rapsfilterkuchen	153	170	368	41	44	25	199	50	32	28
Rapspresskuchen	69	326	126	124	93	66	253	150	0	82
Rapsstroh	80	61	15	505	7	20	83	498	152	111
Stroh (MW n=10)	68	39	13	479	3	14	81	469	249	79

Lignozellulose ist gekennzeichnet durch einen hohen Lignin- sowie hohen Zellulose und Hemizellulosegehalt. Der Rohfasergehalt setzt sich aus dem schwer abbaubarem Lignin sowie nicht wasserlöslichen Bestandteilen der Hemi- bzw. Zellulose zusammen. In den folgenden Abbildungen werden diese Parameter der jeweiligen Reststoffe zum Vergleich einer heutigen in Biogasanlagen eingesetzten, sehr gut abbaubaren Maissilage gegenübergestellt und diskutiert.

Energiereiche Substrate zur Biogaserzeugung sind durch hohe Rohfett und Rohproteingehalte gekennzeichnet. Bei Betrachtung der energiereichen Komponenten zeigen organische Reststoffe, die aus dem industriellen Sektor stammen, hohe Rohprotein bzw. Rohfettgehalte (vgl. Abbildung 13). Rapsfilterkuchen bspw. zeichnet sich durch sehr hohe Rohfettgehalte (~350 g/kgTS) aus, hingegen Rapspresskuchen wie auch Biertreber sehr hohe Rohproteingehalte besitzen.

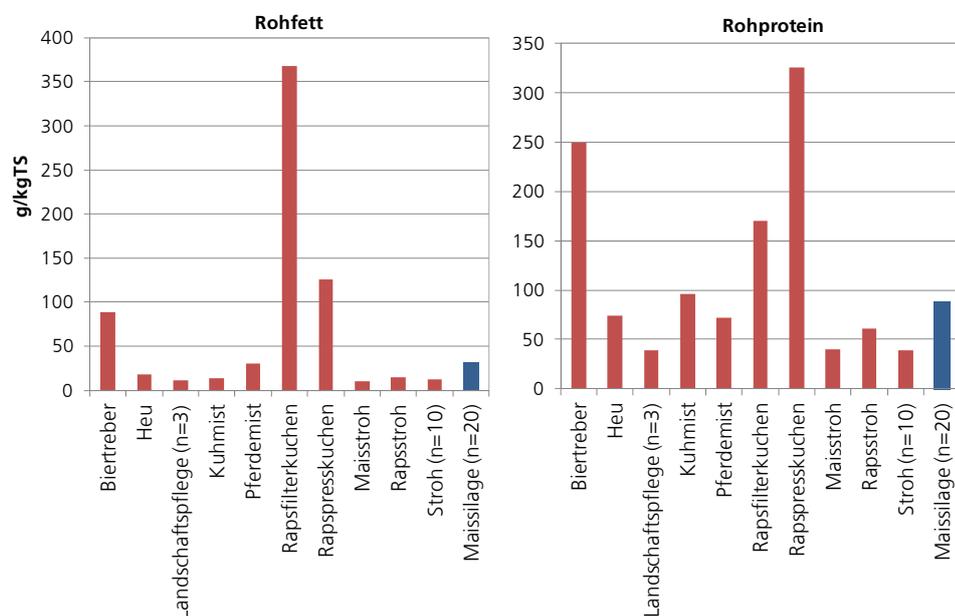


Abbildung 13 Gehalt an Rohfett und Rohprotein von ausgewählten biogenen Reststoffen

Im Vergleich zu der weitverbreiteten Energiepflanze Maissilage sind diese Trockensubstanzbezogenen Anteile doppelt bis viermal zu hoch. Diese Reststoffe sind folglich potentiell gut für die Erzeugung von Methan im Biogasprozess geeignet. Die höchsten Anteile der landwirtschaftlichen Reststoffe haben Rinder- und Pferdemist infolge des Gülle bzw. Dunganteils. Bezüglich des Rohproteingehaltes weisen biogene Reststoffe wie Landschaftspflege und auch sämtliche Strohart sehr geringe Anteile energiereicher Komponenten auf.

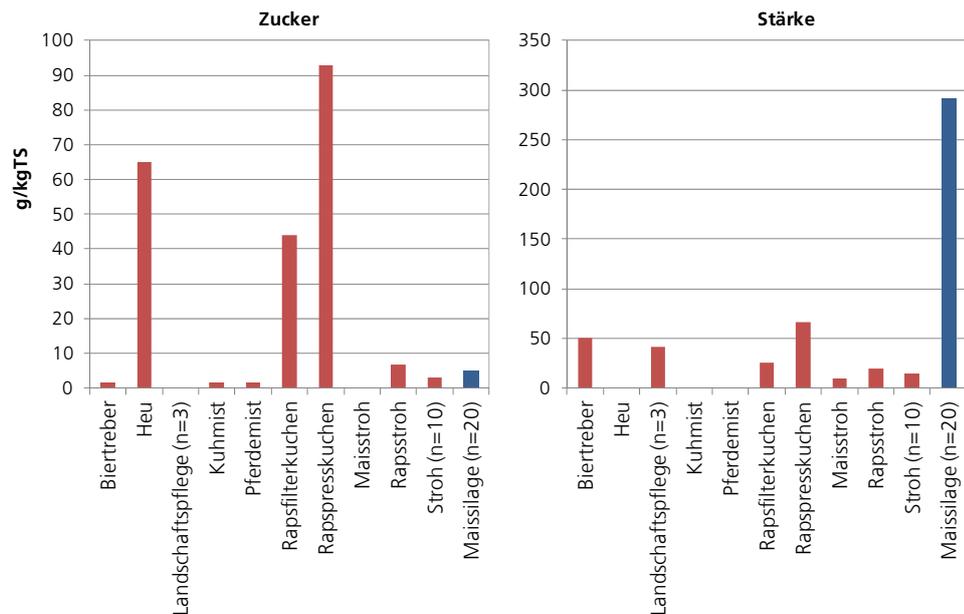


Abbildung 14 Gehalt an Zucker und Stärke von ausgewählten biogenen Reststoffen

Bezüglich sehr gut biologisch verfügbarer Zuckerkomponenten haben neben den Reststoffen aus der Raps verarbeitenden Industrie besonders strohähnliche pflanzliche Stoffe wie Heu einen im Vergleich hohen Zuckergehalt (vgl. Abbildung 14). Heu sollte sich demzufolge günstiger vergären lassen, als Stroh oder Mist. Maissilage als Hauptvertreter der Energiepflanzen hat mit rund 30%TS Stärkeanteil den deutlich höchsten Anteil gut verfügbarer organischer Substanz. Sämtliche untersuchten organischen Reststoffe weisen sehr geringe Gehalte dieser Stoffkomponente auf (10-50 g/kgTS) und sollten sich demzufolge deutlich langsamer vergären lassen, als Maissilage.

Zellulose, der Hauptbestandteil der Zellwand, ist im Gegensatz zur Stärke ein β -D-1,4-glykosidisch verknüpftes Glucose-Polymer mit einem hohen Polymerisationsgrad von 3.500 – 10.000. Im Gegensatz zur Stärke bilden diese linearen, unverzweigten Glucoseketten parallel zueinander bis zu drei Wasserstoffbrücken. Diese Elementarfibrillen bilden dadurch ein sehr schwer zu hydrolysierendes Netzwerk, die sog. Mikrofibrillen. Mikrokristalline Zellulose stellt den Hauptteil der Zellulose Fraktion dar. Als amorphe Zellulose werden Bereiche bezeichnet, die weniger stark Wasserstoffbrückenbindungen besitzen. Die Analysen zur Bestimmung des Zellulosegehaltes in den untersuchten Reststoffen zeigen deutlich, dass Landschaftspflegematerialien und auch alle untersuchten Stroharten mit bis zu 500 g/kgTS zum Großteil aus dieser Stofffraktion bestehen (Abbildung 15). Somit sind diese Reststoffe für die angestrebte Entwicklung der mechanisch-enzymatischen Vorbehandlung kombiniert mit einer Hydrolysestufe potentiell geeignet. Denn nur hydrolysierte Zellulose kann zur Gewinnung von Biogas genutzt werden.

Hemizellulose stellt das verknüpfende Element zwischen Zellulose und Lignin dar. Es besteht aus weitverzweigten, amorphen, kurzkettigen Polysacchariden. Die Grundbausteine dieser Polysaccharide stellen der Pentose-Zucker Xylose und die Hexose-Zucker Mannose und Galactose dar. Hemizellulose lässt sich gegenüber Zellulose leichter hydrolysieren. Im Vergleich zu Maissilage liegen die Hemizellulosegehalte der Stroharten in etwa gleich hoch. Deutlich höhere Gehalte weisen Biertreber und Heu auf.

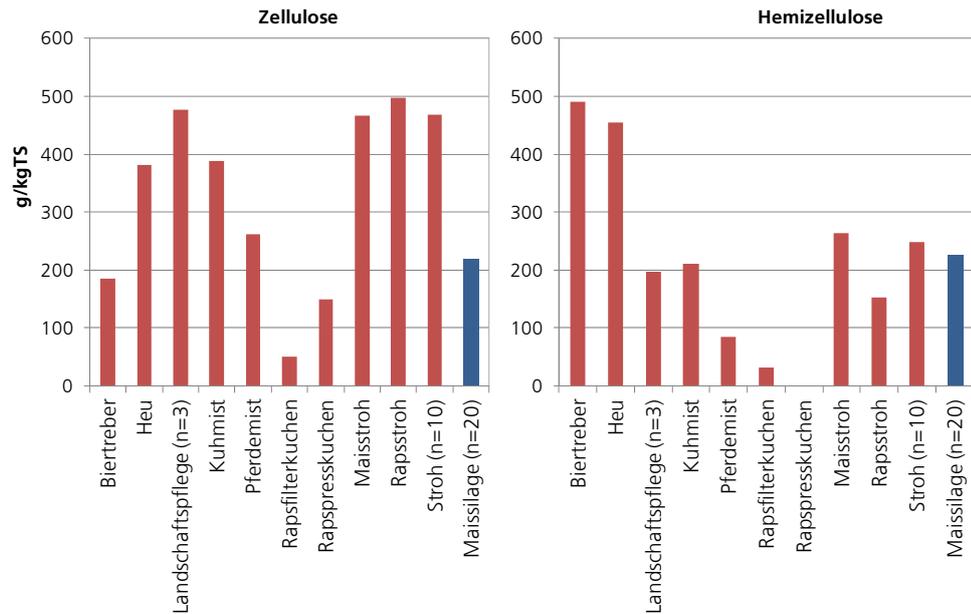


Abbildung 15 Gehalt an Zellulose und Hemizellulose von ausgewählten biogenen Reststoffen

Will man die biologische Abbaubarkeit dieser Reststoffe abschließend beurteilen, so sind zwingend der Lignin und Rohfasergehalt zu betrachten. Lignin ist ein komplexes, dreidimensionales Phenylpropan-Polymer mit Ether- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Lignin ist weiterhin schwer wasserlöslich und gibt der Lignozellulose die strukturelle Stabilität. Die Fasern der Polysaccharide werden durch Lignin verseift und fixiert. Lignin enthält keine vergärbaren Bestandteile und kann nicht zur Biogasgewinnung genutzt werden. Folglich sind der Ligninanteil wie auch der Rohfasergehalt der sehr gut abbaubaren und in Biogas umsetzbaren Maissilage sehr gering (Abbildung 16).

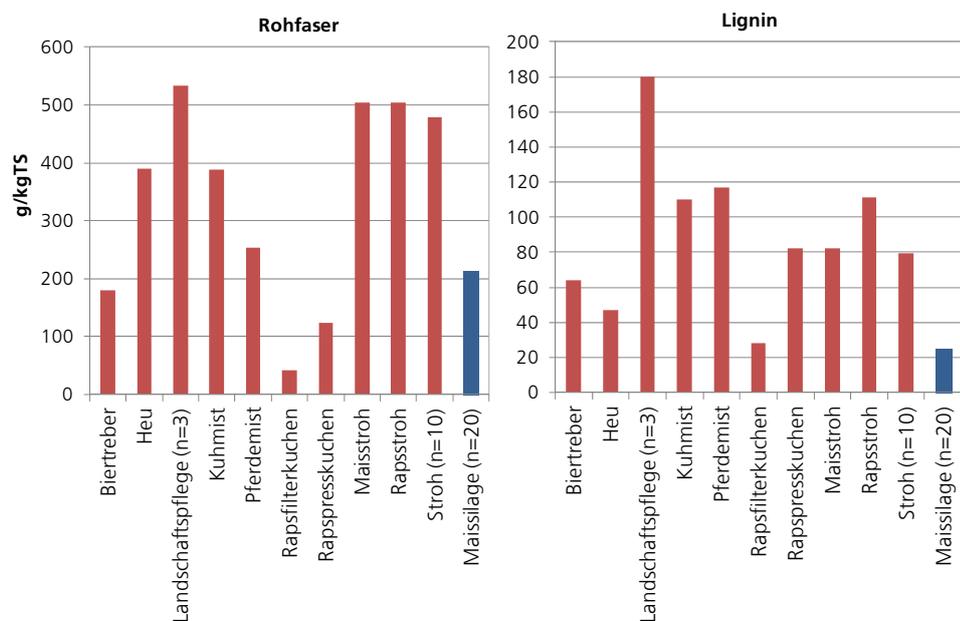


Abbildung 16 Gehalt an Rohfasern und Lignin von ausgewählten biogenen Reststoffen

Im Vergleich dazu besitzen die untersuchten Strohart bis zu 5fach höhere Ligningehalte. Besonders hohe Ligninanteile wurden bei dem verwendeten Landschaftspflegematerial nachgewiesen (180 g/kgTS). Der Rohfasergehalt ist aus

diesem Grund gleichfalls sehr hoch (534 g/kgTS) und belegt den komplexen Zusammenhalt des Lignozelluloseverbundes und die vor einer Hydrolyse schützende Wirkung des Lignins. Stroh hat niedrigere Ligninanteile als Landschaftspflegematerial, weist jedoch gleichermaßen hohe Rohfasergehalte auf (~500 g/kgTS). Hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung wurden die untersuchten Stroharten und auch Landschaftspflegematerialien für weitergehende Untersuchungen festgelegt.

6.2.1.3 Bestimmung des Biogas- und Methanertrages ausgewählter Reststoffe

In Tabelle 4 sind die Biogas- und Methanerträge für die im Rahmen des Projektes untersuchten biogenen Reststoffe angegeben. In Abhängigkeit der stofflichen Zusammensetzung der Reststoffe ergeben sich unterschiedlich hohe Biogaserträge und Methangehalte.

Tabelle 4: Gasausbeuten der untersuchten biogenen Reststoffe

	TR	oTR	Biogas	CH ₄ -Gehalt	CH ₄	CH ₄
	%	%	NI/kgoTRzu	%	NI/kgoTRzu	NI/kgFM
Biertreber	21,8	95,3	444	59,6	265	55
Heu	93,5	93,9	407	54,0	220	193
Landschaftspflegematerial	53,7	96,0	68	53,0	36	19
Kuhmist	27,9	88,4	488	55,8	272	67
Rapsfilterkuchen	96,0	84,6	912	57,8	527	428
Rapspresskuchen 1	89,6	92,2	614	60,7	372	308
Rapspresskuchen 2	91,5	89,1	736	55,8	411	335
Maisstroh	62,4	95,4	564	53,7	303	180
Rapsstroh	86,7	91,6	409	50,9	208	165
Weizenstroh	92,4	94,3	486	50,2	244	213

Die Reststoffe mit hohen Rohfett und Rohproteingehalten erzeugen bei anaerober Vergärung auch erwartungsgemäß die höchsten Methangehalte. Rapspresskuchen wie auch Biertreber bilden mit bis zu 60 Vol.%CH₄ das energetisch hochwertigste Biogas im Vergleich zu Substraten mit einem hohen Anteil an Zellulose wie Getreidestroh (50-51 Vol.%CH₄). In Abhängigkeit vom Rohfaser- und Ligningehalt lässt sich der Biogasertrag insgesamt abschätzen. Landschaftspflegematerial besitzt im unbehandelten Zustand infolge des hohen Ligningehaltes, bezogen auf die organische Trockensubstanz, den mit Abstand niedrigsten Biogasertrag.

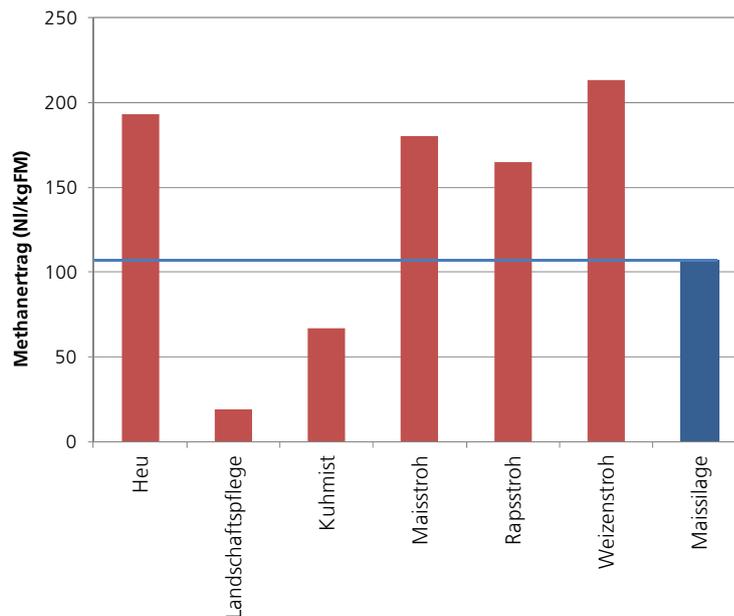


Abbildung 17 Methanertrag pro Frischmasse für ausgewählte biogene Reststoffe

Biogene Reststoffe mit einem geringen Wasser- und hohen organischen Trockensubstanzgehalt haben bezüglich der Energiedichte ausgedrückt durch den Frischmassebezogenen Methanertrag klare Vorteile bezüglich der Transporteffizienz gegenüber konventionell in Biogasanlagen eingesetzter Maissilage (Abbildung 17).

Fazit

Die Untersuchungen zur Potenzialermittlung und Auswahl biogener Reststoffe für die Biogaserzeugung insbesondere hoch lignozellulosehaltiger biogener Reststoffe auf nationaler Ebene haben folgendes gezeigt:

1. Das Potenzial an biogenen Reststoffen ist groß.
2. Das größte Potenzial liegt in der Verwendung von Getreidestroh für die Biogaserzeugung, da bundesweit große Mengen zur Verfügung stehen (Getreideproduktion) und insbesondere dadurch keine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion besteht.
3. Vorteile für die energetische Nutzung von Stroh ergeben sich aus dem niedrigen Wassergehalt und der damit einhergehenden hohen Energiedichte im Vergleich zur konventionell im landwirtschaftlichen Biogassektor eingesetzten Maissilage. Getreidestroh hat ein unerwartet hohes Gaspotenzial (oTR-spezifisch etwa 2/3 von Maissilage).
4. Eine mechanisch-enzymatische Substratvorbehandlung ist aus Sicht des Gaspotenzials insbesondere für Substrate mit erhöhtem Lignin- und Zellulosegehalt von Vorteil.

Aufgrund der Tatsache, dass Getreidestroh das mit Abstand größte energetische Potenzial besitzt, aber dessen Verwendung in Biogasanlagen bisher weder erprobt noch technisch ausgereift ist, wurden weitere Aktivitäten insbesondere zur Substratvorbehandlung und zur kontinuierlichen Vergärung im Labor- und Pilotmaßstab auf diese Substratart fokussiert. Neben Weizen- und Gerstenstroh

wurden auch Raps- und Maisstroh untersucht. Ergänzend und infolge des potentiellen Aufkommens wurde auch Landschaftspflegematerial untersucht.

6.2.2 Test und Auswahl der einzusetzenden Enzyme

Auf dem Markt gibt es zahlreiche cellulolytische und hemicellulolytische technische Enzympräparate die in Umwelttechnologie, Futtermittel-, Lebensmittel-, Papier- und Textilindustrie eingesetzt werden. Es handelt sich dabei oft um ein Enzymgemisch der verschiedenen cellulolytischen und hemicellulolytischen Enzymklassen sowie aus weiteren Enzymen wie Pecinasen und Amylasen.

Nach einer intensiven Recherche zu kommerziellen Enzymanbietern wurden in Abstimmung mit den Enzymproduktanbietern für das Vorhaben potentiell geeignete Produkte ausgewählt. Fokus wurde auf einen möglichst hohen Anteil an Cellulasen und Hemicellulasen gelegt.

6.2.2.1 Bestimmung der enzymatischen Aktivität der Endo- und Exocellulase der eingesetzten Enzympräparate – Grundlegende Untersuchungen

Um die Enzymaktivität der Endo- und Exocellulasen von den verwendeten Präparaten zu bestimmen und zu kontrollieren, wurden die folgenden grundlegenden Versuche durchgeführt. Die Versuchsbeschreibung befindet sich in Kapitel 6.1. Endocellulasen spalten dabei das Zellulosemolekül an verschiedenen Stellen zwischen zwei Glucoseeinheiten. Die Exocellulase spalte nur endständige Glucosemoleküle ab. Ausgehend von diesen Grundversuchen erfolgten Modifikationen, um die Enzymaktivitäten praxisnah (am realen Substrat oder pH-Wert abhängig) zu untersuchen.

Zunächst wurde CMC als Substrat für die Endocellulasen verwendet. In Abbildung 18 ist zu erkennen, dass alle Enzyme die CMC- Lösung (Carboxymethylcellulose) gut hydrolysieren können. Dabei hat Produkt E im Vergleich zu den anderen sechs Enzymen eine höchste Enzymaktivität von 4786 U/L erzeugt. In dem gleichen Versuch des folgenden Beleges (WANG 2012) zeigten Produkt E, Produkt B, Produkt C und Produkt D, Produkt F und Produkt G ähnliche Enzymaktivitäten. Produkt A sowie Produkt D erreichten Enzymaktivitäten von über 3500 U/L. Produkt A hatte unter gleichen Versuchsbedingungen vor rund einem Jahr eine knapp dreifach höhere Enzymaktivität erreicht (WANG 2012). Da die Lagerzeit der Enzyme ca. 1 Jahr betrug, lässt dies darauf schließen, dass Produkt A im Gegensatz zu den anderen Enzymen weniger stabil ist und schneller an Aktivität verliert.

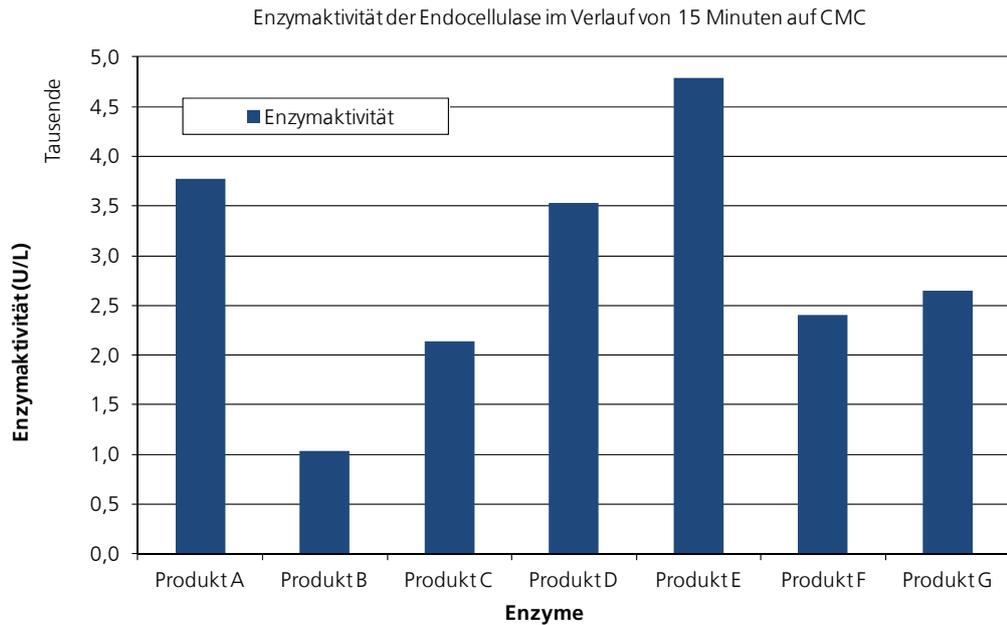


Abbildung 18 Enzymaktivität von Endocellulasen mit CMC- Test (n=3)

Die Enzymaktivität der Exocellulase ist in Abbildung 19 dargestellt. In dem Diagramm ist erkennbar, dass die Hydrolyse einzelner Fasern von Filterpapier durch Exocellulasen des Produktes E am effizientesten erfolgte. Produkt E erreichte die höchste Enzymaktivität mit 357,16 U/L, Produkt D kann den zweitbesten Wirkungsgrad der Hydrolyse verzeichnen, hier konnte eine Enzymaktivität von 188 U/L ermittelt werden. Die Probe, die mit Produkt G behandelt wurde, wies eine Enzymaktivität von ca. 92 U/L auf. Produkt A und Produkt G erreichten höhere Enzymaktivitäten als die restlichen Enzymprodukte.

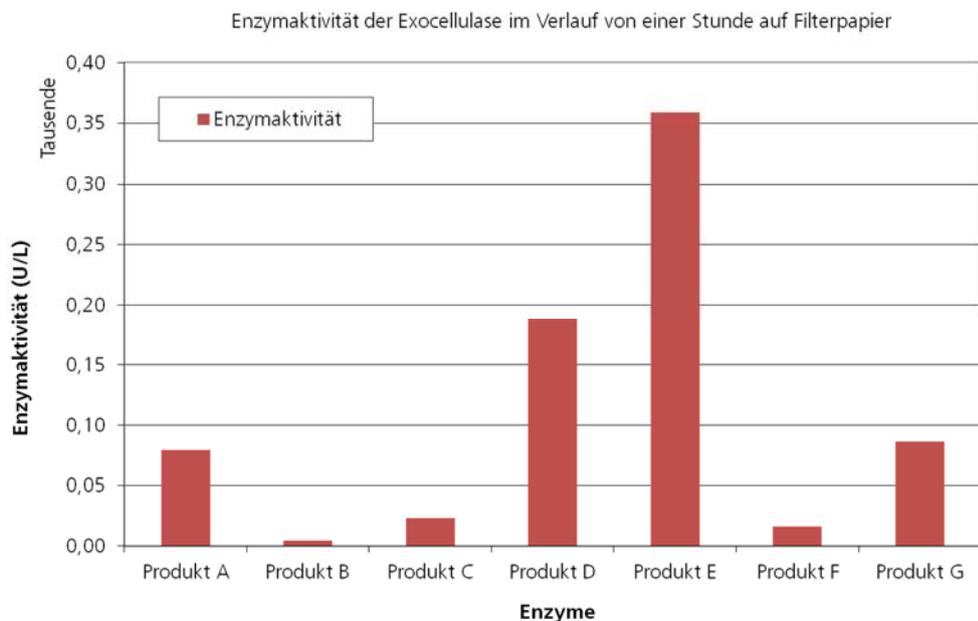


Abbildung 19 Enzymaktivität von Exocellulase mit Filterpapier (n=3)

Mit einer Enzymaktivität von etwa nur 4 U/L zeigte Produkt B die schlechteste Abbaufähigkeit für Filterpapier (Exocellulaseaktivität). Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, dass die sieben Enzyme in der Lage sind, das ideale Substrat CMC

effizienter als Filterpapier umzusetzen. Das Ergebnis wurde erwartet, weil CMC deutlich mehr Bindungsstellen für die Endocellulase aufweist. Anhand dieser und anderer Kontrollergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass alle Enzyme ihre Enzymaktivität über den Versuchszeitraum erhalten haben.

Bestimmung der enzymatischen Aktivität der Endoxylanase

Ebenso wurde die Enzymaktivität der Endoxylanase von den sieben eingesetzten Präparaten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

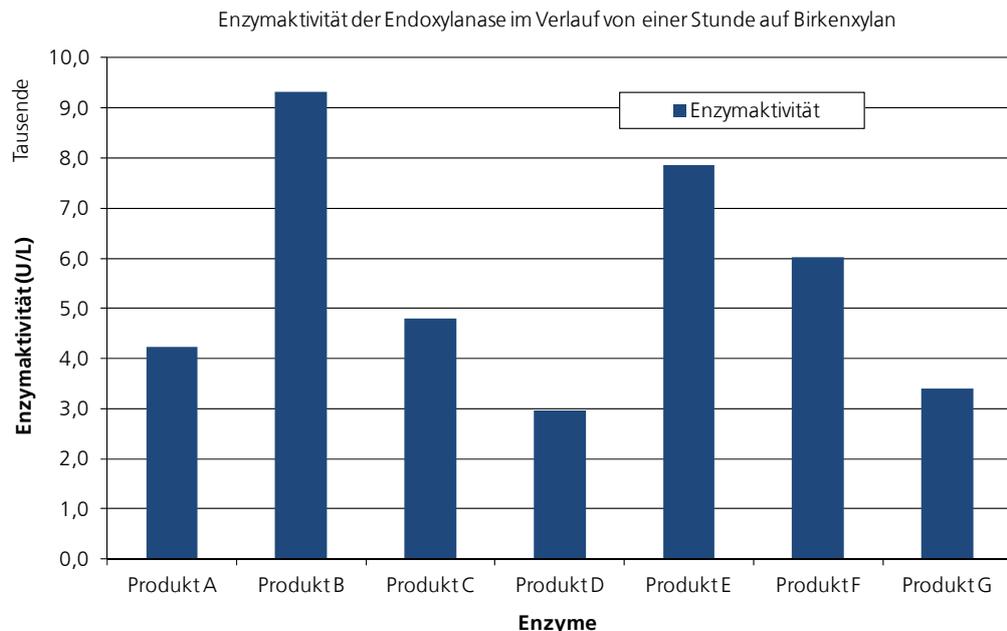


Abbildung 20 Enzymaktivität von Endoxylanase mit Birkenxylan- Suspension

Alle sieben Enzyme weisen hohe Enzymaktivitäten auf Hemicellulosen (Birkenxylan-Suspension) auf. Mit einer höchsten Enzymaktivität von 9318,39 U/L wurde Produkt B in diesem Versuch als das effektivste Enzym gekennzeichnet um Hemicellulosen aufzuspalten. Produkt B besteht aus hoch konzentrierter Hemicellulase und hat eine effektive und stabile enzymatische Wirkung auf Birkenxylan bei seinem Temperatur- und pH- Wertbereich (50- 70°C, pH-Wert 4,5- 7,0).

Produkt E erreichte die zweithöchste Enzymaktivität von Endoxylanase mit 7849 U/L. Produkt F hat eine bessere Abbaufähigkeit von Birkenxylan mit einer Enzymaktivität von 6017 U/L. Weiterhin konnte bei den Enzymen Produkt A und Produkt C eine Enzymaktivität von 4200 U/L ermittelt werden. Während bei dem Enzym Produkt D eine gute Wirkungsleistung auf Cellulose verzeichnet werden konnte, baute dieses Enzym die Birkenxylan – Suspension am schlechtesten zu Xylose ab. Im Vergleich zu den Untersuchungen zum Cellulasen Temperaturverhalten zeigten die Enzymaktivitäten von Produkt B, Produkt C, Produkt D, Produkt F und Produkt G ähnliche Werte. Produkt A hatte bei diesem Versuch eine Enzymaktivität von 6770 bis knapp 7000 U/L (50- 60 C°) erreicht. Nach einer Lagerzeit von ca. 6 Monaten seit dem letzten Versuch scheint Produkt A nicht so stabil wie die anderen Enzyme zu sein, seine enzymatische Aktivität nimmt mit längerer Lagerung langsam ab, wie schon bei der Endocellulase beobachtet wurde.

6.2.2.2 Bestimmung von pH-Wert und Temperaturverhalten der Cellulasen und Hemicellulasen

Enzyme wirken auf ihre Substrate hoch spezifisch, selektiv und sind Temperatur sowie pH-Wert sensibel. Bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen und pH-Werten zeigen Enzyme verschiedene Enzymaktivitäten. Es wurden sieben verschiedene Enzyme ausgewählt und deren Temperatur- und pH-Werte Optima untersucht.

Cellulasen - Temperaturverhalten

Für die Bestimmung des Temperatur-Optimums wurde die Enzymaktivität von Cellulasen im Temperaturbereich von 25 – 80°C untersucht.

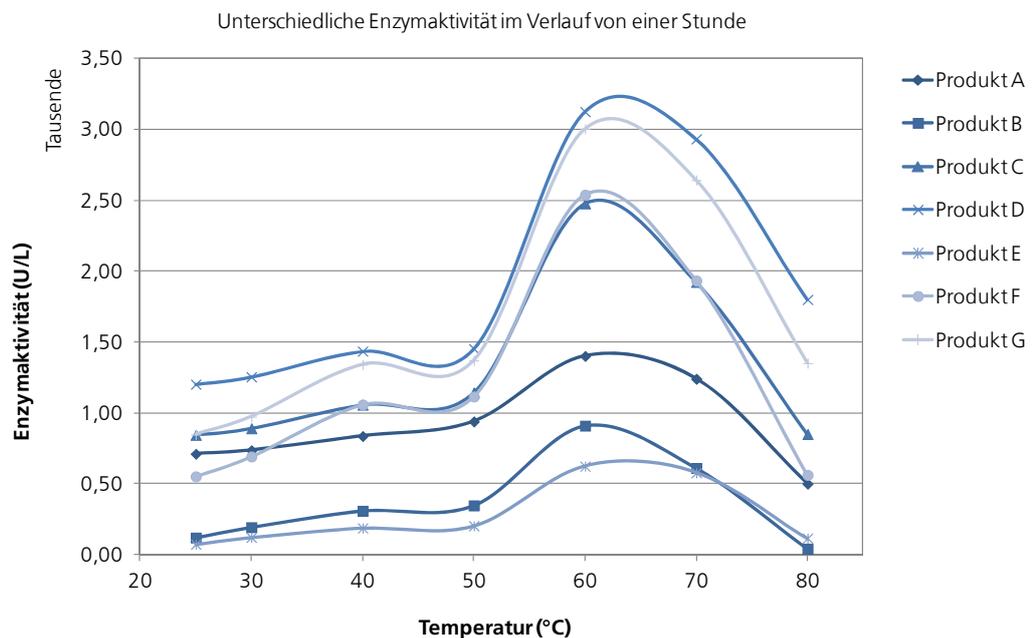


Abbildung 21 Reaktionsgeschwindigkeit (Endocellulaseaktivität) verschiedener Präparate in Abhängigkeit von der Temperatur, Substrat CMC (Enzym-/Substratverhältnis 1:11,3) , pH-Wert 4,5, Einwirkzeit 1 Stunde

Aus Abbildung 21 ist zu erkennen, dass die Enzymaktivität der Enzympräparate, mit der Erhöhung der Temperaturen ansteigt. Eine Temperaturerhöhung im Bereich von 50 – 60°C kann zu einer steigenden Reaktionsgeschwindigkeit und somit zu einer höheren enzymatischen Aktivität führen (Zeng 2007).

Bis 60 °C (Untersuchungszeitraum 1 Stunde) haben alle Enzymproben die höchste Enzymaktivität erreicht. Ab 60 °C (Temperaturoptimum) nimmt die Enzymaktivität rapid und mit steigender Temperatur proportional ab. Dieses Verhalten kann durch eine zunehmende Denaturierung mit steigender Temperatur begründet werden (ZENG 2007). Im Vergleich zu den anderen sechs Enzymproben zeigt Produkt D die höchste Enzymaktivität mit 3126 U/L. Da es aus einem gemischten cellulolytischen Enzymkomplex und Hemicellulase besteht, konnte ein sehr hoher Wirkungsgrad nachgewiesen werden. Aufgrund seiner Bestandteile aus mehreren cellulolytischen Enzymen kann Produkt G die zweithöchste Enzymaktivität bei 3004 U/L vorweisen.

Da der Hydrolyseprozess bei der Biogasherstellung länger als eine Stunde (etwa 24 Stunden) andauert, wurden die Enzyme für 24 h auf CMC (Carboxymethylcellulose) inkubiert und deren Enzymaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, um die Wirkungsoptima zu bestimmen. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um

praxisnähere Aussagen über die Temperaturoptima zu erhalten. Kaltschmitt et al. (2009) hydrolysierten enzymatisch Lignocellulose für 5 bis 7 Tage um Bioethanol herstellen zu können.

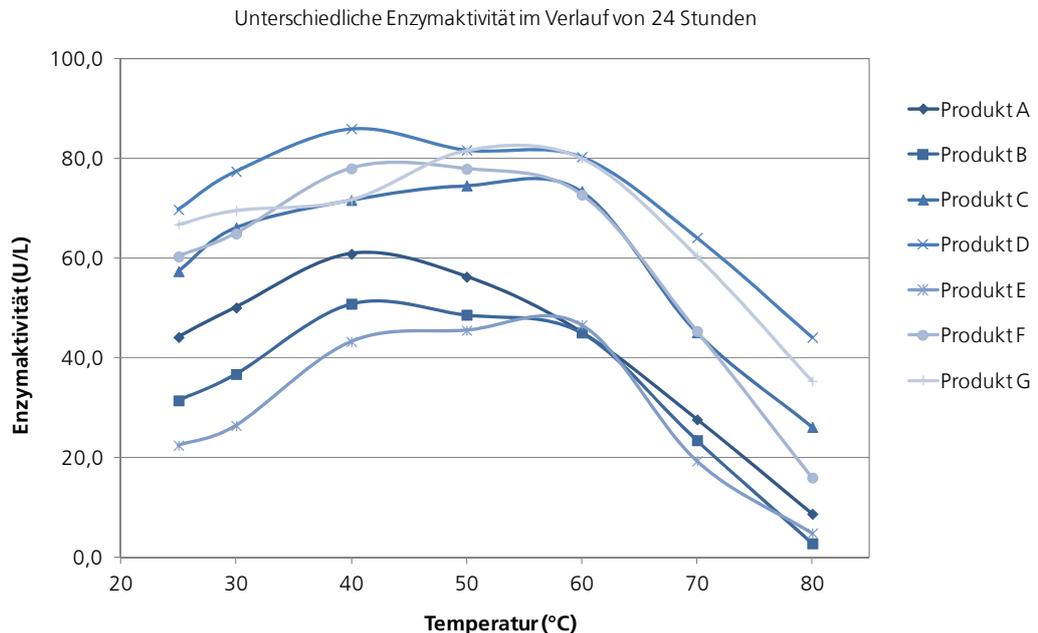


Abbildung 22 Enzymaktivität bei verschiedenen Temperaturen im Verlauf von 24 h

Anhand Abbildung 22 ist zu erkennen, dass die optimalen Temperaturbereiche zwischen 40 und 60 °C liegen, abhängig vom jeweiligen Enzym. Innerhalb 24 h wirken alle Enzyme ausreichend lange auf CMC ein, daher zeigen nicht alle in dieser Phase ihre Temperaturoptima bei 60 °C. Ab einer Temperatur von 60 °C nehmen die Enzymaktivitäten aller Enzyme mit der Erhöhung der Temperatur deutlich ab. Produkt D zeigt analog zu Abbildung 22 die höchste Enzymaktivität mit 86,05 U/L bei 40 °C. Bei 50 °C hat Cellulase die zweithöchste Enzymaktivität von 81,71 U/L erreicht. Anschließend folgen die Enzyme: Produkt F (40 °C), Accellase XC (50°C), Accellase BG (40 °C), Accellase XY (40 °C) und Produkt E (60 °C). Aufgrund der nichtlinearen Reaktions-Zeit-Verläufe und der deutlich längeren Verweilzeiten ergeben sich auch rein rechnerisch niedriger Enzymaktivitäten.

In einigen Biogasprozessen erfolgt die Hydrolyse unter thermophilen Bedingungen bis zu Temperaturen von ca. 55 °C. Faulstich et al. (2008) führten Versuche zur Verflüssigung und Aufkonzentrierung von Substratmaische aus Nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) durch. Neben der Etablierung von thermophilen Mikroorganismen untersuchten sie auch kommerziell erhältliche Enzyme zur Verbesserung der Hydrolyse des Gärgutes. Dabei lagen die Temperaturoptima der verwendeten Enzyme zwischen 35 – 65 °C. Aus diesen Ergebnissen ist es möglich, die optimale Wirkungstemperatur der Enzyme für weitere Versuche auszuwählen.

Cellulasen - Untersuchungen zum pH-Wert

Enzyme weisen eine deutliche pH-Wert Abhängigkeit bezüglich ihrer katalytischen Wirkung auf. Das Standardsubstrat Carboxymethylcellulose (CMC, low viscosity, SIGMA C5678) wurde für die ersten Untersuchungen ausgewählt. CMC bildet die Aktivität der Endocellulasen bei der Katalyse von Cellulose ab. Die Konzentration von CMC im Substrat wurde mit 20 g/L festgelegt, es sollte deutlich im Überschuss vorliegen, es ist bei dieser Konzentration bereits eine deutliche Erhöhung der Viskosität im Substratansatz erkennbar.

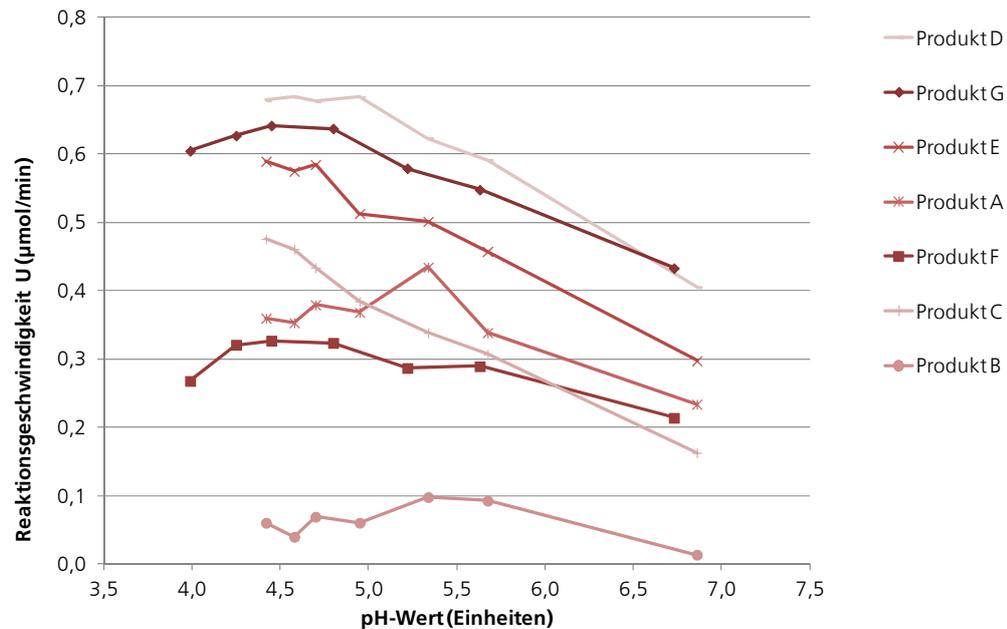


Abbildung 23 Reaktionsgeschwindigkeit (Endocellulaseaktivität) verschiedener Präparate in Abhängigkeit vom pH-Wert, Substrat CMC (Enzym-/Substratverhältnis 1:11,3) Temperatur 45°C, Einwirkzeit 15 min

Durch den Einsatz von Acetatpuffer (0,05 M und 0,2M) konnten im Bereich von pH-Wert 4 bis 7 verschiedene pH-Werte im Substrat eingestellt werden. CMC zeigte eine starke Pufferwirkung, sodass nur mit 0,2 M Acetatpuffer der pH-Wert 4,0 erreicht wurde (siehe Abbildung 23).

Bei nahezu allen eingesetzten Enzympräparaten liegt das pH-Wert Optimum unterhalb von pH-Wert 5,0. Nur die beiden Präparate Produkt A und Produkt C zeigen bei pH-Wert 5,2-5,5 eine etwas höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

Hemicellulasen

Hemicellulose ist ein wichtiger Bestandteil pflanzlicher Zellwände und gehört daher auch zu den Substraten der Biogasproduktion. Hemicellulose besteht vorwiegend aus Pentosen, diese Polypentosen umschließen die Cellulosefasern wie ein Netz und verbindet diese miteinander. Die Substratwirkungen von Pentosen im Biogasprozess sind bisher nur unvollständig aufgeklärt. In einer Biogasanlage werden die Pentose-Substrate nur unvollständig umgesetzt. Durch den effektiven Einsatz von industriell hergestellten Enzymen soll der Biogasertrag um bis zu 30% erhöht werden (PELENC et al. 2009). Um eine Optimierung der Hydrolyse in Bezug auf den Abbau von Hemicellulose mittels Xylanasen zu erreichen, wurden in diesem Versuch die pH-Wert- und Temperaturoptima der Hemicellulasen bestimmt.

Dazu wurden die unterschiedlichen Enzympräparate auf 2,5%-iger Birkenxylan-Suspension aufgebracht. In Abbildung 24 ist zu erkennen, dass die Enzymaktivität mit der Erhöhung der Temperatur ansteigt. Bis etwa 60 °C haben Produkt B, Produkt A und Produkt D ihre höchsten Enzymaktivitäten erreicht. Im Vergleich zu den anderen Enzymen kann Produkt B die höchste Enzymaktivität mit 10793,61 U/L vorweisen. Für Produkt F und Produkt G liegen die Temperatur-Optima bei 50 °C und Produkt C und Produkt E haben ihre höchsten Enzymaktivitäten bei 70 °C erreicht. Anhand der Produktbeschreibungen der Enzyme korrelieren die gemessenen Temperaturoptima sehr gut. Die Spezifität von Produkt B führte in diesem Versuch zu dem besten Ergebnis, da es aus zu einem hohen Prozentsatz aus Hemicellulase besteht. Der ermittelte Temperaturbereich von 50 bis 70°C als

Temperaturoptimum deckt sich mit den von FRETZDORFF (1978) ermittelten Ergebnissen.

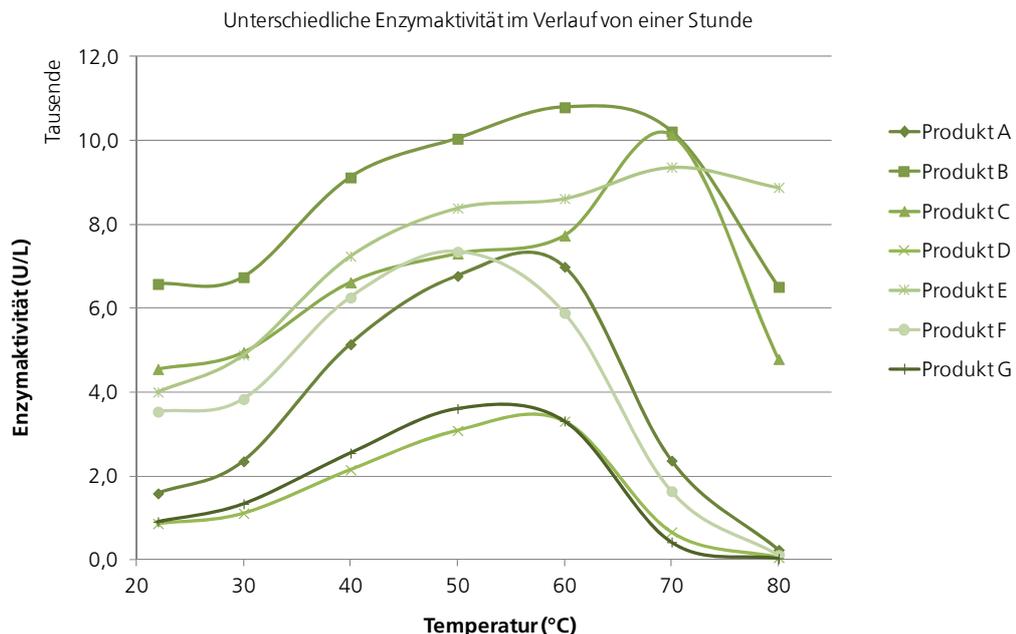


Abbildung 24 Bestimmung des Temperatur- Optimums der Hemicellulase Enzymaktivität

Der Versuch wurde vorerst nur mit einer Inkubationszeit von einer Stunde durchgeführt. Da die Enzymaktivität und das Temperaturoptimum der Enzyme auch von der Inkubationszeit abhängig ist (siehe dazu Abbildung 21 und Abbildung 22), könnte auch aus Gründen der Praxisnähe der Versuch mit einer Inkubationszeit von 24 h wiederholt werden.

Für die Ermittlung des optimalen pH-Wertes wurden drei Enzyme (Produkt E, Produkt F und Produkt G) eingesetzt. Die getesteten pH-Werte des Versuches liegen in einem Bereich von 5,0 bis 6,2. Dieser Bereich wurde gewählt, da die Wahrscheinlichkeit für das Optimum hier am höchsten ist und auch die Hydrolyse diesen Bereich überstreicht, wie frühere Untersuchungen zeigten (GHOSE 1987).

Aus Abbildung 25 kann erkannt werden, dass bei allen drei Enzymen kein signifikantes pH-Optimum gefunden werden konnte. Der optimale pH-Wert scheint in einem Bereich von 5,0 bis etwa 5,6 zu liegen. REDLHAMMER zeigte, dass diese Enzyme im Bereich von pH-Wert 4 bis 8 stabil sind, daher wurde ein niedrigerer pH-Wert nicht untersucht (REDLHAMMER et al. 1984).

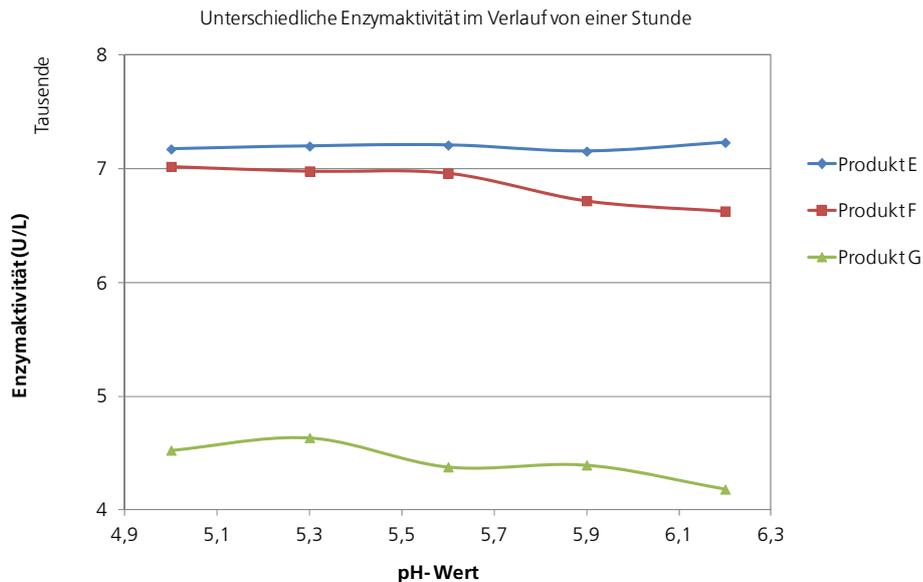


Abbildung 25 Bestimmung des pH- Optimums der Enzymaktivität

6.2.2.3 Untersuchung der Enzymaktivität auf Stroh und methodische Optimierung der Analytik (Matrixeinfluss)

Neben den idealen Substraten CMC, Filterpapier und Birkenxylyan wurden in dieser Arbeit auch reale Substrate zur Ermittlung des Wirkungsspektrums der ausgewählten Enzympräparate untersucht.

Um den Abbauprozess von Stroh verschiedener Bearbeitungszustände und unterschiedlicher Herkunft zu analysieren, wurden zwei unterschiedlich vorbehandelte Stroh-Proben verwendet. Dabei wurde die Enzymaktivität der sieben eingesetzten hydrolytischen Enzyme, die Stroh zu Monozucker spalten können, untersucht.

Voruntersuchung der Aktivität an extrudiertem Weizenstroh

Für die Voruntersuchungen wurde 400 mg zerkleinertes Stroh eingewogen, die Röhrchen wurden mit 5 ml entionisiertem Wasser und 5 ml Puffer pH-Wert 5,0 (Acetatpuffer 0,05M) versetzt. Die Ansätze wurden mit 50µl originaler Enzymlösung angesetzt. Die Probe Produkt E wurde als Suspension mit 10 mg/ ml jeweils auch mit 50µl pro Ansatz eingesetzt. Die freigesetzten Zucker (DNS-Nachweis) wurden nach 22,5 und 48 Stunden als Maß für den Substratabbau gemessen. Zu beachten war, dass das Präparat Produkt E 37 % und das Präparat Produkt A 20 % Glucose enthalten. Wichtig sind diese Werte vor allem auch für die späteren Gärtests und sind entsprechend bei der Bestimmung des Gasbildungspotenzials zu berücksichtigen. Die Glucosewerte wurden bei allen Analysen beachtet und als Blindwerte abgezogen.

Wie in der Überschrift erwähnt, sollten die Versuche einer ersten Orientierung auch zur Handhabung der Proben dienen. Weil die Ergebnisse im Vergleich zum mitgeführten Blindwert recht eindeutig sind, sollen sie an dieser Stelle dokumentiert werden. Zu beachten ist weiterhin, dass die Enzymlösungen mit 50µl auf 400 mg extrudiertes Stroh in recht hoher Konzentration eingesetzt wurden. Nachfolgend

erfolgte eine Verdünnung um den Faktor 1:10 durch den Einsatz der Flüssigkeiten (Puffer und Wasser), auch war die Temperatur von 38°C recht niedrig gewählt.

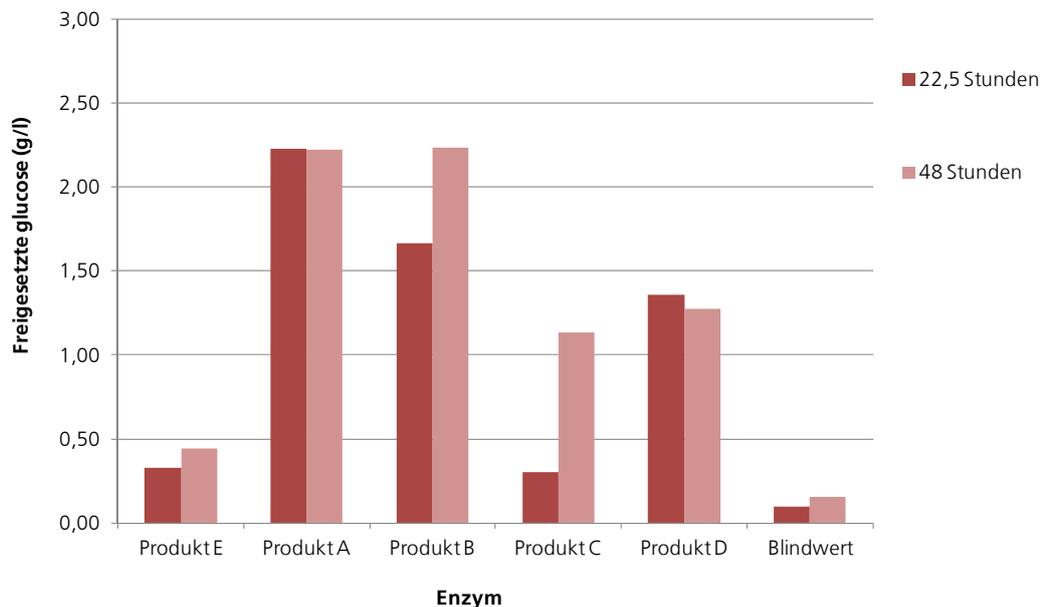


Abbildung 26 Einwirkung der Enzyme auf extrudiertes Stroh nach 1 bzw. 2 Tagen bei einer Temperatur von 38°C.

Einen deutlichen Anstieg der Glucosekonzentrationen zeigen die Proben Produkt A und Produkt B. Über einen längeren Zeitraum von 48 Stunden war Produkt C erfolgreich.

Es ist Ziel, diesen Versuch zu wiederholen und sowohl bei einer Temperatur von 50°C als auch 60°C zu führen. Es erfolge die Festlegung auf eine Temperatur von 55°C. Probleme bereitete die Suspendierung des trockenen Materials, die Proben wurden deshalb in einem Rotator bewegt. Die Partikel sedimentierten bei Stillstand des Rotators später zu Boden. Bei den folgenden Vorversuchen wurden auch die Präparate Produkt G und Produkt F getestet.

Ein weiterer Orientierungsversuch erfolgte bei einer Temperatur von 60°C. Die Ergebnisse waren sehr überraschend, denn es stellte sich heraus, dass das Präparat Produkt E viel Zucker freisetzt. Im Gegensatz zum ersten Versuch wurde jedoch 40 mg auf 400 mg Stroh eingesetzt. Die Flüssigpräparate wurden mit 40µl auf 400mg Stroh eingesetzt.

Einzelne Strohpartikel setzten sich, wie schon im Rotator, oberhalb der Flüssigkeitsgrenze als ringförmige Kruste ab. Die Proben wurden deshalb nur zu Beginn intensiv geschüttelt und dann stehen gelassen.

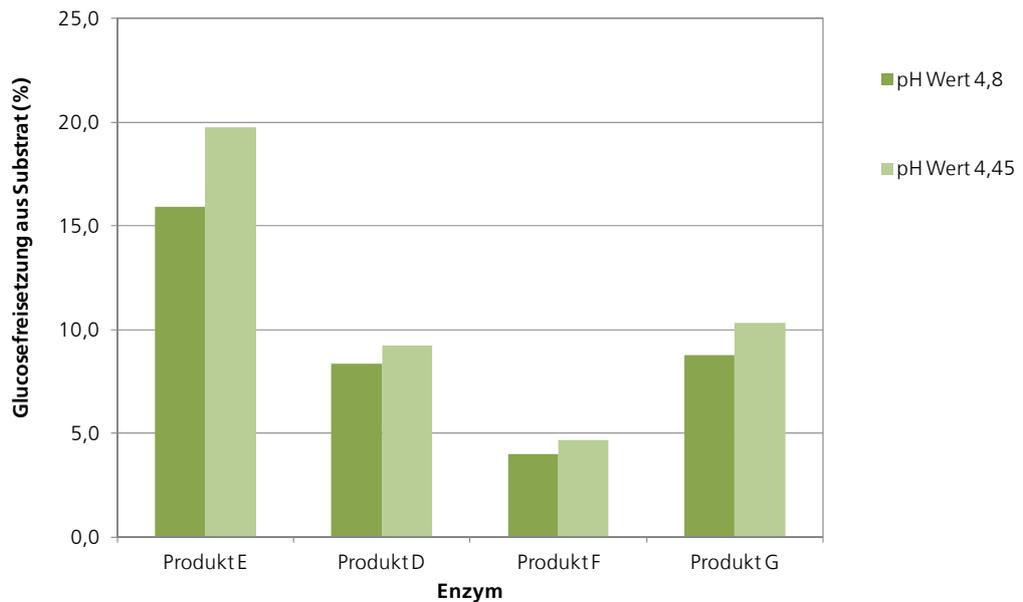


Abbildung 27 Zuckerfreisetzung in % bezogen auf die Feststoffeinwaage, Verweilzeit 24h.

Bezieht man die freigesetzte Glucose auf die Gesamteinwaage können die in Abbildung 27 beschriebenen Freisetzungen beobachtet werden. Berechnet wurde die Masse der freigesetzten Glucose im Ansatz und nachfolgend zur Gesamteinwaage ins Verhältnis gesetzt.

Durch intensiveres Durchmischen sind laut Literatur höhere Ausbeuten erreichbar. Dies soll in weiteren Versuchen erprobt werden, allerdings gibt es noch keine Lösung für das Aufschwimmen des Strohs. Der etwas saurere pH-Wert zeigte tendenziell höhere Ergebnisse.

Voruntersuchungen zu nass extrudierten Strohproben mit und ohne Enzymeinsatz während der Extrusion

Zur Ermittlung des idealen Zugabeortes der Enzymprodukte zum Prozess, wurde auch der Zugabeort noch vor der mechanischen Behandlung (Extrusionsschritt) untersucht. Dazu wurde eine Enzym-Lsg. hergestellt und dem unbehandelten Stroh vor der Extrusion beigemischt. Als Enzym wurde das Präparat Produkt G eingesetzt. Der Nachweis der Enzymaktivität erfolgte vorerst durch Einwaage von 400 mg Material und die Zugabe von 5 ml Pufferlösung pH-Wert 4,5. Nach einer Aufenthaltszeit von 24 Stunden wurde der freigesetzte Zucker in den Ansätzen bestimmt. Es zeigten sich erstaunlicherweise höhere Zuckerkonzentrationen bei einer Temperatur von 50°C gegenüber 60°C. Im Vergleich mit Ergebnissen in Abbildung 21 ist hier die Verweilzeit deutlich länger und wahrscheinlich eine thermische Inaktivierung der Enzyme und damit deren Primärwirkung zu bemerken.

Diese Untersuchungen wurden ebenfalls ohne mechanische Rührereinrichtung durchgeführt und müssen wiederholt werden, um das Ergebnis zu bestätigen und zu untersetzen.

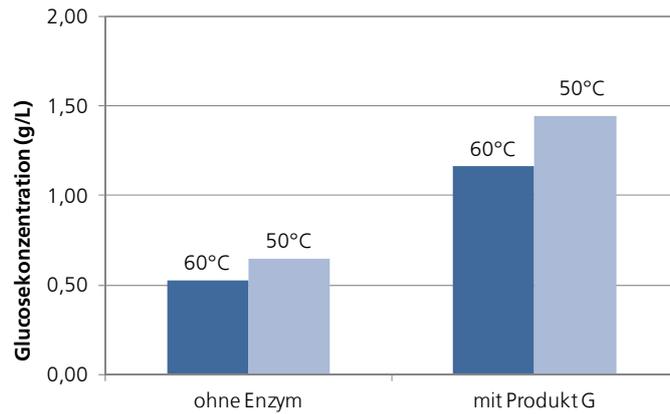


Abbildung 28 Glucosefreisetzung aus nass extrudiertem Probenmaterial jeweils mit und ohne Enzym (Produkt G) behandelt nach 24 Stunden Einwirkzeit, pH-Wert 4,5 Acetatpuffer 0,2M

Dazu wurde eine Standardaddition (Glucose) durchgeführt, um eine methodische Optimierung der Analyse zu ermöglichen. In Abbildung 29 und Abbildung 30 wurde die freigesetzten Zuckermengen (reduzierende) der zwei unterschiedlich vorbehandelten Strohprodukte dargestellt. Die Probenentnahmen erfolgten nach 7, 24 und 48 h.

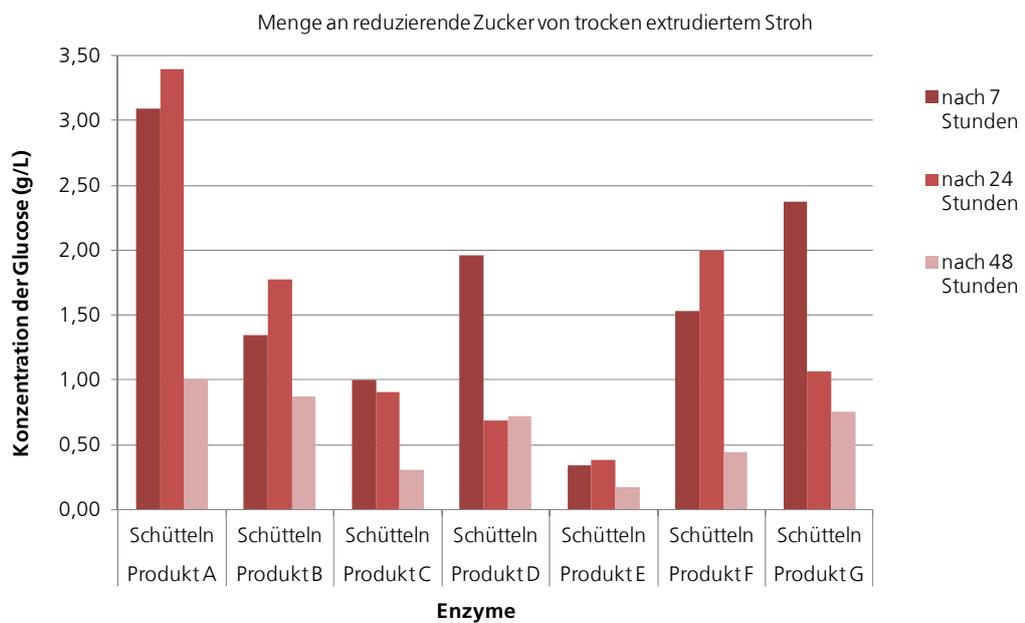


Abbildung 29 Konzentration der reduzierenden Glucose des trockenen Strohs (55°C, pH 5,3 Acetatpuffer 0,2 M)

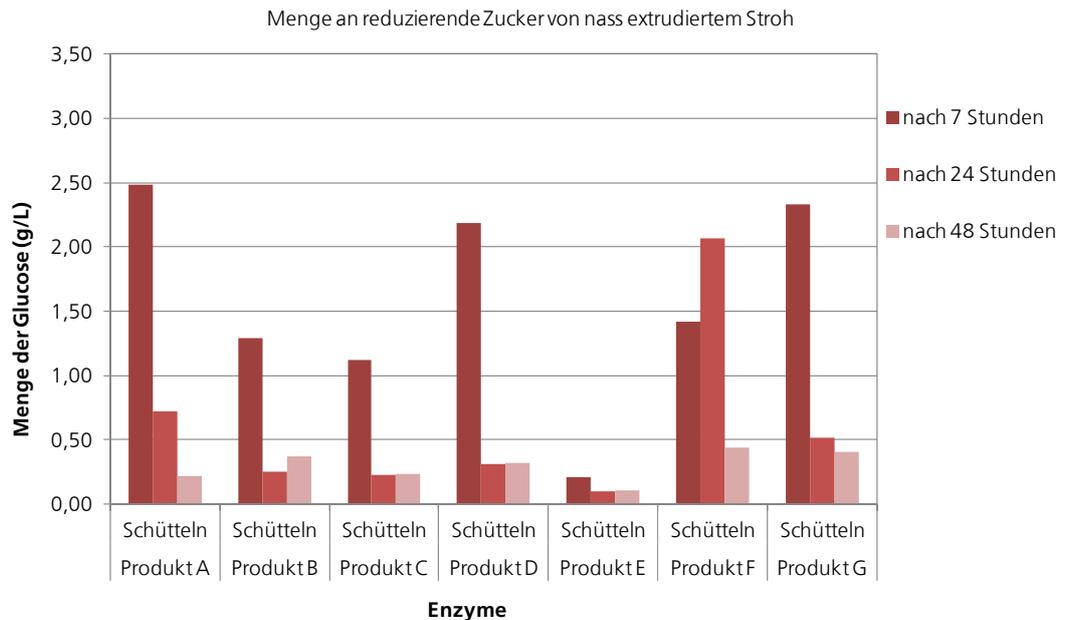


Abbildung 30 Konzentration der reduzierenden Glucose des feuchten Strohs (55°C, pH 5,3 Acetatpuffer 0,2 M)

Aus Abbildung 29 und Abbildung 30 ist ersichtlich, dass bei den Proben, welche das Enzym Produkt A enthielten, zu jedem Zeitpunkt der Entnahme die höchste Menge an reduzierendem Zucker nachgewiesen werden konnte. Damit hat Produkt A im Vergleich zu den anderen Enzymen, den höchsten Wirkungsgrad auf Stroh und kann dieses am schnellsten und effektivsten abbauen.

Produkt A, Produkt B und Produkt F zeigen ein ähnliches Verhalten, Stroh in Glucose in Abhängigkeit der Zeit aufzuspalten. Diese drei Enzymproben erreichen nach den ersten 24 h die höchste Enzymaktivität, zu diesem Zeitpunkt konnte die höchste Glucosemenge nachgewiesen werden. Produkt E zeigte den geringsten enzymatischen Wirkungsgrad auf extrudiertes Stroh mit nur knapp 0,4 g/L freigesetzter Glucose. Die Ergebnisse des Abbauprozesses von nass extrudiertem Stroh sind in Abbildung 30 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass bei den Enzymen Produkt C, Produkt D und Produkt F eine gleiche Menge an reduzierenden Zucker nachgewiesen werden konnte, als bei trockenem Stroh. Produkt F hat die höchste Glucosemenge nach einer Inkubationszeit von 24 h erreicht, bei allen anderen Enzymen konnte die Maximalkonzentration reduzierender Zucker nach 7 h nachgewiesen werden. Dabei hat Produkt A bei trocken extrudiertem Stroh die höchste Glucosemenge mit knapp 2,5 g/L und Produkt E die geringste Menge des Monozuckers mit ca. 0,2 g/L umgesetzt.

Aus diesem Versuch ist zu erkennen, dass Produkt A, Produkt D, Produkt F sowie Produkt G in der Lage sind, die beiden Strohsorten mit unterschiedlichen Bearbeitungszuständen gut abzubauen. Da Produkt E im Gegensatz zu den anderen Enzymen im Verhältnis von 1:100 verdünnt verwendet wurde, zeigt Produkt E die geringste Wirkung auf den enzymatischen Abbau von Stroh.

Da die Konzentration reduzierender Zucker bei Verwendung von nass extrudiertem Stroh insgesamt geringer ist, liegt an den verschiedenen Aktivierungszeitpunkten der autoaktiven Mikroorganismen. Aufgrund der höheren Feuchtigkeit finden diese bessere Lebensbedingungen vor. Im Falle von Produkt F zeigen die Ergebnisse die Eignung des Enzymproduktes für Trocken- und Nassfermentation.

Um zu untersuchen, ob eine mechanische Stimulation einen Einfluss auf die Aktivität der Enzyme hat, wurde ein weiterer Versuch unter gleichen Bedingungen aber ohne Schütteln während der Inkubation durchgeführt. Dazu wurde trocken sowie nass extrudiertes Stroh mit jeweils einer Enzymprobe analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt.

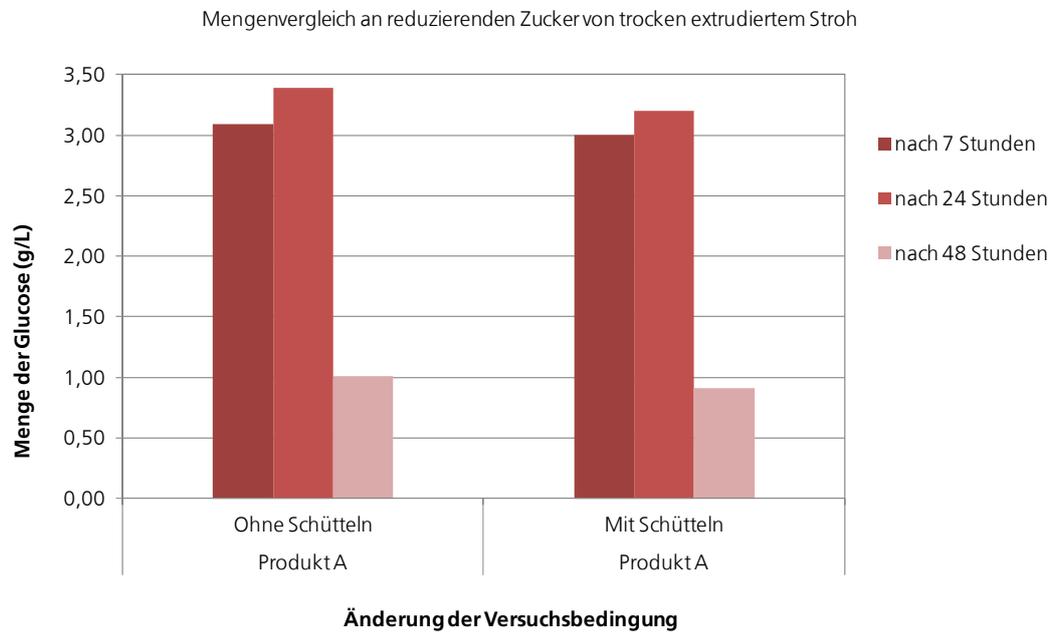


Abbildung 31 Vergleich des Einfluss mechanischer Stimulation (trockenes Stroh)

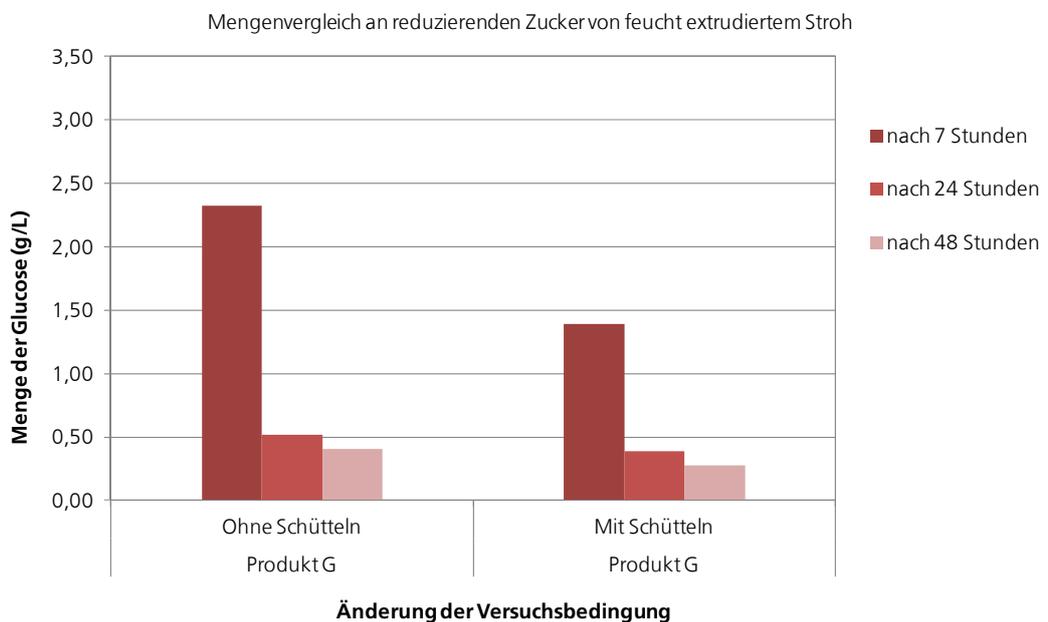


Abbildung 32 Vergleich des Einfluss mechanischer Stimulation (feuchtes Stroh)

Anhand Abbildung 31 ist ersichtlich, dass das Enzym Produkt A durch mechanische Stimulation in seiner Wirkungsweise nicht beeinflusst wurde. Die Strohproben wurden mit und ohne Schütteln in gleicher Menge zu reduzierenden Zucker aufgespalten. Aus Abbildung 31 kann eine mechanische Stimulation auf das Enzym Produkt G vermutet werden. Dabei konnte bei den Proben unter Schütteln etwas mehr reduzierender Zucker nachgewiesen werden als ohne Schütteln.

Aus Abbildung 32 ist der Einfluss mechanischer Stimulation besonders für die ersten Stunden ersichtlich, da durch das Schütteln eine gleichmäßigere Verteilung des Enzyms im Substrat erreicht wird. Dies führt zu einer Verstärkung der Anfangsreaktion, da damit das Stroh schneller aufgespalten werden kann.

Weiterhin sind aus diesen Abbildungen die unterschiedlichen Aktivierungszeitpunkte der autoaktiven Mikroorganismen zu erkennen. Ab 24 h ist ein intensiver mikrobieller Abbau bei trockenem Stroh nachweisbar. Im Vergleich dazu sind die Mikroorganismen im feuchten Stroh durch die vorhandene Feuchtigkeit bereits aktiviert und führen nach 24 h zu einer deutlich verminderten Glucosekonzentration. Je länger der Inkubierungsprozess bei dem Versuch mit feuchtem Stroh andauert, desto weniger reduzierender Zucker kann nachgewiesen werden.

Matrizeinfluss durch die Standardaddition mit Glucose

Die Standardaddition ist ein klassisches Verfahren um Matrizeinflüsse auf unbekannte Komponenten quantitativ zu bestimmen und die chemische Analytik zu überprüfen. Die Matrizeinflüsse bei komplexen Materialien, wie Stroh oder auch Landschaftspflegematerial sind beachtlich. Deshalb wurde dieses recht aufwendige Verfahren gewählt um die oftmals geringen Unterschiede im Wirkungsmechanismus der Enzyme herauszufinden. In diesem Versuch wurden die Proben mit einer Standard Glucoselösung mit bekannter Konzentration 0,5 und 1 mM zweimal dotiert. Nach einer linearen Regression wurde die Konzentration der undotierten Proben erhalten. Die Ergebnisse wurden grafisch ausgewertet und mittels linearem Regressionsverfahren ausgewertet und dargestellt.

In Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Standardaddition des trocken extrudieren Strohs nach einer Inkubationszeit von 7 h dargestellt. Aus Abbildung 33 wurde die Glucosekonzentration der Proben im Verlauf von 7 h durch Bestimmung des Nullpunktes der Trendlinien ermittelt

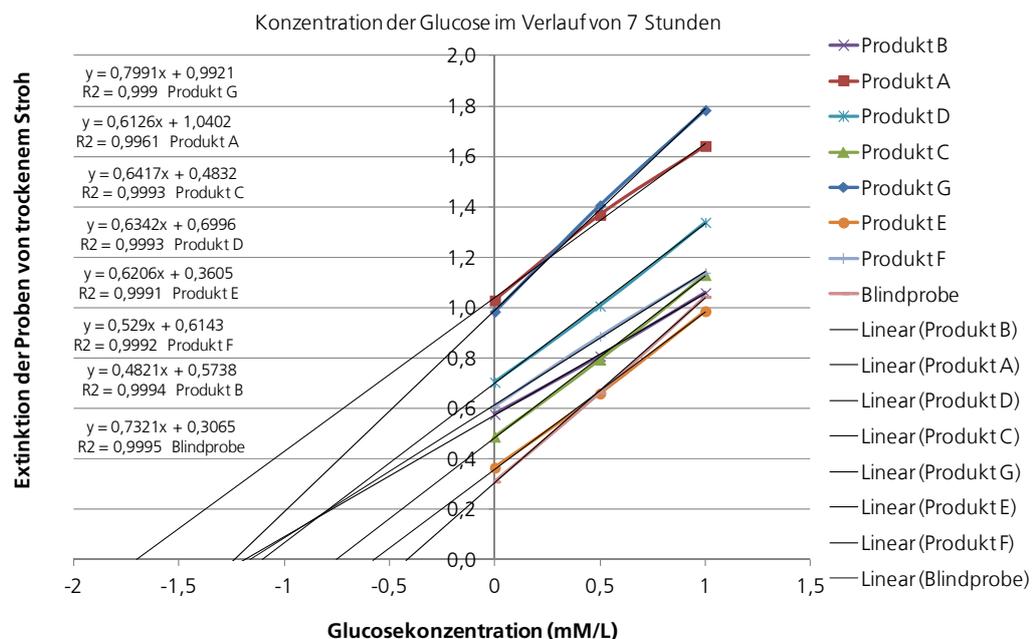


Abbildung 33 Ergebnisse der Standardaddition von trocken extrudiertem Stroh (ausgewählte Beispiele)

Die Glucosekonzentrationen der Versuchsproben wurden grafisch in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt.

Für alle sieben Enzymprodukte entstanden die größten Glucosemengen nach den ersten sieben Stunden der Inkubationszeit. Je länger die Proben inkubiert und von den Enzymen hydrolysiert wurden, desto weniger Glucosemoleküle wurden nachgewiesen. Nach 48 h wiesen die Versuchsprobenlösungen nur noch eine sehr geringe Glucosekonzentration auf. Vor allem die Proben mit Produkt A sowie Produkt G erreichten nach 7 h die höchste Glucosekonzentration mit 3,4 g/L. Das heißt, dass Produkt A und Produkt G das trocken extrudierte Stroh am effektivsten umsetzen konnten. Produkt B, Produkt D und Produkt F haben ein ähnliches Verhältnis wie aus dem Diagramm zu sehen ist. Im Gegensatz zu den anderen Enzymen konnte bei der Versuchsprobe, auf die Produkt E gewirkt hat, die niedrigste Glucosekonzentration nachgewiesen werden. Nach der ersten Probenentnahme hat Produkt E nur zirka 1,16 g/L Glucose umgesetzt.

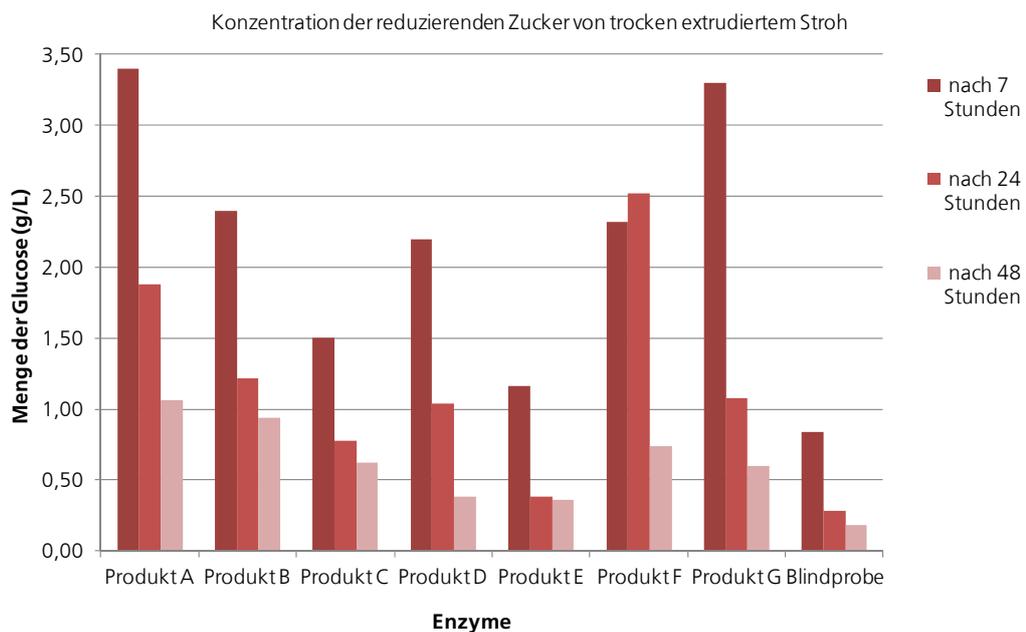


Abbildung 34 Ergebnisse der Standardaddition von trocken extrudiertem Stroh (ausgewählte Beispiele)

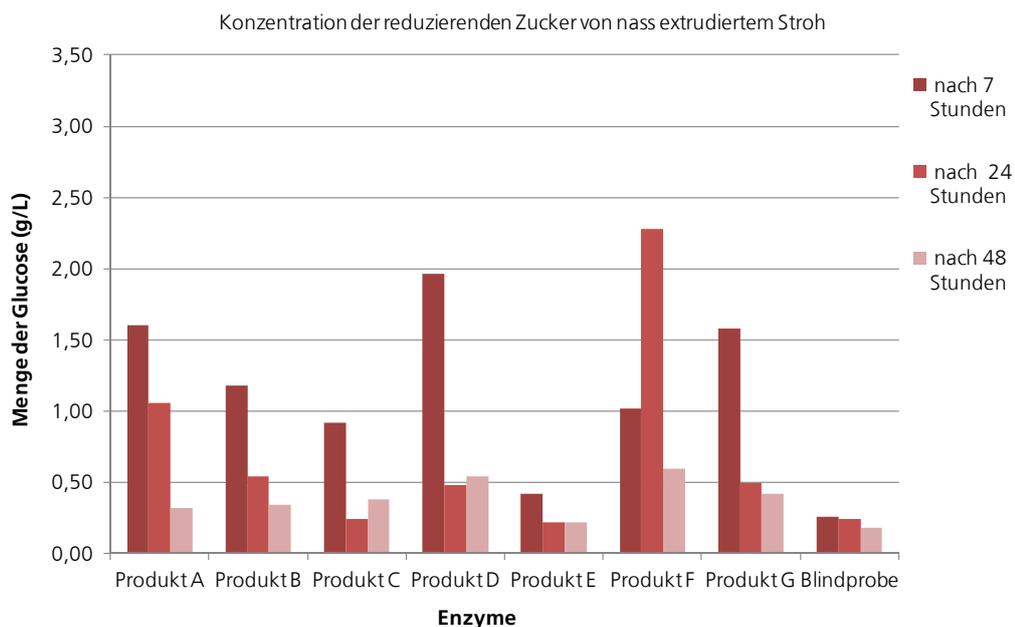


Abbildung 35 Ergebnisse der Standardaddition von nass extrudiertem Stroh (ausgewählte Beispiele)

Substrat (Stroh) wurde vor Beginn des Versuches nicht thermisch vorbehandelt, daher sind Mikroorganismen vorhanden, welche das Stroh zu Glucose reduzieren und diese dann verbrauchen, um weiter zu wachsen. Dies kann durch eine Blindprobe ermittelt werden. In der Blindprobe wurde anstatt Enzym nur destilliertes Wasser gegeben, dabei senkte sich die Glucosekonzentration mit steigender Inkubationszeit, analog zu den Proben, welche vom Enzym behandelt wurden.

In Abbildung 35 ist erkennbar, dass bei dem feuchten Substrat, behandelt mit Produkt D nach sieben Stunden, die höchste reduzierende Zuckerkonzentration nachgewiesen werden konnte. Alle sechs Enzyme, außer Produkt F, haben analog zu trocken extrudiertem Stroh nach den ersten sieben Stunden ihre höchste Wirkungsleistung gezeigt. Produkt A und Produkt G haben fast die gleiche Glucosekonzentration (1,60 g/L) erzeugt, aber im Vergleich nur die halbe Glucosekonzentration von dem trockenen Stroh. Produkt E ist das am wenigsten effektive Enzympräparat bei beiden Vorbehandlungsmethoden von Stroh.

Im Unterschied zu dem trockenen Stroh hat Produkt F erst nach 24 h Inkubationszeit die höchste Glucosekonzentration mit 2,28 g/L bei dem Substrat im feuchten Zustand erreicht. Zwar wirkte Produkt F auf nass extrudiertes Stroh langsamer als auf trocken extrudiertem Stroh, trotzdem konnte bei beiden Substraten fast die gleiche Menge der Glucose ermittelt werden.

In diesem Versuch wurden zwei unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Zuckerfreisetzung eingesetzt. Die Ergebnisse sowie Verhältnisse des Diagramms sind teilweise nicht identisch gewesen. Es könnte daran liegen, dass eine Abweichung beim Pipettieren oder bei der Probenentnahme der Versuchslösungen (Fasern und Partikel) stattfand. Zusammenfassend ergibt sich, dass Produkt F ein geeignetes Enzym für die Biogasumwandlung darstellt, dabei ist es unerheblich ob nass oder trocken extrudiertes Stroh als Substrat zur Verwendung kommen soll, da der Wirkungsgrad in beiden Fällen stabil ist.

Einfluss der Partikelgröße von Stroh auf die Enzymwirkung

Um den Einfluss der Vorzerkleinerung von Stroh auf die Effektivität der Enzymprodukte hin zu untersuchen, wurden Versuche an definiert zerkleinertem Stroh 1 mm und 20 mm sowie an extrudiertem Stroh durchgeführt. Dazu wurden die Strohproben in Acetatpuffer gegeben und bei 55°C mit und ohne Enzymzugabe nach 24, 48 und 72h Inkubationszeit auf die Konzentration an reduzierenden Zuckern sowie CSBgelöst untersucht. In den Stroh-Pufferansätzen wurden mittlere TR-Gehalte von 3% eingestellt. Das gewählte Enzymprodukt G wurde dabei 100fach höher dosiert, als es in der Praxis eingesetzt werden würde (0,01 g/gTR). Der Acetatpuffer und die Reaktionstemperatur von 55°C wurden gewählt, um für die enzymatische Wirkung optimale Milieubedingungen zu schaffen.

Abbildung 36 gibt die Entwicklung des pH-Wertes nach 0, 24, 48 und 72 Stunden wider. In Abhängigkeit der Partikelgröße des Strohs versäuerten die Proben unterschiedlich schnell. Je kleiner die Partikelgröße des Substrates ist, desto niedriger war der Start-pH und desto schneller versäuerten die Proben. Durch die gezielte Enzymzugabe verstärkte sich zunächst dieser Effekt unabhängig von der Partikelgröße.

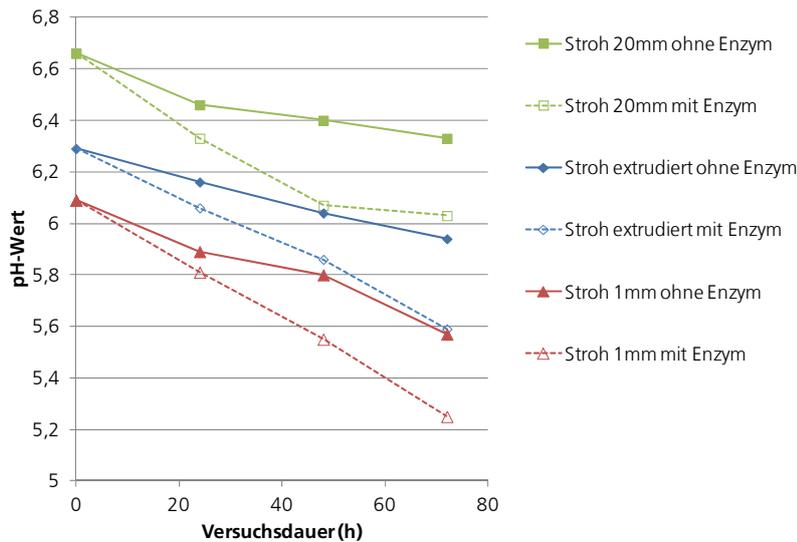


Abbildung 36 pH-Wert Verlauf von Stroh verschiedener Partikelgröße mit und ohne Enzym

Um eine genauere Aussage über die Ursache treffen zu können, werden zunächst die primären Freisetzungspunkte (Reduzierende Zucker) bewertet. Abbildung 37 gibt die Analyseergebnisse anschaulich wieder. Unabhängig von der Partikelgröße erhöhen sich die reduzierenden Zucker mit fortschreitender Hydrolysedauer in allen Ansätzen. Je kleiner die Partikelgröße ist, desto höher ist auch der Startwert zu Beginn des Versuches. Das Maximum wurde in den Ansätzen ohne Enzymzugabe nach 48h Hydrolysedauer erreicht. Mit fortschreitender Aufenthaltszeit reduzieren sich die Konzentrationen der red. Zucker wieder, was auf einen Abbau bzw. die Bildung der organischen Säuren durch autochthone Mikroorganismen hindeutet. Mit der Addition von Enzymen wurde das Maximum bereits nach 24h erreicht, anschließend reduzierten sich die Konzentrationen analog zum Versuch ohne Enzymzugabe. Wobei die Freisetzung von Zuckern durch Enzyme auf extrudiertem Stroh im Vergleich zu 1 mm zerkleinertem Stroh am deutlichsten war. Deutlich schwächer ist die enzymatische Wirkung auf grob geschnittenes Stroh von 20 mm Länge.

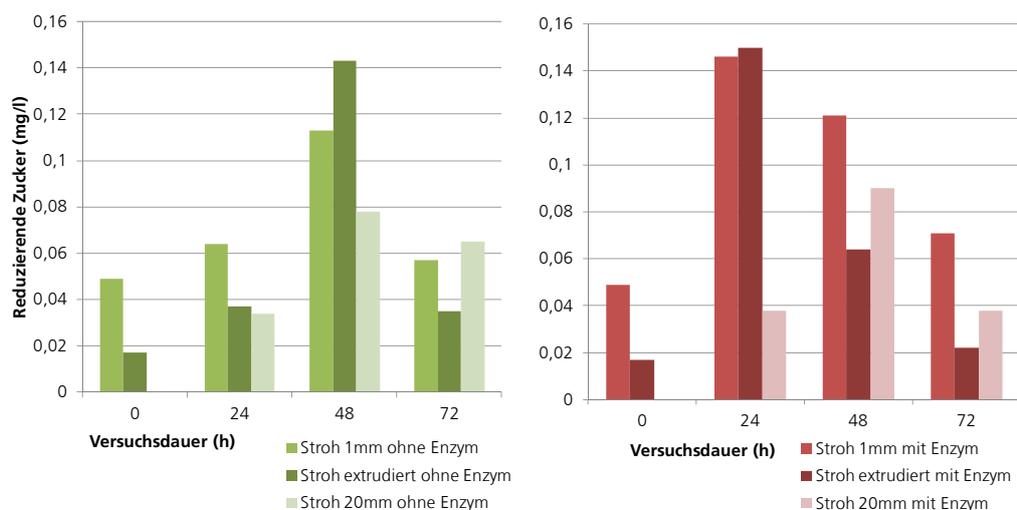


Abbildung 37 Konzentration der reduzierenden Zucker von Stroh verschiedener Partikelgröße mit und ohne Enzym

Mit und ohne Enzymzugabe ist die Hydrolyse von größerem Material deutlich langsamer, als im Vergleich zu den relativ fein zerkleinerten Strohproben. Weiterhin ist die Ausbeute an reduzierenden Zuckern durch Enzymzugabe bei kaum

mechanisch aufgeschlossenen Stroh weniger stark ausgeprägt. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass je stärker der Aufschluss von Stroh im Vorfeld der Enzymzugabe vollzogen wird, desto besser ist die Zugänglichkeit der Enzyme auf das Substrat und damit auch die Ausbeute an monomeren Zuckern. Unbeachtet der Enzymaddition wird die Freisetzung von löslichen monomeren Zuckern durch einen weitergehenden mechanischen Aufschluss der Substrate begünstigt und beschleunigt.

In Abbildung 38 wird der Summenparameter CSBgelöst in den verschiedenen Ansätzen gezeigt. Im Gegensatz zu den reduzierenden Zuckern gibt dieser Summenparameter die beschleunigende Wirkung der Enzyme nicht so deutlich wider, wie der Gehalt an reduzierenden Zuckern. Dennoch ist das Maximum der CSBgelöst-Konzentration nach 24h bei Enzymzugabe festzustellen. Die Ansätze ohne Enzymzugabe setzten mit zunehmender Aufenthaltszeit gleichfalls CSB frei. Die größten Steigerungen wurden dabei für den Ansatz mit 20 mm vorzerkleinertem Stroh festgestellt. Ungeklärt blieb, warum die mit einer Schneidmühle vorbehandelten Proben (1 und 20mm) generell höhere CSB-Frachten freisetzen, als der Ansatz mit trocken extrudiertem Stroh.

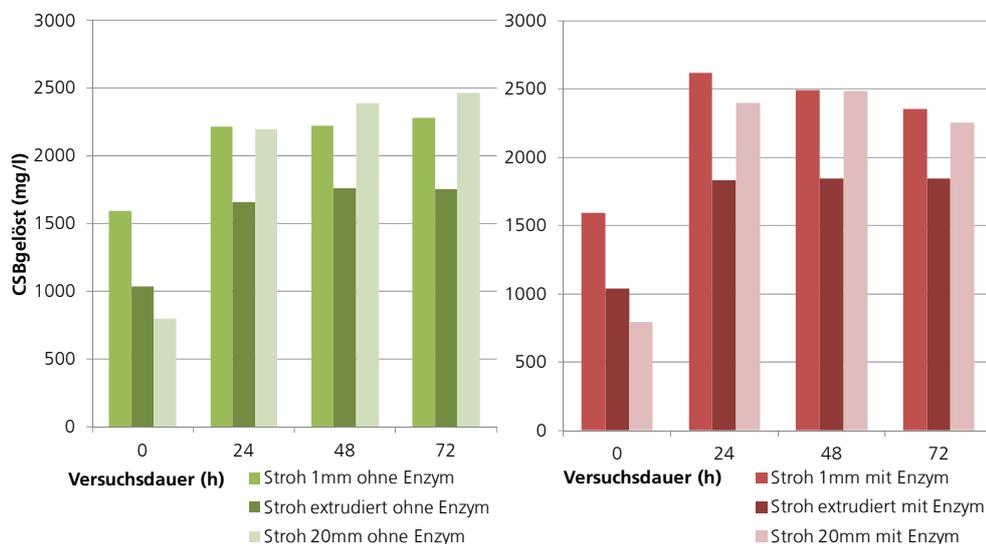


Abbildung 38 Konzentration CSBgelöst von Stroh verschiedener Partikelgröße mit und ohne Enzym

Insgesamt ist festzuhalten, dass sich die Enzymaddition unabhängig von der Partikelgröße der Substrate positiv auf die Freisetzung von gelöstem organischen Material auswirken. In Abhängigkeit von der Partikelgröße wurde die Hydrolysephase von lignozellulosehaltigen Substraten durch Einsatz von Enzymen innerhalb der ersten 24 h am deutlichsten beschleunigt. Nach ca. 24 – 48 h reduzierte sich die Aktivität der Enzyme zunehmend und die enzymatische Wirkung wurde durch andere Prozesse wie die Bildung organischer Säuren aus den Monomeren überlagert.

6.2.2.4 Untersuchung der Enzymaktivität auf Landschaftspflegematerial

Als weiteres reales Substrat wurde extrudiertes Landschaftspflegematerial für die sieben ausgewählten hydrolytischen Enzyme eingesetzt. Die Versuchsdurchführung wurde im Anhang beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 und Abbildung 40 grafisch dargestellt, der Zuckergehalt der Blindproben wurde abgezogen.

Aus Abbildung 39 ist ersichtlich, dass fünf Enzymproben nach den ersten 24 h der Inkubationszeit ihren besten Wirkungsgrad erreicht haben. Bei den Enzymen Produkt D und Produkt G konnte eine fast gleiche Menge der Glucosekonzentration von ca. 0,82 g/L nach den ersten zwei Probenentnahmen nachgewiesen werden. Die Versuchsproben mit Produkt A haben die höchste umgesetzte Menge an Glucose bei jeder Probenentnahme erzeugt. Nach 24 h konnte eine maximale Glucosekonzentration von 1,94 g/L durch den Einsatz von Produkt A produziert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass Produkt E weniger Glucosemoleküle aus dem extrudierten Landschaftspflegematerial freisetzt als die anderen Enzymprodukte. Zwar konnte bei Produkt E nach 24 h ebenfalls die höchste Glucosekonzentration bestimmt werden, aber sie betrug nur 0,2 g/L. Um die Analyse der Versuchsproben zu reproduzieren, wurde eine Standardaddition mit einer Glucose-Lösung durchgeführt, deren Auswertung ist in Abbildung 20 dargestellt.

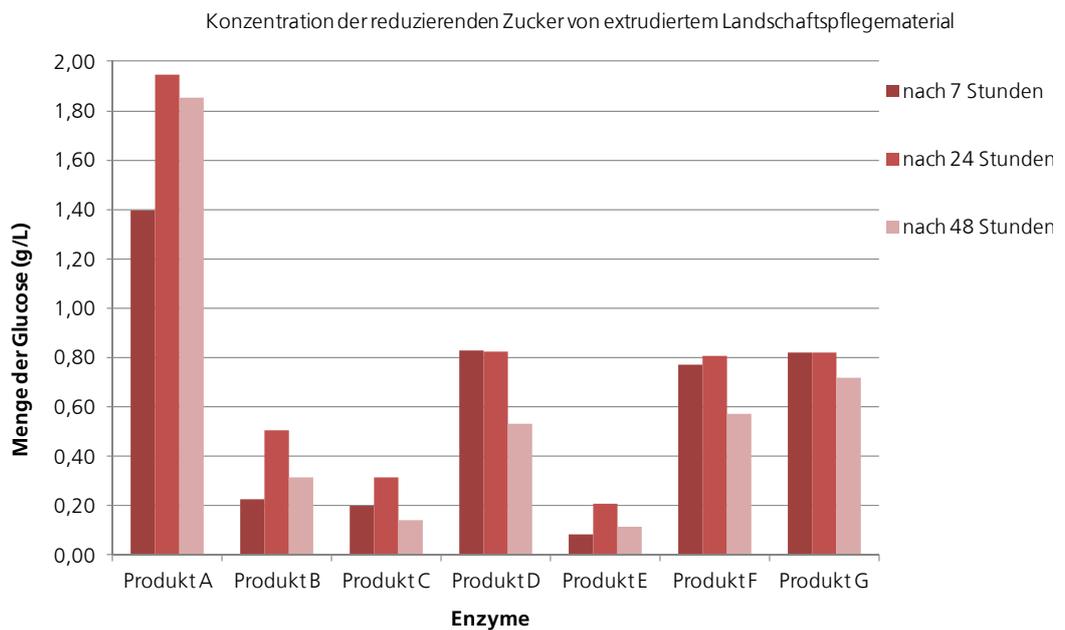


Abbildung 39 Konzentration der reduzierenden Zucker vom Landschaftspflegematerial

Die Abbildung 40 zeigt ein ähnliches Verhältnis der Glucosekonzentration der drei Probenentnahmen wie Abbildung 39, die höchsten Glucosekonzentrationen wurden nach 24 h durch alle sieben enzymatischen Präparate erreicht. Dabei sind deutlich höhere Glucosekonzentrationen bei den Enzympräparaten Produkt A und Produkt G nach 24 h als nach 7 h zu verzeichnen.

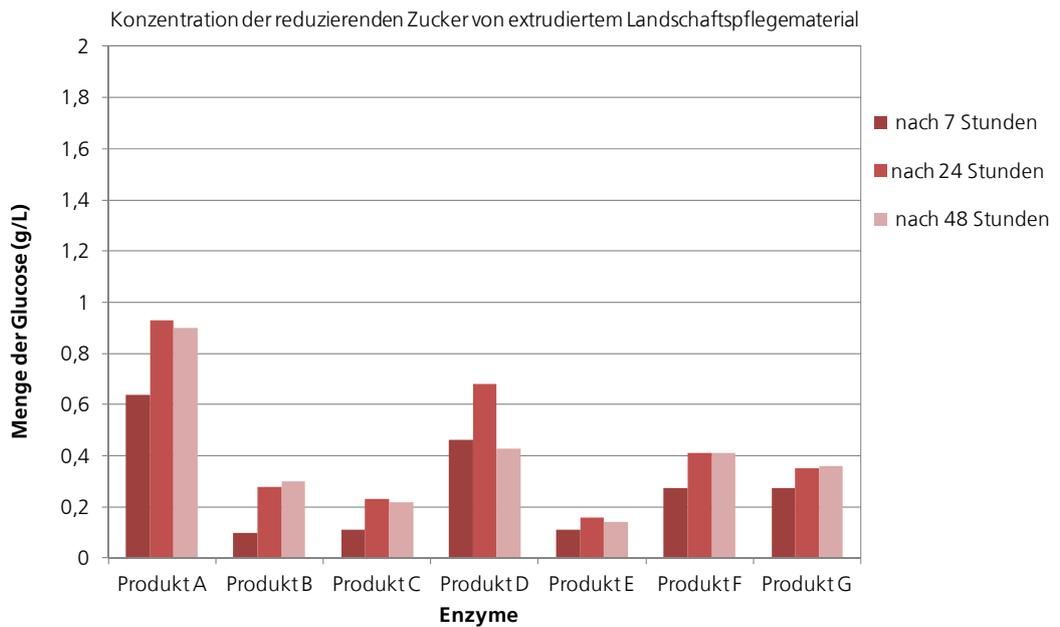


Abbildung 40 Bestimmung der Glucosekonzentration durch Standard-Addition

Die Proben, die mit Produkt A behandelt wurden, weisen im Vergleich zu den anderen Enzymen die höchste Glucosekonzentration von 0,93 g/L auf. Darauf folgt das Enzym Produkt D mit einer Glucosekonzentration nach 24 h von knapp 0,7 g/L. Die Auswertung der Versuchsergebnisse zeigen, dass Produkt A extrudiertes Landschaftspflegematerial am besten enzymatisch aufspalten kann. Dies ist auf den zugrunde liegenden cellulolytischen Enzymkomplex zurückzuführen. Produkt D, Produkt F sowie Produkt G zeigen ebenfalls eine sehr gute Wirkungsleistung um ihr Substrat in Glucosemoleküle umzusetzen. Dagegen konnte Produkt E das Landschaftspflegematerial eher schlecht in reduzierenden Zucker umwandeln, was daran liegt, dass Produkt E als trockenes Pulver gelagert und im Verhältnis 1:100 mit destilliertem Wasser verdünnt wurde. Aufgrund der unvollständigen Auflösung sind bei der fertig hergestellten Enzymlösung kleine Körnchen sichtbar. Beim Pipettieren von Produkt E kann somit nicht garantiert werden, dass für jede Versuchsprobe die genau gleiche Konzentration von verdünntem Produkt E verwendet wurde.

Im Vergleich zu dem Substrat Stroh wurde aus extrudiertem Landschaftspflegematerial weniger reduzierender Zucker umgesetzt. Dies ist von dessen inhomogener Zusammensetzung und der damit verbundenen geringeren Verwertbarkeit zur Biogaserzeugung abhängig (BAHRS 2009). Besonders die Partikelgrößen beeinflussen die Effektivität der Enzyme sowie den Biogasertrag erheblich (KHULLAR et al. 2013).

6.2.2.5 Untersuchung des inhibitorischen Potenzials von Gärrest-Rezirkulat auf die Enzymaktivität

Da für die Erzeugung von Biogas Substrate mit einem möglichst geringem Wassergehalt eingesetzt werden, wird der Gärrest zur Bereitstellung von Prozessflüssigkeit nach der Vergärung separiert und die Flüssigphase im Kreislauf weiter verwendet. In diesem Versuch wurde das inhibitorische Potenzial von Gärrestfiltrat auf die Enzymaktivität der unterschiedlichen Enzympräparate untersucht. Der Versuchsprozess wurde im Anhang näher beschrieben, die Auswertung der Ergebnisse können aus Abbildung 21 und 22 entnommen werden.

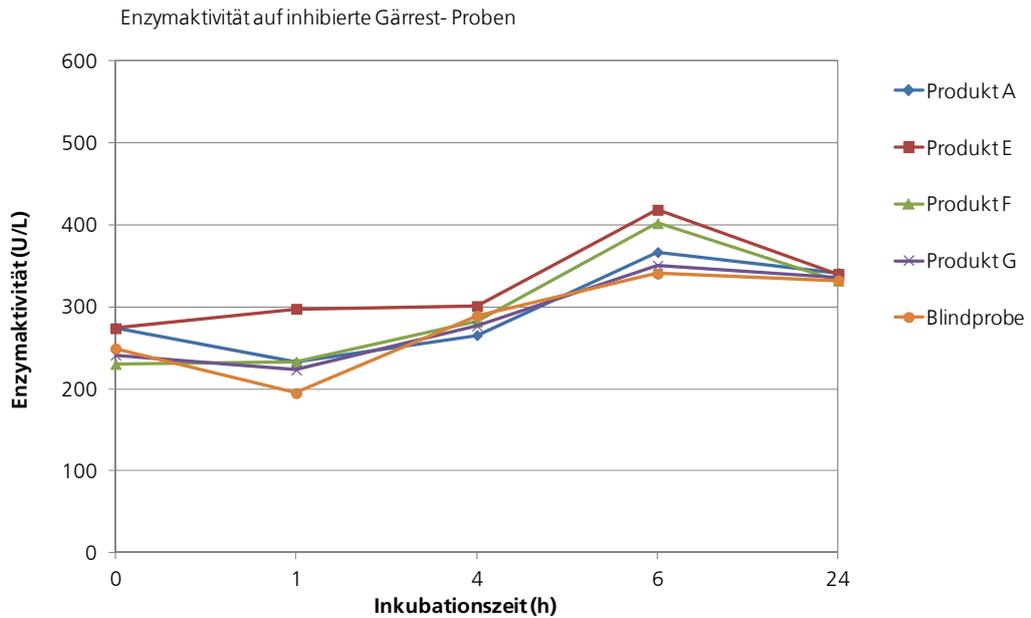


Abbildung 41 Enzymaktivität auf inhierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)

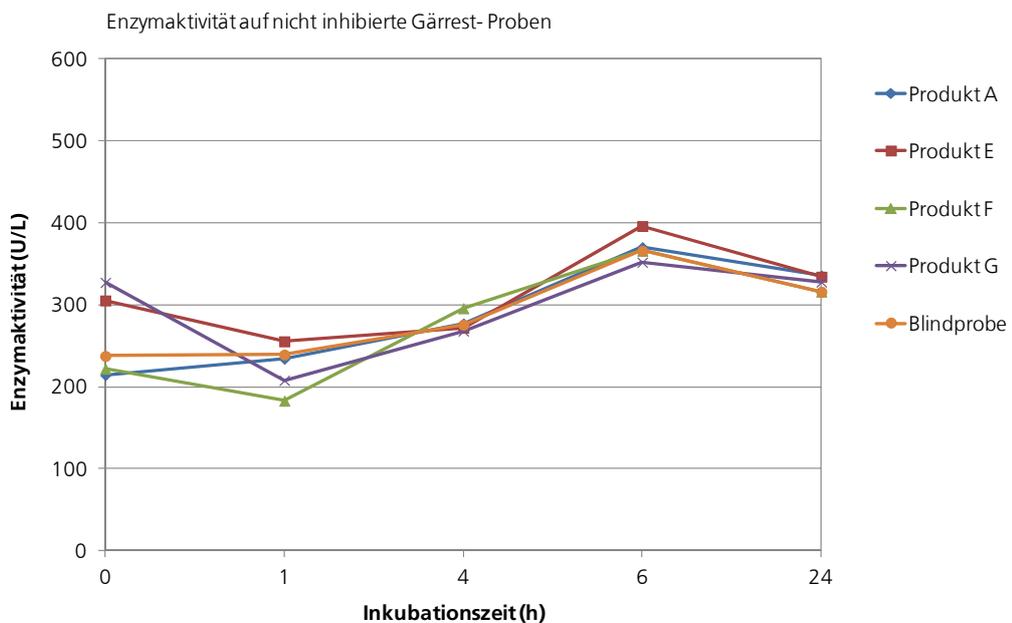


Abbildung 42 Enzymaktivität auf nicht inhierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)

Beim Vergleich der Abbildungen 21 und 22 kann erkannt werden, dass die inhierte Gärrest- Proben (thermisch behandelt), die durch die fünf eingesetzten Enzyme zu Glucose aufgespalten wurden, geringfügig eine höhere Enzymaktivität aufweisen als die nicht inhierten Gärrest- Proben. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Mikroorganismen in dem flüssigen Gärrest durch eine thermische Vorbehandlung (1 h bei 75 °C) inaktiviert wurden und damit die umgesetzte Glucose nicht mehr verwerten konnten. Um mikrobielle Prozesse auszuschließen, wurde der Gärrest jeweils thermisch behandelt und im Vergleich unbehandelt untersucht.

Nachdem die erste Probenentnahme nach der Vermischung von Enzym und Gärrest sofort durchgeführt und die Proben durch einen CMC- Test untersucht wurden, zeigt das Enzympräparat Sam Power im Vergleich zu den anderen Enzymen eine deutlich höhere Enzymaktivität. Bei Sam Power konnte die Enzymaktivität auf ca.

772 U/L im Fall der inhibierten Gärrest- Proben bestimmt werden und im Fall der nicht inhibierten Proben auf etwa 724 U/L. Nach einer Stunde Inkubationszeit sinken die Enzymaktivitäten aller Enzyme auf ein Minimum. Dabei verzeichnete Produkt E auf beiden unterschiedlich bearbeiteten Gärrest- Proben die höchste Wirkungsleistung nach einer Stunde von ca. 255 U/L Enzymaktivität bei den nicht inhibierten Proben und 300 U/L Enzymaktivität bei den inhibierten Proben.

Im weiteren Inkubationsverlauf erhöhen sich die Enzymaktivitäten wieder. Bei allen Enzymen außer dem Präparat Sam Power konnte nach sechs Stunden Inkubation die maximalen Enzymaktivitäten ermittelt werden. Insgesamt unterscheiden sich die Enzymaktivitäten nicht deutlich voneinander, aber Produkt E zeigt gegenüber den anderen Enzymen höhere Werte.

Die Enzymaktivitäten aller Enzyme zeigen bei allen Gärrestproben ab einer Inkubationszeit von einer Stunde einen sehr ähnlichen Verlauf. Vermutlich verbindet sich ein Inhaltsstoff des Gärrestes fest mit den Enzymen unter Bildung eines Enzym Substrat Komplexes. Das Enzym wird danach langsam wieder freigesetzt.

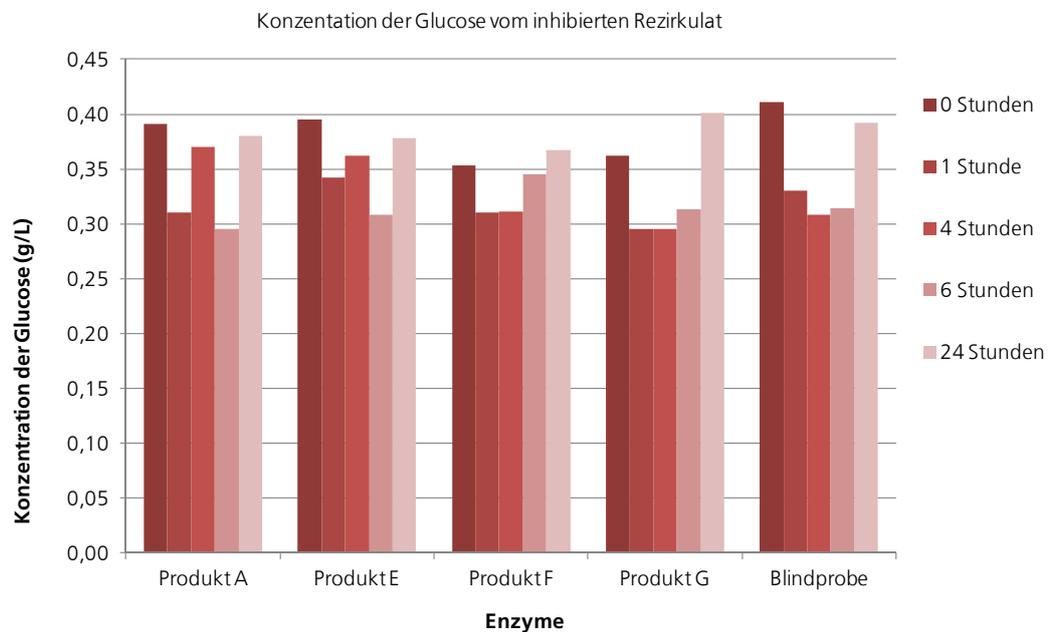


Abbildung 43 Enzymaktivität auf nicht inhibierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)

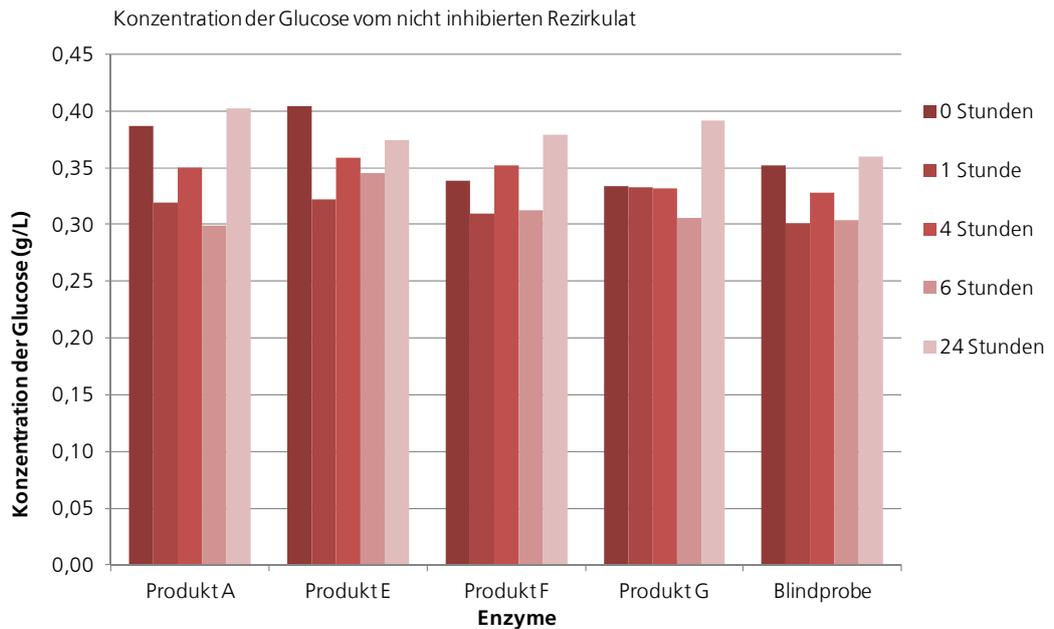


Abbildung 44 Enzymaktivität auf nicht inhibierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)

Neben dem CMC- Test zur Bestimmung der Glucosekonzentration wurde eine Versuchsdurchführung mit Hilfe der Standardaddition einer Standard Glucoselösung (Konzentration von 4 g/L) eingesetzt, um die Menge der aufgespalteten Glucose vom Gärrest zu quantifizieren.

Die Zugabe von Gärrest zum Analysenansatz stellt seitens der Analytik eine enorme Herausforderung dar. Die Probenmatrix ist überaus komplex aufgebaut und zudem für die photometrische Analytik wenig geeignet, aufgrund der schwarzen Färbung der Proben. Die Standardaddition sollte dort zur Aufklärung beitragen.

Die Versuchsdurchführung wurde im Abschnitt A2.9 beschrieben und die Versuchsbedingungen der Standardaddition (Glucose) wurden in der Tabelle 6 dargestellt.

In Abbildung 24 und ist zu erkennen, dass die maximale Glucosekonzentration aller Proben nur 0,4 g/L betrug. Zwar haben die inhibierten Gärrest- Proben durch Enzyme eine geringfügig größere Menge an Glucose freigesetzt, aber die Grafik zeigt ebenfalls wie in Abbildungen 21 und 22, dass die Enzyme sich mit einem Inhaltsstoff des Gärrests zusammen verbunden haben.

Aus den Auswertungen der Proben mit inhibiertem Rezirkulat ist ersichtlich, dass Sam Power, Produkt E und Produkt A im Gegensatz zu den anderen Enzymen mehr Substrat in Glucose nach der ersten Probenentnahme umgewandelt haben. Nach einer Inkubationszeit von 24 Stunden haben Sam Power und Produkt G die größte Menge an Glucose mit zirka 0,4 g/L produziert. Da nach Auswertung der Messwerte bei Abzug der Blindprobe zum Teil negative Ergebnisse entstanden, wurde die Glucosekonzentration der Blindprobe nicht abgezogen. Abbildung 29 zeigt, dass die Ergebnisse der nicht inhibierten Gärrest- Proben einen geringen Unterschied aufweisen. Dabei hat Produkt E seine höchste Glucosekonzentration bei der ersten Probenentnahme von zirka 0,4 g/L erreicht.

Nach 24 Stunden haben Produkt A, Produkt G und Sam Power die größte Glucosemenge mit 0,4 g/L umgewandelt. Der Versuch durch Standardaddition zeigt,

dass die Enzyme nach dem Inkubieren nicht mehr effektiv auf das Substrat wirken konnten.

Das Rezirkulat (flüssiger Gärrest) ist ein sehr pastöses Material und der Gewinn der Flüssigkeit ist sehr schwierig. In diesem Versuch wurde ebenfalls das Rezirkulat mit zwei Verfahren zur Gewinnung der Flüssigphase eingesetzt. Zum einen wurde der flüssige Gärrest filtriert und zum anderen zentrifugiert. Dabei zeigt die Flüssigphase durch Zentrifugation einen geringeren Feststoffanteil. Es wäre zu untersuchen, ob die höhere Effizienz der Zentrifugation den größeren Aufwand rechtfertigt.

Untersuchung der Effizienz der Enzyme direkt nach der Hydrolyse

Für diese Untersuchungen wurde die Hydrolyse am IKTS durchgeführt und in Gärgefäßen (Schikanekolben mit Gummiseptum) an der TU Dresden unter Zugabe von Enzymen weitergeführt. Die Gefäße wurden mit Stickstoff gespült und nachfolgend bei 55°C für 24 Stunden unter Schütteln (120 U/min) inkubiert. Nach 24 Stunden wurde der Druck in den Gärgefäßen (Gasmessung mit Fa. Keller Leo3) über eine Injektionskanüle und das Septum ermittelt. Den Gärgefäßen wurden zuvor Enzyme unterschiedlicher Menge zugesetzt. Es zeigte sich eine sehr geringe positive Tendenz bei der Biogasbildung durch die Enzymzugabe. Das Spektrum der organischen Säuren und auch der Gaszusammensetzung zeigten keine repräsentativen Unterschiede bei Zugabe von Enzymen unterschiedlicher Mengen.

Bei der Zugabe von Produkt E in deutlicher Überdosierung (ca.100-facher) wurde eine deutliche Menge an Wasserstoff freigesetzt. Die Gaszusammensetzung wurde jeweils direkt aus dem Gäransatz mit einem mobilen Micro Gaschromatographen () untersucht.

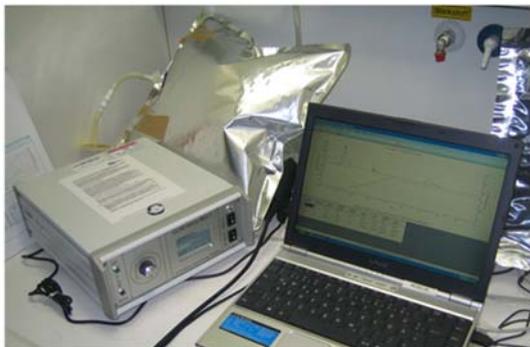


Abbildung 45 Mobiler µ-GC zur Messung der Hydrolysegasqualität

Nachfolgende Untersuchungen bei der Bestimmung der organischen Säuren mittels stationärer Gaschromatographie (FID) haben zu großen Schwierigkeiten bei der Probenaufbereitung geführt. Die Flüssigphase ist hochgradig mit verschiedensten Substanzen gesättigt, sodass die schwarze Färbung als auch der pastöse Charakter die Probenaufarbeitung deutlich erschwerten. Die Probenaufarbeitung bestand aus einer Kombination von Filtration und Zentrifugation. Das Insert am Gaschromatographen wurde verschmutzt und unbrauchbar. Letztendlich führen die verschiedenen Aufarbeitungsschritte zu einer Verschiebung des Spektrums an organischen Säuren, weil diese flüchtig sind. Es konnte nur ein Versuch mit der gaschromatographischen Auswertung der organischen Säuren vollständig ausgewertet werden, dabei wurden die Proben stark verdünnt und filtriert. Durch die Verdünnung wurden gerade für die geringer konzentrierten Säuren, wie z.B. Buttersäure, die Nachweisgrenzen unterschritten.

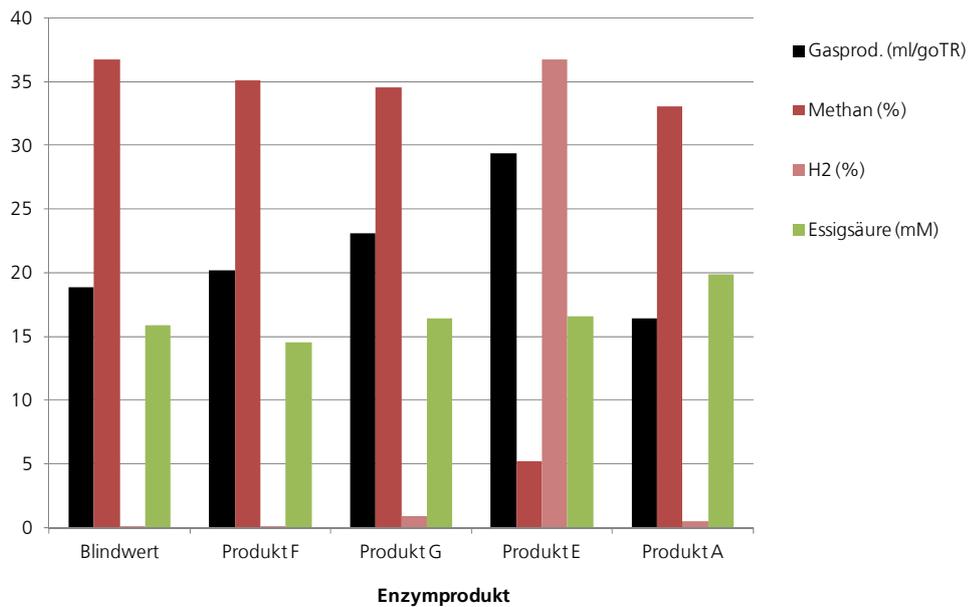


Abbildung 46 Hydrolyseversuch – unter Zugabe von Enzymen (1,2 ml/ 24g oTS), Ergebnisse der nachfolgenden Analytik (Biogas über Druckmessung, Methangehalt und Wasserstoff über Micro-GC; Essigsäure Gaschromatographie)

Die Zugabe von Enzymen bewirkt insbesondere bei Produkt E eine deutliche Wasserstoffbildung, allerdings lag bei diesem Versuch planmäßig eine deutliche Überdosierung gegenüber den Herstellerangaben vor. Die Gasausbeuten insgesamt lassen einen enzymatischen Effekt erkennen.

Zusammenfassung

Die Wirkung der cellulolytischen Enzyme an realen und idealen Substraten sowie lignocellulolytischen Materialien kann mit der ausgewählten Methodik gut verfolgt werden. Die Bestimmung der abgespaltenen Zuckerbausteine über die bekannte DNS-Methode ist gut nachvollziehbar. Die Methode wurde durch die Anwendung der Standardaddition erweitert und aufgewertet. Bei Anwesenheit von Gärresten besteht eine besondere Herausforderung für die chemische und biochemische Analytik, weil die Proben mit sehr vielen Matrixbausteinen verunreinigt und deutlich dunkel gefärbt sind. Diese erschwert den Nachweis der Enzymwirkung z.B. bei den Hydrolyseversuchen und bei der Untersuchung des inhibitorischen Potenzials maßgeblich.

Dem Enzymeinsatz wirken die vorhandenen autochthonen Mikroorganismen in den natürlichen Substraten entgegen. Diese werden durch die zugeführten Flüssigkeiten aktiviert und bauen bei längerer Kultivierung die durch die Enzyme freigesetzten Zuckerstoffe (z.B. Glucose) anaerob und aerob zu Kohlendioxid und Methan ab. In der Hydrolyse ist dies ein unerwünschter Nebeneffekt. Inaktivieren lassen sich diese Mikroorganismen bei der Substratvorbehandlung durch höhere Temperaturen. Die thermische Stabilität der Enzympräparate konnte eindeutig nachgewiesen werden. Sowohl die Cellulasen als auch die Hemicellulasen sind im Temperaturbereich von 55°C über mindestens 24 Stunden stabil. Dies entspricht in etwa der Aufenthaltszeit der Substrate in der Hydrolyse nach der Enzymzugabe. Die Zuckerstoffe werden bei längeren Verweilzeiten der Substrate trotz höherer Temperatur abgebaut, dies deutet darauf hin, dass die thermophilen Mikroorganismen in den Substraten aktiviert werden und den Zucker verwerten können. Ein eindeutig positiver Effekt konnte durch die Enzymzugaben teilweise aufgezeigt werden.

6.3 Festlegung der Verfahrensführung zur Substratvorbehandlung (Arbeitspaket 2)

6.3.1 Ermittlung von Verfahrensparametern (Durchführung von labortechnischen Versuchen)

Zusammenfassung

Die Arbeiten zur Festlegung der Verfahrensführung zur Substratvorbehandlung unterteilten sich in unterschiedliche Verfahrensteilbereiche. Einerseits wurden umfangreiche Untersuchungen zur Extrusion (Zerkleinerung) von biogenen Reststoffen durchgeführt. Dabei wurde beispielsweise Weizenstroh originär und in Mischung mit Wasser oder Gärrestfiltrat bei unterschiedlichen Trockensubstanzgehalten extrudiert. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt während der Extrusion sich das Substrat unterschiedlich stark aufschließen lässt und die Steigerung im Biogasertrag unterschiedlich hoch ausfällt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass mit steigendem TR-Gehalt auch der Energiebedarf der Extrusion zunimmt und simultan der Durchsatz sich pro Zeiteinheit reduziert. Grundsätzlich wurden mit Einsatz der Extrusion bereits signifikante Steigerungen im Biogas- resp. Methanertrag bei Behandlung von lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen erreicht.

Für die simultane Zugabe von Enzymgemischen zum Zerkleinerungsschritt im Extruder konnten keine zusätzlichen positiven Effekte nachgewiesen werden (TR 30%). Bei simultaner Zugabe reduziert sich die Enzymaktivität durch die Temperatureinwirkung im Extruder bis auf 90% der Ursprungsaktivität. Mit steigendem Trockensubstanzgehalt (bis TR 90%) in der Substratmischung konnte infolge der starken Substraterwärmung während der Extrusion (Temperaturen > 100°C) auch ein zunehmender Denaturierungseffekt auf die Enzyme festgestellt werden. Die simultane Zugabe von technischen Enzympräparaten zum Extrusionsschritt wird deshalb nicht empfohlen.

Die vorbehandelten bzw. extrudierten Substrate wurden in systematischen Untersuchungen im Labormaßstab bezüglich des Einsatzes in einer zusätzlichen separaten Hydrolysestufe untersucht. Es wurden systematische Untersuchungen zum Einfluss einer praxisrelevanten Gärrestzirkulation in die Hydrolysestufe durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass in Abhängigkeit vom eingestellten TR, ISV (Impfslamm-Substrat-Verhältnis) und der Temperatur in der Hydrolyse die Ansätze unterschiedlich schnell versäuern. Eine Mindestverweilzeit von rund 1,5 d bspw. bei Weizenstroh eingehalten werden muss, um signifikant organisches Material freizusetzen. Bezüglich der primären Hydrolyseprodukte wie organische Säuren oder reduzierende Zucker konnten in Abhängigkeit von eingestellten ISV (Impfslamm-Substrat-Verhältnis) und Temperatur deutliche Steigerungen durch Einsatz der Hydrolysestufe nachgewiesen werden.

In den nachfolgenden Biogasertragstests wurden signifikante Beschleunigungen der Biogasbildung nachgewiesen. Im Batchergebnis lagen die erzielten Biogaserträge der Hydrolyseansätze bei Nichtbeachtung der produzierten Hydrolysegasmengen unter denen ohne den vorherigen Aufenthalt des Substrates in einer Hydrolysestufe. Die erzielten Methangehalte im erzeugten Biogas sind jedoch 2-3 %Vol. höher als ohne Hydrolysestufe. Mit der zusätzlichen Dosierung von Enzymen in die Hydrolysestufe konnte der Biogasertrag bei Landschaftspflegematerial gesteigert werden.

Eine Fest-Flüssig-Trennung des Hydrolysates nach 1-3d Aufenthaltszeit und nur die Nutzung der Flüssigphase zur Biogasproduktion wurden sowohl für Getreidestroh als auch Landschaftspflegematerial als nicht sinnvoll eingeschätzt. Das hauptsächliche Biogaspotenzial ist auch nach dem Schritt der Hydrolyse im Feststoff zu finden und sollte unbedingt ausgeschöpft werden.

Zusätzlich zu den Untersuchungen zum Einsatz der Hydrolysestufe und in Vorbereitung der Untersuchungen im Pilotmaßstab wurden kontinuierliche Gärversuche im Labor etabliert. Grundsätzlich wurde dabei auf zwei unterschiedliche Betriebsweisen der Fermentationsstufe orientiert. Die mesophile (Prozesstemperatur bei ~43°C) und die thermophile (~55°C) Betriebsweise. Variiert wurde in diesen kontinuierlichen Gärversuchen die Auswirkung der unterschiedlichen Enzymprodukte auf den Fermentationsprozess und die Wirkung einer vorgeschalteten Hydrolysestufe. Vorteile wurden für die Betriebsweise mit thermophiler Hydrolyse und nachfolgender mesophiler Vergärung herausgearbeitet. Die zufuhrspezifischen Gaserträge lagen bei mesophiler Vergärung mit und ohne Vorhydrolyse höher als bei thermophiler Betriebsweise. Gesteigert wurden der spezifische Biogas-/Methanertrag durch den Einsatz der Vorhydrolyse unter Einbeziehung der Hydrolyse produzierten Gasmengen. Der verbesserte Abbau der organischen Substanz resultierte zudem in einer Abnahme der Viskosität im Vergleich zum Betrieb ohne Vorhydrolyse. Bezüglich des Enzymeinsatzes konnten keine signifikanten Steigerungen im Biogasertrag ermittelt werden. Jedoch wirkte sich die Beschleunigung des Abbauprozesses durch den Enzymeinsatz positiv auf den gesamten Vergärungsprozess aus.

Mechanische Zerkleinerung durch Extrusion

Als wesentliches Kernelement der skizzierten Substratvorbehandlungskette wurde die Extrusion als Aufschlussverfahren für lignozellulosehaltige Substrate gewählt. Im Folgenden werden die zufuhrspezifischen Gaserträge ausgewählter lignozellulosehaltiger Substrate vor und nach mechanischer Behandlung durch Extrusion dargestellt und diskutiert.

Abbildung 47 zeigt die Gasbildungskurven in Batchtest von verschiedenen lignozellulosehaltigen Substraten wie Landschaftspflegematerial, Gersten-, Mais- und Rapsstroh ohne Zugabe von Prozesshilfsstoffen. Deutlich sind die signifikanten Steigerungen der Gaserträge dieser Substrate im behandeltem gegenüber dem originären Zustand. Gegenüber dem unbehandelten Zustand wurden für Landschaftspflegematerial Steigerungen bis zu 50% und für Gersten- und Rapsstroh 16% bzw. 22% erreicht. Die geringste Gasertragssteigerung war mit rund 8% für Maisstroh festzustellen. Neben der besseren Verfügbarkeit von vorher nur schwer zugänglicher organischer Substanz ist die Beschleunigung des Gasbildungsprozesses von entscheidender praktischer Relevanz. Beispielsweise wurde durch die Extrusion des Maisstrohs die Gasbildungsgeschwindigkeit stark intensiviert. Der Gasertrag, der im unbehandelten Zustand nach 35d gemessen wurde, stellte sich nach Vorbehandlung durch Extrusion bereits nach 17d ein.

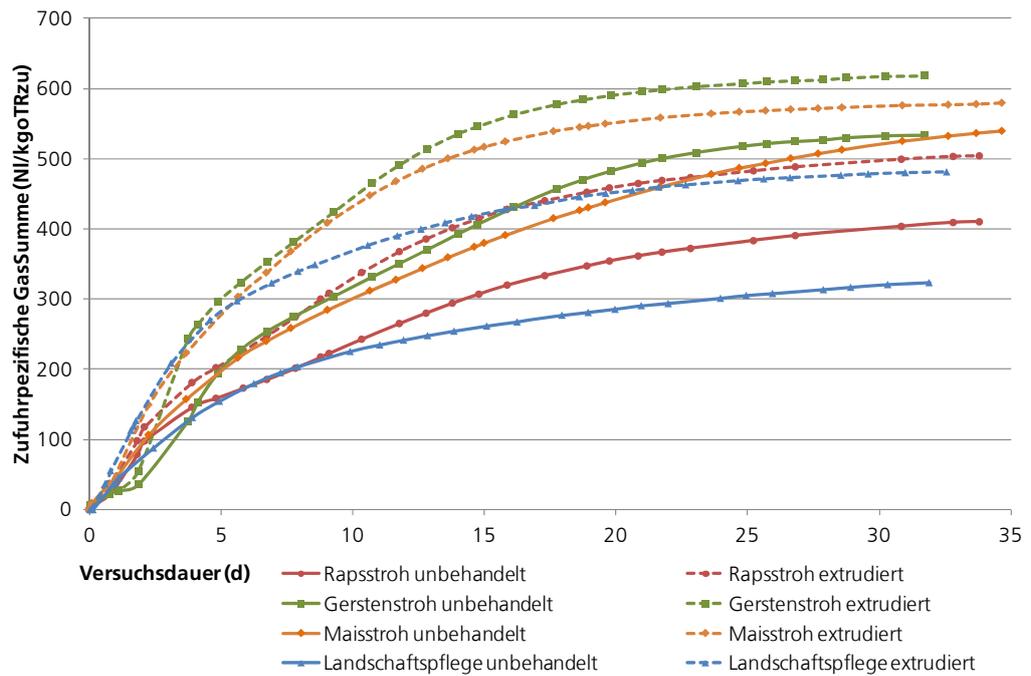


Abbildung 47 Gaserträge verschiedener Substrate (mit und ohne Extrusion)

Den gezeigten Steigerungen der Gasausbeute steht immer ein Aufwand an elektrischer Energie für die Zerkleinerung und den Aufschluss der Substrate gegenüber. Besonders die Extrusion von sehr trockenen Substraten wie Stroh ist mit relativ hohen energetischen Auswendungen verbunden. Die spezifischen Energieeinträge werden an dieser Stelle aus Geheimhaltungsgründen nicht detailliert diskutiert.

Um den Energieaufwand zu reduzieren und den substratspezifischen Durchsatz pro Zeiteinheit des Extruders zu steigern, wurden auch Anmisch- und Zerkleinerungsversuche mit verschiedenen strohartigen Substraten durchgeführt. Entgegen den signifikanten Gasertragssteigerungen bei Extrusion der Substrate im trockenem Zustand, ist bei Extrusion von vorher angemischten Substraten kein Mehrertrag detektierbar (vgl. Abbildung 51). Im Gegenteil wurden sogar leichte Verluste gegenüber dem unbehandeltem Zustand festgestellt.

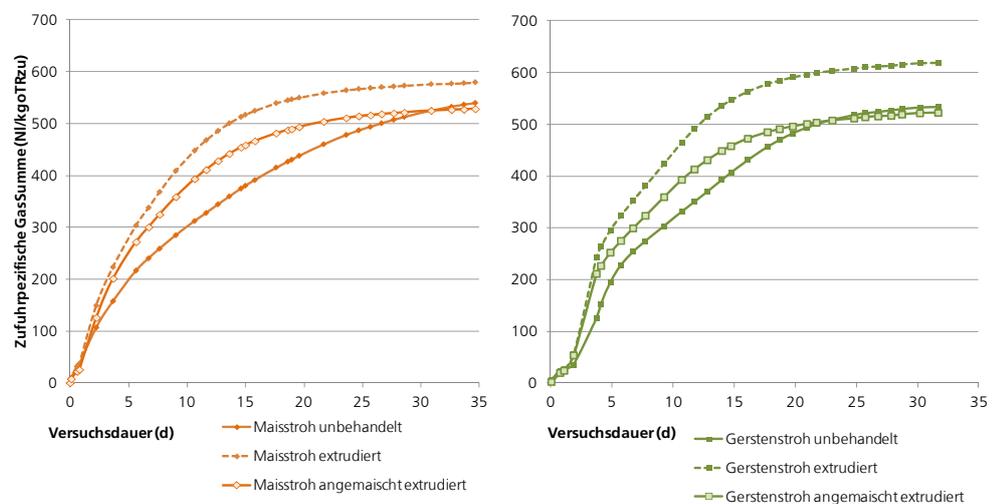


Abbildung 48 Gaserträge von trockenen gegenüber vorher angemischten extrudierten Substraten

Die Beschleunigung der Gasbildung war durch die Reduktion der Partikelgröße und der damit einhergehenden besseren Verfügbarkeit der organischen Substanz dennoch nachweisbar. Gründe für die Verluste im Gasertrag gegenüber dem unbehandelten Zustand sind einerseits im Extrusionsprozess selber zu finden. Vermutlich gehen neben dem zwischen den Fasern eingelagerten Wasser beim Durchgang durch den Prozessraum des Extruders infolge Druck und Temperaturerhöhung auch gelöste organische Bestandteile mit in die Gasphase über und werden mit dem Dampf ausgetragen. Das heißt mit den entstehenden Brüden geht ein Verlust an organischer Substanz einher, die für die Biogasbildung so nicht mehr zur Verfügung steht. Eine Lösung wäre diese Prozessbrüden zu kondensieren und dem Biogasprozess zu zuführen. Weiterhin werden durch das Anmischen leicht lösliche Stoffe in die Flüssigphase übertragen und mit der überschüssigen Anmischflüssigkeit ausgetragen. Hierbei entsteht vermutlich der größte Verlust bezogen auf das Biogasbildungspotenzial. Folglich sollte die Anmischflüssigkeit unbedingt in die Methanstufe überführt werden.

Aus den genannten Gründen wurde für folgende labortechnische Untersuchungen zur Hydrolyse von lignozellulosehaltige Substraten mit trockenem bzw. originärem extrudiertem Material gearbeitet.

6.3.2 Ableitung eines Verfahrenskonzeptes zur Übertragung in den Pilotmaßstab

Unter Berücksichtigung der in systematischen Laboruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse zur mechanisch(-enzymatischen) Substratvorbehandlung kombiniert mit einer separaten Hydrolysestufe wurden folgende Parameter für die Verfahrensführung im Pilotmaßstab festgelegt.

Extrusion (mechanische Zerkleinerung)

Die trockene Extrusion von vorgehäckseltem Getreidestroh reduziert die Partikelgröße am deutlichsten. Mit steigender spezifischer Oberfläche der behandelten Substrate erhöhen sich die Hydrolysegeschwindigkeit und der erzielbare Biogasertrag. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der anschließenden pilottechnischen Versuche auf die trockene Extrusion von Stroh orientiert. Hauptzielstellung der Untersuchungen war einen maximal möglich erzielbaren Biogasertrag zu ermitteln. Bei dieser Betrachtung wird der substratspezifische Energiebedarf für die Vorbehandlung nicht in den Fokus der Untersuchungen gerückt. Parallele Untersuchungen durch den Verbundpartners LEHMANN zur Reduktion des Eigenstrombedarfes der mechanischen Vorbehandlung mittels Extrusion zeigen jedoch auf, dass nach vorheriger Anmischung des Strohs sich der Durchsatz erhöhen und der Strombedarf bezogen auf die behandelte Frischmasse reduzieren lässt.

Hydrolysestufe

Aus reaktionstechnischen Gründen und Vorteilen bezüglich der Raumumsatzleistung wurde bei der Auswahl des Reaktortyps für die Hydrolysestufe auf einen Pfropfenstromreaktor (PFR) orientiert. Gründe für die Auswahl sind:

1. Ortsdiskretes Konzentrationsprofil: Die labortechnischen Untersuchungen zur Versäuerung der extrudierten Substrate im Batchbetrieb lassen sich unter Berücksichtigung der kontinuierlichen Betriebsweise auf einen Pfropfenstromreaktor abbilden. Als Vorteil werden gegenüber einem ideal durchmischten Rührkessel (CSTR) die örtlich verschiedene Dosierung von Rezirkulat und Substrat gegenüber der Entnahme von Hydrolyseprodukten

(Organische Säuren) bei Beschickung der nachfolgenden Fermentation (Methanstufe) gesehen. Bei vollaufgemischtem Rührkessel kommt es aufgrund der intensiven Mischung von Hydrolyseprodukten mit der prozessbedingt notwendigen Rezirkulation von aktiven Mikroorganismen im Gärrest/-filtrat zwangsläufig zu einer ungewollt höheren Methanbildung in der Hydrolysestufe und damit zu Verlusten bezüglich des Methanertrages in der nachfolgenden Methanstufe (Fermentation).

2. Trockensubstanzgehalt: Aus den pilotechnischen Erfahrungen bei Einsatz eines ideal durchgemischtem Rührkessels zum Einbringen der Substrate in die Fermentation der Pilot-Biogasanlage war bekannt, dass Substratmischungen mit Trockensubstanzgehalte von max. 10-12%TS sicher mittels Pumpentechnik in den Nassvergärungsprozess eingebracht werden können. Innerhalb der Untersuchungen zur Belastung der Hydrolysestufe mit organischer Substanz wurde deutlich, dass der Gehalt an organischer Substanz dargestellt durch den Trockensubstanzgehalt in der Substratmischung wesentlichen Einfluss auf das Hydrolyseergebnis hat. Mit der Wahl eines Pfropfenstromreaktors wurde auf die Möglichkeit der Fahrweise bei höheren Trockensubstanzgehalten in der Hydrolysestufe abgezielt.
3. Durchmischung: Als ein weiteres wesentliches positives Kriterium wurde die Erfassung des gesamten Reaktorquerschnittes durch die Paddel des Rührwerkes identifiziert. Damit wurde im Vergleich zu einem Rührkessel die Bildung von Schwimmschichten besonders zum Zeitpunkt der Reaktorbeschickung mit Substrat unterbunden. Aufgrund der Schwimmschichtbildung und unzureichender Verteilung des Substrates ist die Leistungsfähigkeit eines CSTR gegenüber einem PFR nochmals reduziert. Diesen Umstand kann im Prinzip nur mit einem sehr hohen Rühraufwand begegnet werden. Damit ist der PFR auch aus energetischer Sicht günstiger als ein Rührkessel (CSTR).
4. Substratsättigung: Aus eigenen Untersuchungen zur Bildung von Schwimmschichten im Biogasprozess wurde für das Substrat extrudiertes Stroh der in den Poren auch nach Extrusion verbleibende Luftanteil ursächlich gemacht. Bei der Dosierung von extrudiertem Stroh in einen Rührkesselreaktor schwamm das Stroh auch bei gleichzeitigem, intensiven Energieeintrag durch Rühren relativ schnell auf und bildete eine kaum auflösende Schwimmschicht aus. Bei Einbringung von extrudiertem Stroh in einen Pfropfenstromreaktor ist der Querschnitt vollständig mit Prozessflüssigkeit gefüllt. Das Stroh wird mit fortschreitender Aufenthaltszeit in der Hydrolysestufe mit Prozessflüssigkeit gesättigt und lässt sich in Folge dessen ohne Probleme in den nachfolgenden Prozessstufen der Nassvergärung händeln. In den Untersuchungen wurde deutlich, dass in Abhängigkeit der Prozesstemperatur sich das Substrat Stroh unterschiedlich schnell sättigt. Auch das flüssige Medium hat einen Einfluss auf die Aufnahmegeschwindigkeit. Gärrestfiltrat eignet sich zur Sättigung von Stroh besser als Wasser.

Enzymprodukt

Aus den Untersuchungen zur Charakterisierung der kommerziellen Enzymprodukte (vgl. Kapitel 6.2.2) wurde Produkt G für weiterführende Untersuchungen im Pilotmaßstab ausgewählt. Dieses Produkt eignet sich am besten für den Einsatz auf extrudiertem Stroh. Anders als in den labortechnischen Untersuchungen wurde das Produkt nach den Dosierempfehlungen des Herstellers eingesetzt (0,0001 g/gFM). Die Untersuchungen zum Zugabeort der Enzymlösung in den Prozess haben gezeigt, dass eine simultane Zugabe zum Extrusionsschritt mit einer Reduktion der Aktivität

der Enzyme einhergeht. Nachgewiesen wurde, dass die Aktivitäten der Enzyme bis zu 24h sehr hoch sind und die Reaktionsgeschwindigkeiten im thermophilen Temperaturbereich am höchsten sind. Aus diesen Gründen wurde als Zugabeort der Substrateintrag in die Hydrolysestufe festgelegt. Das vorher extrudierte Stroh wird in der Hydrolysestufe von Beginn an mit den Enzymen in Kontakt gebracht, der Enzym-Substrat-Komplex kann somit über die gesamte Aufenthaltsdauer in der Hydrolysestufe wirken. Mit fortschreitender Hydrolyse reduziert sich durch Bildung von organischen Säuren der pH-Wert im Prozess. Dadurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Enzyme auch bei abnehmender Gesamtaktivität positiv beeinflusst werden.

Prozesstemperatur

Aus den labortechnischen Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse von lignozellulosehaltigen Substraten als auch auf die Vergärung im Fermenter wurden für den Hydrolysereaktor 55°C - 60°C (Temperaturbereich 50°-65°C) festgelegt. Die Fermentation wurde 2-stufig (Haupt- und Nachfermenter) im mesophilen Temperaturbereich bei 40-41°C betrieben.

6.3.3 Erstellung eines Lastenheftes

Die Ergebnisse der labortechnischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 6.3.1), ergänzt durch gezielte Einzelversuche und unter Berücksichtigung der bestehenden Anlagengröße und -spezifika im Pilotmaßstab, waren die Grundlage für die Ausarbeitung eines Leistungsverzeichnisses (Lastenheft) zur Entwicklung und Fertigung einer Hydrolysestufe (Pfropfenstromreaktor) kombiniert mit einem Extruder zur Trockenzerkleinerung von lignozellulosehaltigen Substraten. Zusätzlich wurde der Hydrolysereaktor mit einer Dosiereinheit für die Addition von kommerziellen Enzympräparaten ausgestattet.

Die Festlegungen zur baulichen Größe (Arbeitsvolumen) der zu errichtenden Hydrolysestufe basierten hauptsächlich auf der existierenden Pilottechnik und der Leistungsfähigkeit der Biogas-Pilotanlage.

Abbildung 49 zeigt die technische Konzeption des Hydrolysereaktors samt peripherer Mess- und Sicherheitstechnik.

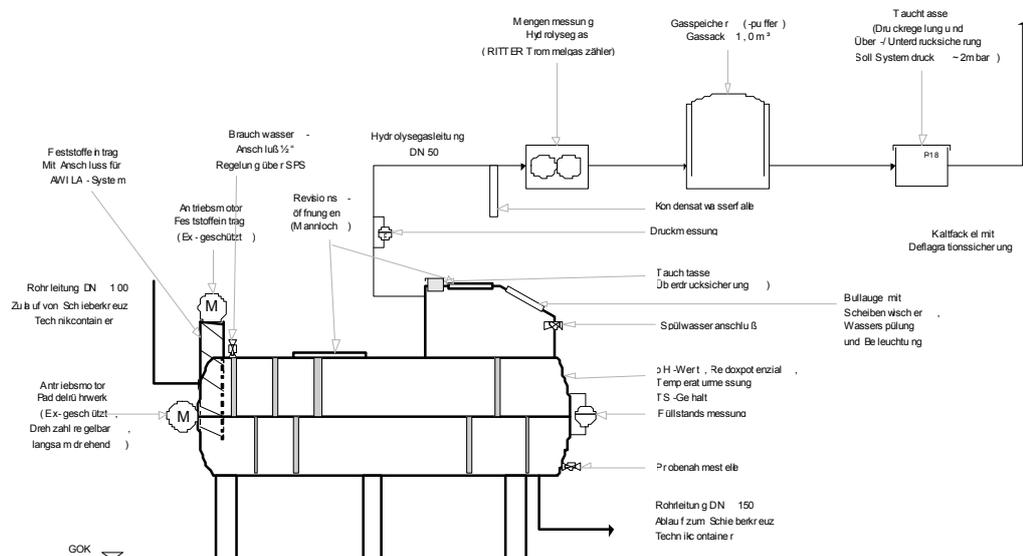


Abbildung 49 Gestaltung der Hydrolysestufe im Pilotmaßstab (Lastenheft)

Nach Planung, Konstruktion und Fertigung durch die Fa. LEHMANN wurde der entwickelte Hydrolysereaktor schließlich in den technischen Bestand der Biogas-Pilotanlage integriert und prozessleittechnisch gekoppelt. Abbildung 53 zeigt die Aufstellung des neu gefertigten Hydrolysereaktors im Technikum des Applikationszentrum Bioenergie des IKTS in Helmsgrün.



Abbildung 50 Einbindung der Hydrolysestufe im Pilotmaßstab

6.4 Fermentationsversuche im Pilotmaßstab, Verfahrensanpassung und –optimierung (Arbeitspaket 5)

6.4.1 Basisversuche ohne weitergehende Substratvorbehandlung

Um die Wirkung der entwickelten Prozessführung zur mechanisch-enzymatischen Substratvorbehandlung zu verifizieren, wurde die IKTS eigene Biogas-Pilotanlage zunächst über einen Zeitraum von 115 Tagen mit extrudiertem Gerstenstroh beschickt. Ziele dieser Voruntersuchungen waren einen Referenzzustand zu ermitteln mit dem das später zu untersuchende innovative Vorbehandlungs-konzept verifiziert werden kann, die Prozessbiologie an das lignozellulosehaltige Substrat zu adaptieren und technische Erfahrungen bei der Vergärung dieses Substrates zu sammeln. Eine kontinuierliche Monovergärung von lediglich grob zerkleinertem Stroh, bspw. mit einem Ballenauflöser, ist technisch in Nassvergärungsanlagen kaum möglich und würde zu erheblichen technischen Problemen in der Anlage während des Betriebes führen. Aus diesem Grund wurde von Beginn an extrudiertes Gerstenstroh eingesetzt.

Abbildung 51 zeigt übersichtlich die gewählte Verfahrensführung des Referenzzustandes bestehend aus einem kontinuierlich durchmischten, offenen Anmisch-/Hydrolysereaktor (CSTR) und einer nachfolgenden zweistufigen mesophilen Fermentation. Das extrudierte Stroh wurde mittels Feststoffeintrag in den Anmischreaktor gefördert. Im Vorfeld der Feststoffbeschickung wurde Gärrest aus dem Nachfermenter in die Anmischstufe rezirkuliert. Um einen pumpfähigen Trockensubstanzgehalt in dem Anmischreaktor einzustellen, wurde zusätzlich Brauchwasser hinzu dosiert. Das produzierte Hydrolysegas konnte messtechnisch infolge der offenen Bauweise nicht erfasst werden.

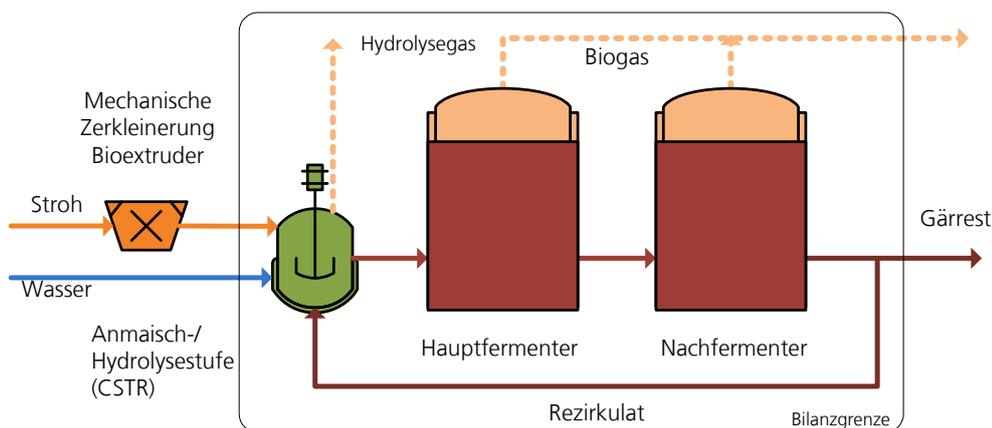


Abbildung 51 Prozessschema zur Verfahrensgestaltung des Referenzzustandes

Aus dieser Vorlage wurde automatisch bis zu sechsmal täglich die Fermentation beschickt. Das produzierte Biogas wurde für jeden Fermenter mengenmäßig und qualitativ gemessen. Die Reaktoren wurden wöchentlich beprobt und analysiert. Eine Bewertung der Ergebnisse der durchgeführten Analysen erfolgt in Abschnitt 6.4.3. Nach einer Einfahrphase von 46 d wurde die Raumbelastung von 2,0 kgoTR/m³d auf rund 3,0 kgoTR/m³d erhöht. Die nachfolgende Tabelle gibt die täglich dem Prozess dosierten Mengen an Inputstoffen sowie die zugeführte organischen Substanz wider.

Tabelle 5: Beschickungsdaten des Referenzzustandes

	Menge (kgFM/d)	TR (%)	oTR (%)	TR-Fracht (kg/d)	oTR-Fracht (kg/d)
Stroh	35,0	93,4	93,4	32,7	30,5
Gärrest (Rezirkulat)	340,0	8,4	80,1	28,6	22,9
Brauchwasser	100,0	-	-	-	-
Summe	475,0			61,3	53,4
TR/oTR Mischung		12,9	87,1		

Nach einer Betriebsdauer von einer hydraulischen Aufenthaltszeit (~25d) bei erhöhter Raumbelastung wurde ein Zeitraum von einem Monat der Prozessbewertung zugrunde gelegt und bilanziert. In Tabelle 6: Bilanzierung Referenzzeitraum im Pilotmaßstab Tabelle 6 werden die Ergebnisse dieser Betrachtungen dargestellt.

Tabelle 6: Bilanzierung Referenzzeitraum im Pilotmaßstab

		Hydrolyse (CSTR)	Fermenter 1	Fermenter 2	Gesamtsystem
Arbeitsvolumen	(m ³)	0,7	4,9	4,9	10,5
t _H	(d)	1,5	10,3	10,3	22,1
t _H Bilanzraum	(d)	5,2	36,3	36,3	77,8
Biogasmenge	(m ³ /d)	-	9,27	5,94	15,21
Spez. Biogasertrag	(l _N /kgoTRzu)	-	304		499
Methangehalt	(%)	-	53,1	53,2	53,2

		Hydrolyse (CSTR)	Fermenter 1	Fermenter 2	Gesamtsystem
Spez. Methanertrag	(l _N /kgoTRzu)	-	161,3		265
Raumbelastung	(kg/m ³ d)	43,6	6,23		2,9

Wie aus der Darstellung hervorgeht, wurde für den Betriebszeitraum mit alleiniger mechanischer Substratvorbehandlung ohne Einsatz von Enzymen kombiniert mit einer Hydrolysestufe (CSTR offen) ein spezifischer Biogasertrag von 499 l_N/kgoTRzu ermittelt. Bei einem mittleren Methangehalt von 53,2% ergibt sich ein Methanertrag von 265 l_N/kgoTRzu. Klar anzumerken dabei ist, dass das produzierte Hydrolysegas nicht gemessen werden konnte und somit bei der Betrachtung fehlt.

Überprüft man den anaeroben Abbau der organischen Substanz über die gebildeten Methanmengen und dem Fakt dass pro kg abgebauten CSB ca. 320 l_NCH₄ gebildet werden (Berücksichtigung Biomassewachstum), eine täglich abgebaute Menge von 25,3 kg CSB. Aus dem experimentell ermittelten CSB/oTR Verhältnis für das eingesetzte Stroh von 1,29 ergibt sich eine abgebaute oTR-Fracht von 19,6 kg/d. Berücksichtigt man den Verbrauch von Reaktionswasser beim anaeroben Abbau von organischer Substanz, so ergibt sich für die gewählte Prozessführung ein Abbaugrad der organischen Substanz von 64,2% für das eingesetzte Substrat Stroh.

Rechnerisch würde sich für den Gärrest in der Nachfermentation ein TR-Gehalt von 9,4% ergeben. Im Zeitraum der Bilanzierung stieg der TR-Gehalt im Gesamtsystem stetig an (vgl. Abbildung 53). Somit wurde prozesstechnisch noch kein stationärer Zustand erreicht.

Die Produktivität der Gesamtanlage bei der dargestellten Prozessführung war mit 1,55 m³/m³_{AVd} eher gering. Auch hier ist zu bemerken, dass das gebildete Hydrolysegas bei der Betrachtung keine Berücksichtigung fand.

Nach ca. 120d Betriebszeit wurde die Beschickung der Pilot-Biogasanlage ausgesetzt. Im Folgenden wurde die bestehende Hydrolysestufe (CSTR) demontiert und die entwickelte Pfropfenstrom-Hydrolysestufe (PFR) installiert. Die Fermenter wurden weiter temperiert, um keine zu starke Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit der Prozessbiologie für den Zeitraum der Umbaumaßnahmen zu bewirken.

6.4.2 Versuchsdurchführung mit weitergehender Substratvorbehandlung

Nach Abschluss der Umbaumaßnahmen und technischen Anpassungen zur Integration der entwickelten Hydrolysestufe wurde zunächst die Prozessbiologie mit Gärrestfiltrat einer benachbarten 500kW Biogasanlage angeimpft. Es wurden ca. 20% des Arbeitsvolumens mit frischer, aktiver Biomasse ausgetauscht.

Abbildung 52 zeigt die zur Nachweisführung konzipierte Prozesskette bestehend aus der mechanischen Zerkleinerung des Substrates mittels Extrusion, nachfolgender thermophile Hydrolysestufe (Pfropfenstromreaktor – PFR), die Enzymdosierung angeordnet am Substrateintrag der Hydrolysestufe und die nachfolgende zweistufige mesophile Fermentation.

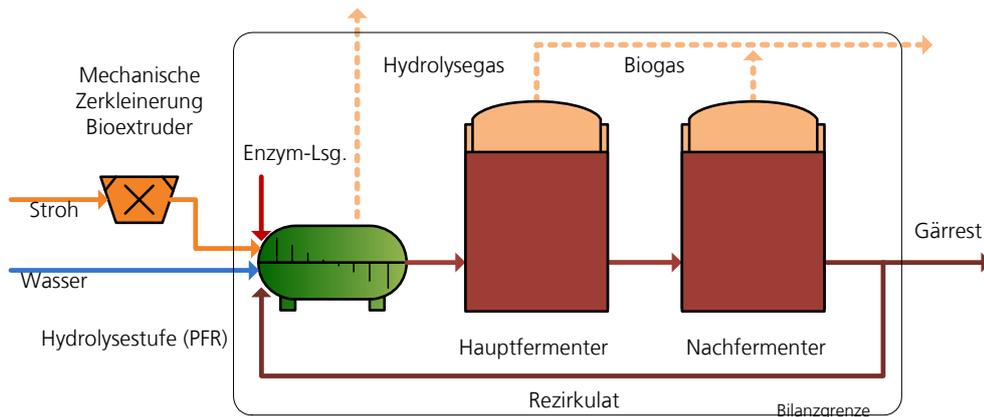


Abbildung 52 Prozessschema zur entwickelten Verfahrensgestaltung

Im Zuge der Inbetriebnahme der Hydrolysestufe wurde die Fermentation mit einer zunächst geringen Raumbelastung von 2,0 kgoTR/m³d beschickt. Nach 50 Tagen wurde die Raumbelastung aus Gründen der Vergleichbarkeit zum Referenzzustand auf 3,0 kgoTR/m³d gesteigert. Die nachfolgende Tabelle gibt die täglich dem Prozess dosierten Mengen an Inputstoffen sowie die zugeführte organischen Substanz wider.

Tabelle 7: Beschickungsdaten zur Nachweisführung im Pilotmaßstab

	Menge (kgFM/d)	TR (%)	oTR (%)	TR-Fracht (kg/d)	oTR-Fracht (kg/d)
Stroh	35,0	94,0	94,4	32,9	31,1
Gärrest (Rezirkulat)	350,0	8,2	82,1	28,7	23,5
Brauchwasser	120,0	-	-	-	-
Summe	505,0			61,3	53,4
TR/oTR Mischung		12,2	88,6		

Nach einer Betriebsdauer rund 30d bei erhöhter Raumbelastung wurde ein Zeitraum von einem Monat der Prozessbewertung zugrunde gelegt und bilanziert. In Tabelle 6 werden die Ergebnisse dieser Betrachtungen dargestellt.

Tabelle 8 Bilanzierung Nachweisführung im Pilotmaßstab

		Hydrolyse (PFR)	Fermenter 1	Fermenter 2	Gesamtsystem
Arbeitsvolumen	(m ³)	0,7	4,9	4,9	10,3
t _H	(d)	1,4	9,7	9,7	20,4
t _H Bilanzraum	(d)	4,5	31,6	31,6	66,5
Biogasmenge	(m ³ _N /d)	2,47	10,9	5,25	18,61
Spez. Biogasertrag	(l _N /kgoTRzu)	79	351		599
Methangehalt	(%)	28,3	54,1	53,1	49,8
Spez. Methanertrag	(l _N /kgoTRzu)	22,5	189,6		298
Raumbelastung	(kg/m ³ d)	44,4	6,34		3,0

Für den Untersuchungszeitraum mit mechanischer Substratvorbehandlung (Extrusion), mit Einsatz eines technischen Enzympräparates (Produkt G; Dosierung= 0,0001 g/gFM_{Stroh}) kombiniert mit einer thermophil betriebenen Hydrolysestufe (PFR geschlossen) wurde ein spezifischer Biogasertrag von 599 l_N/kgoTR zu ermittelt. Unter Berücksichtigung des gebildeten Hydrolysegases ergibt sich ein mittlerer Methangehalt von 50%. Daraus lässt sich spezifischer Methanertrag von 298 l_N/kgoTR zu ableiten. Betrachtet man die Biogasproduktion der Methanstufe (Fermenter 1 und 2) separat ohne die produzierte Hydrolysegasmenge so wurde eine spezifische Biogasproduktion von 520 l_N/kgoTR zu bei einem mittleren Methangehalt von 53% ermittelt.

Überprüft man den anaeroben Abbau der organischen Substanz in gleicher Weise wie bereits bei der Bewertung des Referenzzustandes über die gebildeten Methanmengen, so entspricht die Methanproduktion einer täglich abgebauten Fracht von 25,3 kg CSB. Aus dem experimentell ermittelten CSB/oTR Verhältnis für das eingesetzte Stroh von 1,29 ergibt sich eine abgebaute oTR-Fracht von 19,6 kg/d. Aus dieser Betrachtung ergibt sich für die gewählte Prozessführung ein Abbaugrad für die organische Substanz von 72,3%.

Die Produktivität der Gesamtanlage bei der dargestellten Prozessführung war mit 1,8 m³/m³_{AVD} relativ niedrig und entspricht einer durchschnittlich belasteten Biogasanlage.

6.4.3 Ergebnisvergleich und Bewertung des Gesamtprozesses

Im folgenden Abschnitt werden prozessbeschreibende Parameter für beide Untersuchungszeiträume vergleichend diskutiert.

Trockensubstanzgehalt

In Abbildung 53 ist übersichtlich der Verlauf des Trockensubstanzgehaltes in allen Reaktoren im jeweiligen Untersuchungszeitraum dargestellt. Die Pilot-Biogasanlage wurde zur Erfassung prozessrelevanter Parameter wöchentlich beprobt. Nach Animpfen der Pilot-Biogasanlage mit Gärrestfiltrat einer 500kW BGA erhöhte sich der Trockensubstanzhalt im Gesamtprozess sukzessive. Es wurde mit der gewählten Prozessführung kein stationärer Zustand erreicht. Höhere TS-Gehalte als 12% konnten in der Hydrolysestufe nicht eingestellt werden. Hauptgrund waren starke Probleme beim einmischen des extrudierten Strohs, sowie massive Schwimmschichtbildung im CSTR. Der einwandfreie Betrieb der Anlage konnte in diesem Zeitraum nur durch hohe personelle Präsenz zur Aufrechterhaltung der Funktionalität gesichert werden.

Nach den Umbaumaßnahmen zur Errichtung der PFR-Hydrolysestufe reduzierten sich diese Probleme bei der Einbringung des Substrates in den konzipierten Reaktor schlagartig. Im Zeitraum mit niedriger Raumbelastung reduzierte sich der TS-Gehalt in den Fermenter leicht, bei Erhöhung der organischen Fracht erhöhte dieser sich erwartungsgemäß. Im Zeitraum der Bilanzierung wurde ein stationärer Zustand erreicht.

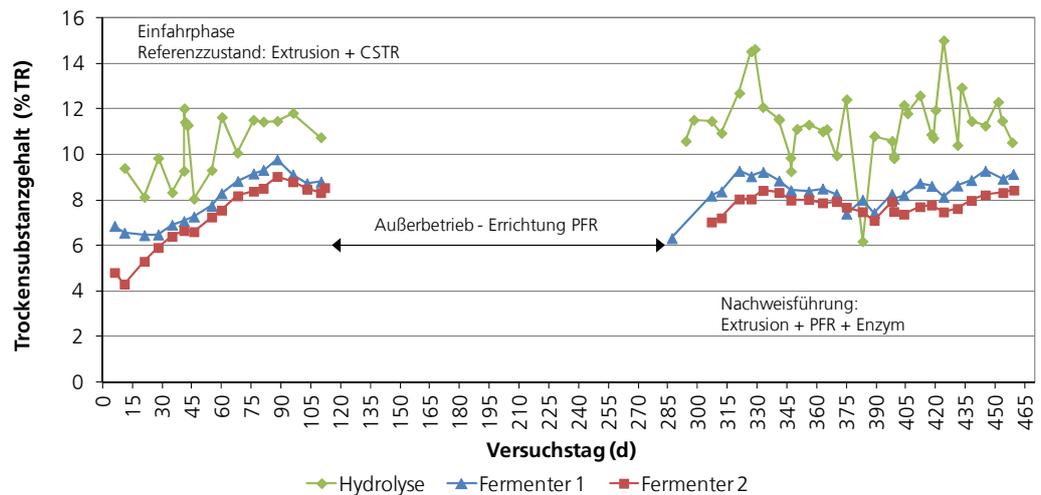


Abbildung 53 Entwicklung des Trockensubstanzgehaltes im Untersuchungszeitraum

Nach den Umbaumaßnahmen zur Errichtung der PFR-Hydrolysestufe reduzierten sich diese Probleme bei der Einbringung des Substrates in den konzipierten Reaktor schlagartig. Durch die gewählte konstruktive Auslegung des PFR als liegender Kreiszyylinder mit einem den kompletten Querschnitt überstreichenden Paddelrührwerk wurde das extrudierte Stroh optimal mit dem Rezirkulat vermischt. Das erzeugte Hydrolysat konnte ohne Schwierigkeiten mittels vorhandener Pumptechnik in die nachfolgenden Prozessstufen gefördert werden. Mit Beginn der Enzymdosierung wurde die Pumpfähigkeit des Hydrolysates weiter verbessert.

pH-Wert

Der Verlauf des pH-Wertes in den Prozessstufen ist in Abbildung 54 gezeigt. In beiden Untersuchungszeiträumen lag der pH-Wert in den Fermentationsstufen (Fermenter 1 und 2) in einem für die Methanbildung optimalen Bereich um 7,5. Im Zeitraum der Ermittlung des Referenzzustandes reduzierte sich der pH-Wert gegen Ende des Betriebszeitraumes zunehmend. Als Grund wurde die abnehmende Pufferkapazität im Gesamtsystem identifiziert. Der pH-Wert in der Hydrolysestufe (CSTR offen) lag über den gesamten Zeitraum hinweg über 7,0. Im Gegensatz dazu wurden im anaerob betriebenen PFR-Reaktor im Bilanzzeitraum pH-Werte kleiner 7,0 gemessen. Die Werte schwankten in einem Bereich von 6,3 – 7,0. Generell wurde die Hydrolysestufe bis zu dreimal täglich mit Substrat beschickt. In Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Probenahme wurde entweder ein bereits gut hydrolysiertes Produkt oder ein Hydrolysat beeinflusst von kurz zuvor rezirkuliertem Gärrest gemessen. Dieser Umstand war zugleich ein Beleg dafür, dass das konstruktiv gewählte Höhen zu Längenverhältnis von 1:Pi für die Ausbildung eines Konzentrationsgefälles im PFR nicht ausreicht. Zum Zeitpunkt Versuchstag 360 wurde die Hydrolyse nur einmal beschickt und anschließend als Batch-Hydrolyse betrieben. Deutlich reduzierte sich der pH-Wert erwartungsgemäß auf einen Wert unter 6,0. Auch die Hydrolyseprodukte dargestellt durch die Parameter CSBgelöst und organische Säuren erhöhten sich schlagartig (Abbildung 57).

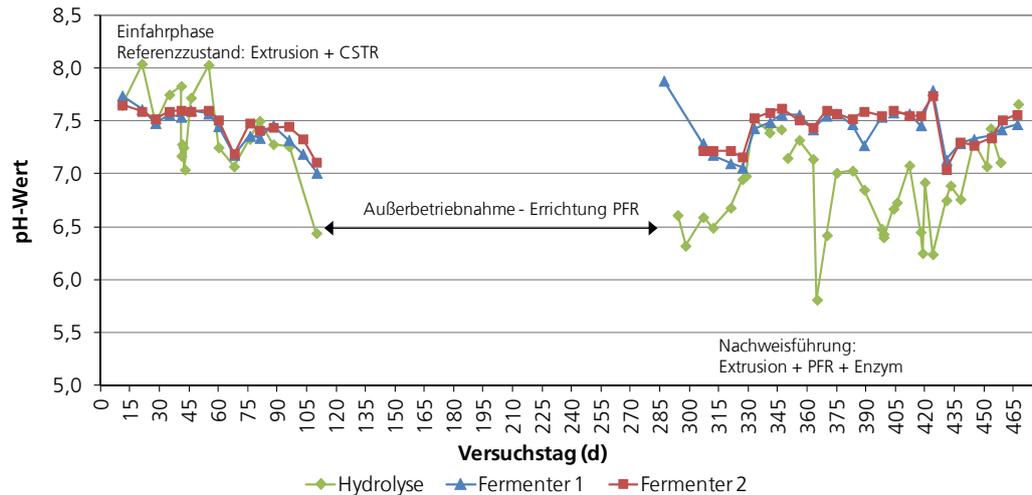


Abbildung 54 Entwicklung des pH-Wert im Untersuchungszeitraum

Der pH-Wert Sprung in der Methanstufe zwischen Versuchstag 424 und 431 wurde vermutlich durch eine technische Störung bei der automatischen Spurenstoffdosierung verursacht. Innerhalb eines Tages wurde die hundertfache Menge des verwendeten Produktes dosiert.

Ammoniumgehalt

Der Ammoniumgehalt und damit einhergehend die Verfügbarkeit des Makronährstoffes Stickstoff ist essentiell für die Vergärung von Stroh als alleiniges Input-Substrat. Aufgrund des weiten C/N Verhältnisses von Stroh kommt es bei Monovergärung zwangsläufig zu einem Mangel, falls der für einen stabilen Vergärungsprozess benötigte Stickstoff nicht substituiert wird. Abbildung 55 zeigt übersichtlich die Entwicklung des Ammoniumgehaltes in den einzelnen Prozessstufen im Untersuchungszeitraum.

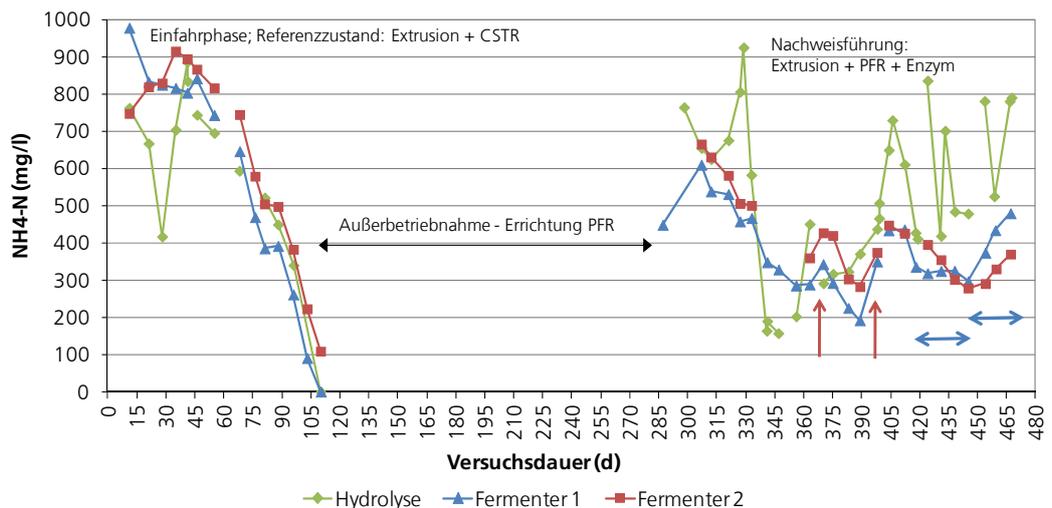


Abbildung 55 Entwicklung der Ammoniumkonzentration im Untersuchungszeitraum

Im Betriebszeitraum zur Ermittlung des Referenzzustandes wurde konsequent kein Stickstoff dem Prozess zugegeben. Nach Animpfung der Pilot-Biogasanlage mit Gärrestfiltrat einer benachbarten 500kW Anlage wurde ein mittlerer Ammoniumgehalt 800 - 900 mg/l eingestellt. Mit fortschreitender Versuchsdauer reduzierte sich der Stickstoffgehalt im System zunehmend. Über weite Teile der

Versuchsphase wurde keine besondere Beeinträchtigung der Prozessstabilität festgestellt. Erst gegen Ende des Zeitraumes, als praktisch kein Ammonium mehr in Fermenter 1 gemessen werden konnte, reduzierte sich der pH-Wert. In einen kritischen Zustand wurde die Prozessbiologie aufgrund der anschließenden Außerbetriebnahme der Beschickung nicht geführt. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender pH-Wert Reduktion die methanogenen Mikroorganismen gehemmt und die Methanbildung folglich reduziert werden würde.

Für den Untersuchungszeitraum der Nachweisführung wurde zunächst kein Stickstoff dem Prozess zugeben. Es stellte sich erwartungsgemäß der gleiche Verlauf der Ammoniumkonzentration ein. Ab einer Konzentration vom 300 mg/l wurde in beide Fermenter ein kommerziell erhältlicher Stickstoffdünger (Carbomit 46%N) stoßweise hinzugeben ($0,4 \text{ kg/m}^3_{AV}$). Somit wurde impulsartig der Ammoniumgehalt im Prozess angehoben. Ab Versuchstag 410 wurde täglich Stickstoff mit dem Substrat in den Prozess dosiert. Anfänglich wurden $0,0085 \text{ kg/kgFM}_{\text{Stroh}}$ dosiert. Mit dieser Konzentration konnte der Ammoniumgehalt im Hauptfermenter (Fermenter 1) stabilisiert werden. Im Nachfermenter (Fermenter 2) reduzierte sich der Ammoniumgehalt weiter. Daraufhin wurde die Konzentration auf $0,012 \text{ kg/kgFM}_{\text{Stroh}}$ erhöht, was eine deutliche Steigerung der Ammoniumkonzentrationen im System zur Folge hatte (vgl. Abbildung 55). Erst mit einer Harnstoff Dosierung von $0,01 \text{ kg/kgFM}_{\text{Stroh}}$ konnte der Ammoniumgehalt im Prozess stabilisiert werden, sodass sich insgesamt ein stationärer Zustand einstellte.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit, ein recht einfach zu bestimmender Parameter, zeigte sich als sehr geeignet um den Verlauf des Ammoniumgehaltes im Prozess zu verfolgen. Die Messdaten sind in Abbildung 56 gezeigt. Im Zeitraum der Nachweisführung stellte sich die elektrische Leitfähigkeit schließlich auf Werte um 8 mS/cm ein, was als weiterer Beleg für einen stationären Prozesszustand gewertet werden kann.

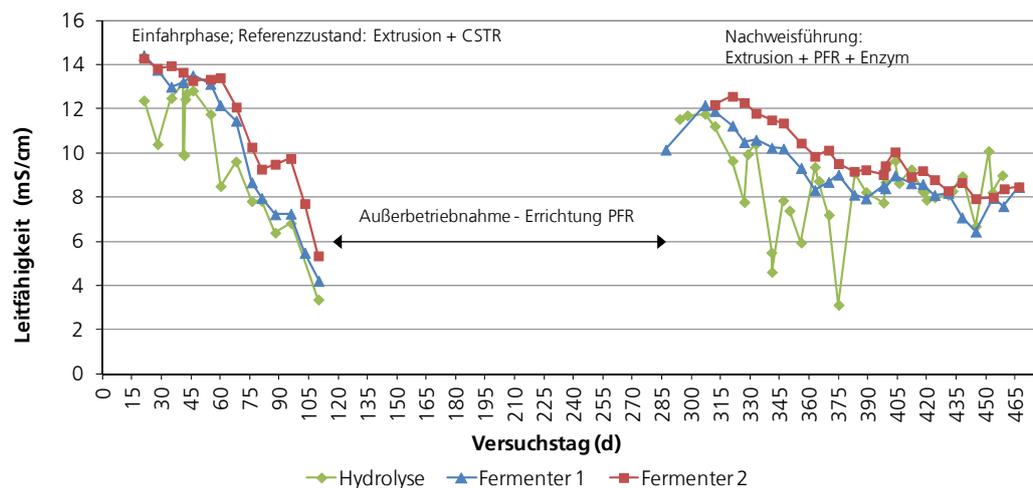


Abbildung 56 Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit im Untersuchungszeitraum

Chemischer Sauerstoffbedarf

Der CSBgelöst als Parameter die Konzentration aller chemisch oxidierbaren Komponenten im Prozess zu beschreiben, war in der Methanstufe (Haupt- und Nachfermenter) in beiden Untersuchungszeiträumen nahezu identisch. Dies belegt

die Annahme, dass der in den Fermentern gemessene CSBgelöst der inerten Fraktion zu zuordnen ist und biologisch nicht weiter abgebaut werden kann. Dies bedeutet aber auch, dass die in der Hydrolysestufe gebildeten leicht abbaubaren Komponenten bereits in der ersten Methanstufe vollkommen in Biogas umgesetzt werden. In Fermenter 1 wurden über den gesamten Untersuchungszeitraum keine bis sehr geringe Konzentrationen an organischen Säuren (Essigsäure) gemessen.

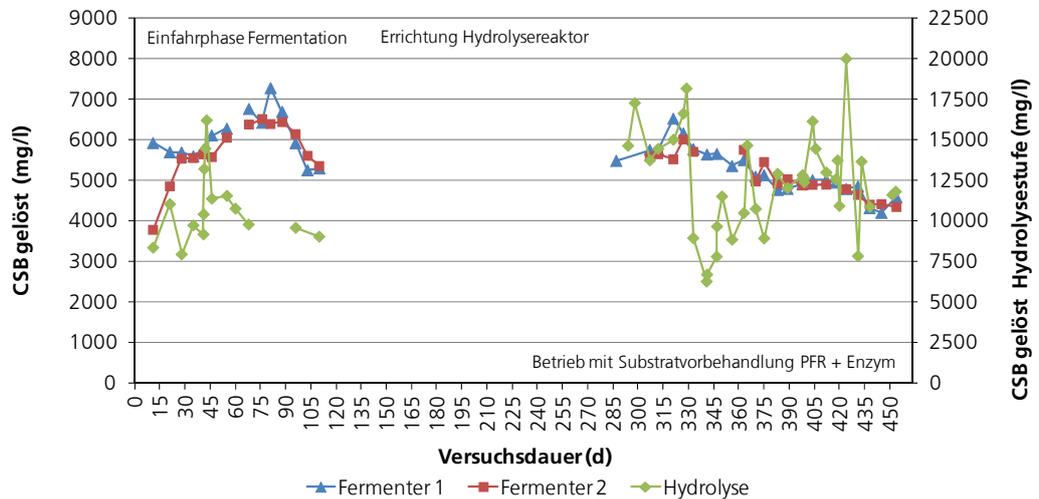


Abbildung 57 Parameter CSBgelöst im Untersuchungszeitraum

Hingegen beschreibt der CSBgelöst den Umfang und Bildung von Hydrolyseprodukten sehr gut. Abbildung 58 zeigt die Mittelwerte der wöchentlich einmal bestimmten Parameter pH-Wert, CSBgelöst, Essigsäure und Propionsäure in der Hydrolysestufe im jeweiligen Untersuchungsabschnitt. Im Zeitraum der Nachweisführung mit dem Pflöfenstromreaktor wurde die Enzymdosierung variiert.

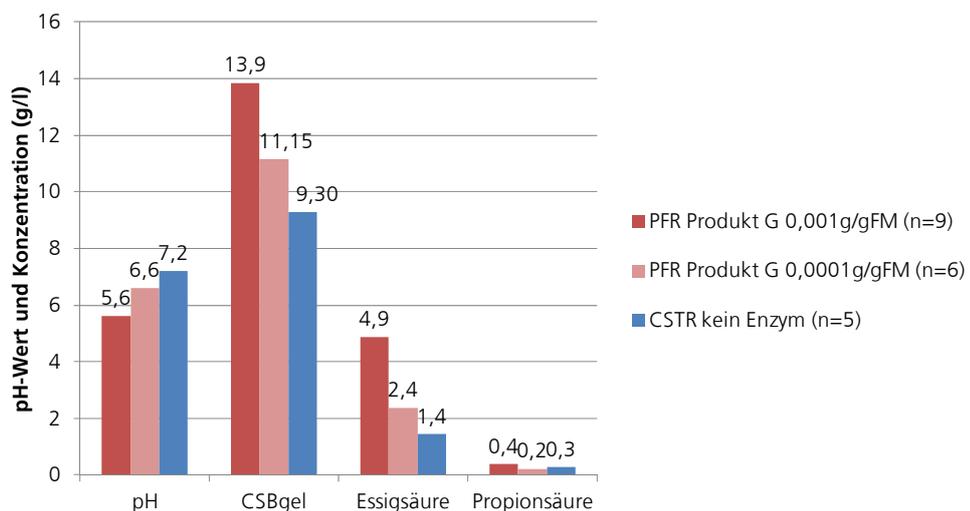


Abbildung 58 Kennwerte Hydrolysestufe in den Untersuchungsphasen

Deutlich lassen sich die Freisetzung von gelöstem organischen Material sowie die Bildung von organischen Säuren auch bei kontinuierlicher Betriebsweise der Hydrolysestufe nachweisen und somit die im Labor erzielten Batch-Ergebnisse bestätigen. Die Freisetzung läuft im anaeroben Pflöfenstromreaktor generell besser als im offenen Rührkesselreaktor. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen sehr umfangreicher Untersuchungen am IKTS, welche einen negativen Einfluss des

Sauerstoffs auf die Freisetzung gelöster Stoffe belegen. Als Ursache werden Atmungsverluste gesehen.

Mit Erhöhung der Enzymdosierung im geschlossenen Reaktor erhöhten sich auch die Konzentration der freigesetzten und gebildeten Hydrolyseprodukte. Dieser Umstand lässt sich somit eindeutig auf die prozessbeschleunigende Wirkung durch Enzymeinsatz zurückführen. Ein Mehrgasertrag konnte jedoch für den Zeitraum mit erhöhter Enzymzugabe nicht festgestellt werden. Weiterhin konnte die alleinige Wirkung der thermophilen PFR-Hydrolyse ohne Enzymdosierung im Rahmen der Projektlaufzeit leider nicht mehr untersucht werden.

Partikelgrößenverteilung

Als wesentlich für die Umsetzung von Stroh in Biogas hat sich die Reduktion der Partikelgrößen durch den Zerkleinerungsschritt herausgestellt. In Abbildung 59 wird die Partikelgrößenverteilung von in den Pilotversuchen eingesetzten extrudiertem Stroh sowie der Gärprodukte der Prozessstufen Hydrolyse, Fermenter 1 und Fermenter 2 gezeigt. Deutlich ist die weitergehende Reduktion der Partikelgrößen durch die Hydrolyse des Substrates und den anaeroben Abbau in den Fermentern zu erkennen. Durch die Extrusion des Strohs wurden ca. 30 – 40% der vorher groben Partikel (>1mm) in den Feinanteil 10 -1000 µm überführt.

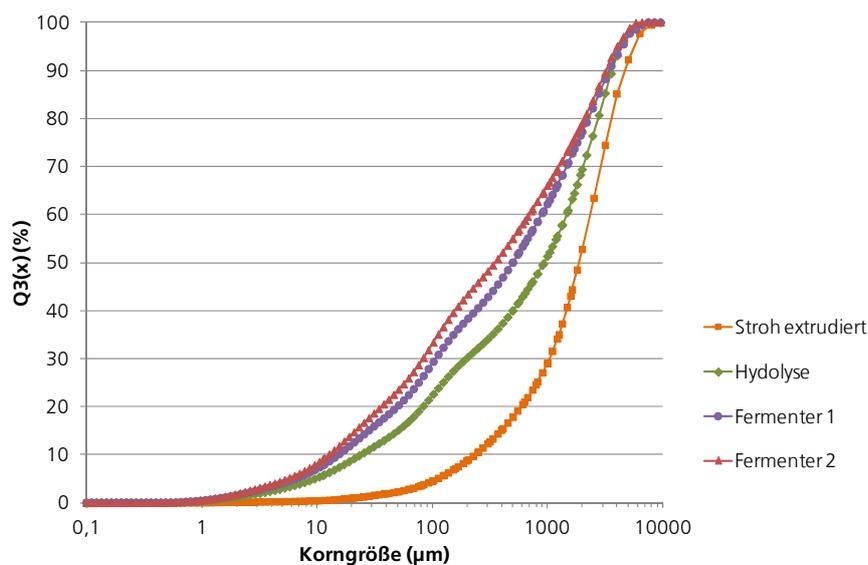


Abbildung 59 Partikelgrößenverteilung von Stroh und in den Prozessstufen Pilotmaßstab

Einhergehend mit der Korngrößenreduktion erhöht sich die volumenspezifische Oberfläche des Strohs und damit die Angriffsfläche für hydrolytisch wirksame Bakterien als auch für technische Enzyme. Die Hydrolyse als geschwindigkeits-limitierender Schritt sollte folglich im Nachgang der Extrusion wesentlich schneller von statten gehen. Da die Phase der Hydrolyse des Substrates im konzipierten Verfahren mit 1-2 Tagen Aufenthaltszeit bei weitem nicht komplett verläuft, findet auch in den Fermentern eine weitergehende Hydrolyse statt.

Vergleich der Ergebnisse im Pilotmaßstab

Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Untersuchungsabschnitte mit den Angaben für gehäckseltes Stroh vom Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL), sind deutliche Steigerungen des Biogas- und Methanertrages durch die konzipierte Substratvorbehandlung feststellbar. Für den Zeitraum der

Nachweisführung der entwickelten Vorbehandlungskette lässt sich gegenüber der KTBL-Angabe eine Methanertragssteigerung von 43% feststellen. Gegenüber der Betriebsweise mit Extrusion und offener CSTR-Hydrolyse reduziert sich der Mehrertrag auf 12,5% durch die thermophile PFR-Hydrolyse und Einsatz von Enzymen.

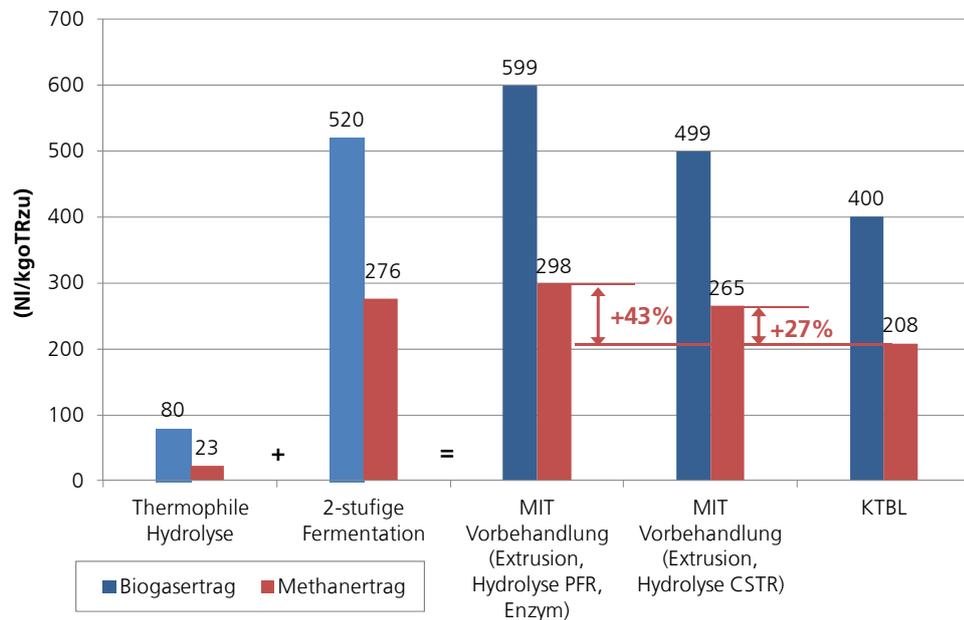


Abbildung 60 Ergebnisse im Pilotmaßstab gegenüber KTBL-Angabe

Verzichtet man bei der Bilanz auf das produzierte Schwachgas der Hydrolysestufe mit ca. 28% Methananteil, so erhält man gegenüber der KTBL Angabe als auch für den Referenzzeitraum eine Steigerung der Methanerträge von 33% bzw. 4% nur für die Methanstufe (Fermenter 1 und 2).

Evaluierung des Behandlungserfolges

In Abbildung 61 sind die Ergebnisse für die Untersuchungen bzgl. Restgaspotenzialbestimmung nach VDI4630 mit Inokulum bei 38°C und der Restgasemission bei 20°C über 60d des Gärrestes aus dem Nachfermenter am Ende des Nachweiszeitraumes mit Substratvorbehandlung dargestellt. Mit rund 80 NI/kgOTR bzw. 50 NI_{CH₄}/oTR ist das noch zu mobilisierende Gaspotenzial als sehr gering zu bewerten. Berücksichtigt man, dass bei der im Pilotmaßstab gewählten Prozessführung nicht separierter Gärrest rezirkuliert wurde, liegt die Vermutung nahe, dass auch die Kreislaufführung und damit die lange Verweilzeit des Substrates von über 60d im Prozess einen Beitrag zu Gesamtergebnis geliefert hat.

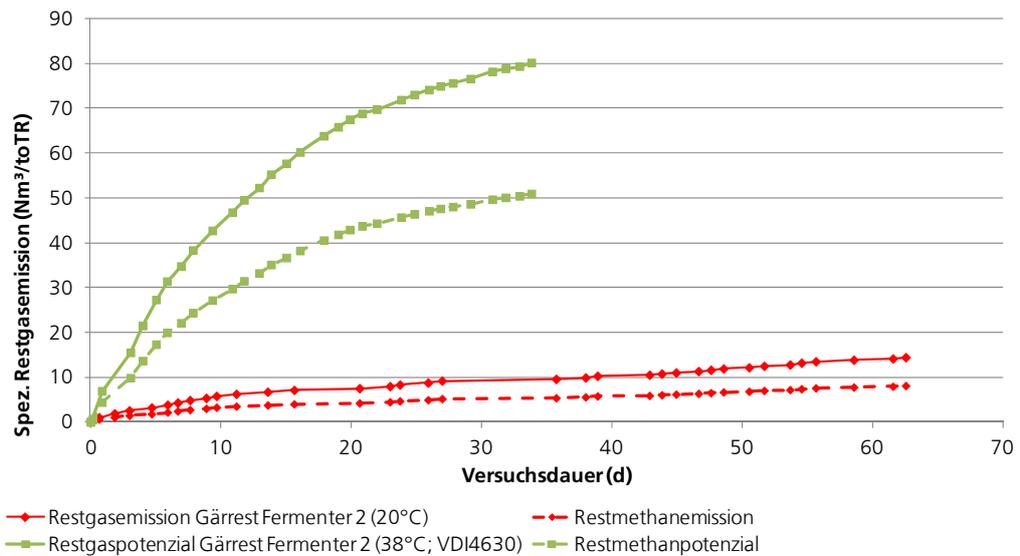


Abbildung 61 Restgaspotenzial und –emission vom Gärrest Nachfermenter Pilot-Biogasanlage

Die Restgasemission nach 60d bei 20°C von rund 14 NI/kg_{oTR} ist mit 17% vom Restgaspotenzial als sehr gering einzuschätzen. Somit ist über den Prozess der anaeroben Vergärung kaum noch weiteres organisches Material in Methan zu konvertieren.

Fazit

Durch das konzipierte Behandlungsverfahren bestehend aus mechanischer Zerkleinerung (Extrusion) kombiniert mit einer thermophil betriebenen Hydrolysestufe unter Einsatz von Enzymen ist es somit gelungen, biologisch schwer abbaubare lignozellulosehaltige Substrate wie Stroh für den Einsatz in praxisnahen Nassvergärungsanlagen zweckmäßig vorzubehandeln. Die Biogas- bzw. Methanerträge von Stroh wurden bezogen auf die organische Substanz deutlich gesteigert. Die Vergärung von diesem sonst nur sehr langsam abbaubaren Substrat wurde stark beschleunigt und intensiviert. Weitere Steigerungen bzgl. der Biogausbeute sind nur noch mit anderen Desintegrationsmethoden wie durch den Einsatz von Laugen möglich.

6.5 Vorbereitung Maßstabsübertragung in den großtechnischen Praxisbetrieb (Arbeitspaket 6)

6.5.1 Erstellung technischer Unterlagen zur Übertragung in den großtechnischen Anlagenbetrieb

Im Zuge der Nachweisführung der entwickelten Prozesskette wurde die Maßstabsübertragung in den großtechnischen Praxisbetrieb vorbereitet. Damit wurde eine wichtige Voraussetzung für eine direkte Übertragung der Projektergebnisse in die großtechnische Praxis geschaffen. Für einen etwaigen zukünftigen Einsatz der untersuchten lignozellulosehaltigen Reststoffe in den über 7.000 Nassvergärungsanlagen in Deutschland soll die gezeigte Prozessführung eine Möglichkeit darstellen, bestehende Anlagen für den Fortbestand der Biogastechnologie zu ertüchtigen. Darüber hinaus bietet das entwickelte Verfahren die Möglichkeit bedarfsgerecht Biogas zu erzeugen, aber auch die Einspeisung ins Erdgasnetz stellt durchaus eine zukunftsweisende Alternative dar.

Im Folgenden werden die notwendigen Komponenten für die Bereiche Substratvorbehandlung, Vergärung und Gärrestbehandlung für eine Biogasanlage mit einer Nennleistung von 1,0 MWel. beschrieben. Dabei werden die in Tabelle 9 ermittelten Substratmengen zu Grunde gelegt. Das entstehende Biogas wird in dieser gezeigten Variante durch zwei BHKW klassisch verstromt.

Substratvorbehandlung

Die Substratvorbehandlung umfasst Lagerung, Aufbereitung und Dosierung der Inputsubstrate in die Biogasanlage. Diese Prozessstufen stellen für die in diesem Projektansatz untersuchten Substrate die größte Herausforderung dar, da im Ergebnis ein für die Nassvergärung gut zu verarbeitendes Substrat entstehen muss. In Abbildung 62 ist die technologische Kette der Substratvorbehandlung inklusive der Mengenströme und TR-Gehalte dargestellt. Lignozellulosehaltige Substrate wie Getreidestroh bedürfen einer mechanischen Zerkleinerung und speziellen Anmischung, um überhaupt im Nassvergärungsverfahren eingesetzt werden zu können. Zusätzlich wird die Addition von Prozesshilfsstoffen notwendig. Die ermittelten Dosen für die technischen Enzyme, Stickstoff als Harnstoffgranulat sowie für Mikronährstoffe werden ebenfalls in nachfolgender Abbildung angegeben. Explizit soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die gezeigte Prozessführung zur Monovergärung von Stroh den Extremfall darstellt. Für die Praxis ergeben sich bezüglich der Nutzung anderer Substrate weitere Optimierungsmöglichkeiten. Als nachhaltiger und prozesstechnischer Sicht ist der Einsatz von Wirtschaftsdüngern in Kombination mit strohartigen Substraten sehr von Vorteil und anzustreben. An einer zusätzlichen Dosierung von externem Brauchwasser wird man auch bei weitergehender Gärrestentwässerung und Nutzung des Prozesswassers nicht umhin kommen.

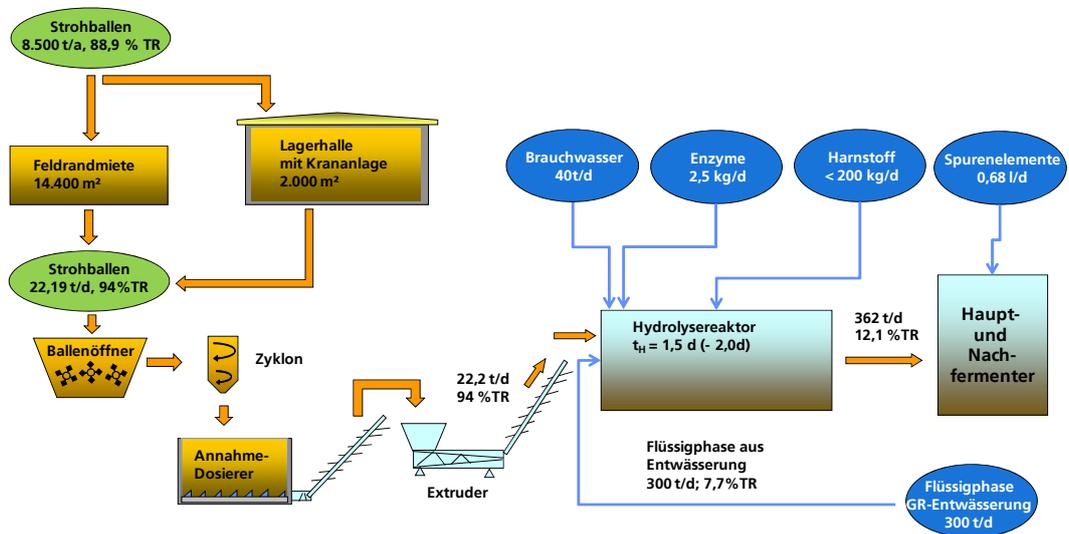


Abbildung 62 Substratvorbehandlung 1,0 MWel. Biogasanlage

Eine große Herausforderung bei Darstellung einer 1,0 MWel. Biogasanlage auf Basis von Getreidestroh sind die erheblichen Mengen Trockenmasse die pro Jahr eingesetzt werden müssen. Geht man von einem Flächenertrag von ca. 5 t/ha aus, benötigt man eine Anbaufläche von rund 1.800 ha/a. Denkbar ist eine Lagerung dieser Mengen in mehreren Feldrandmieten und der chargenweise Transport der Substrate auf die Anlage. Der Weg des Strohs geht dabei über einen Zwischenspeicher für Ballen (Lagerhalle für max. 1000 t Stroh) zur Vorbehandlungsstufe. Die Vorbehandlungsstufe besteht aus Ballenförderband und Ballenöffner (vgl. Abbildung 63). Das Förderband von 7,5m Länge (auch länger

möglich) kann mit 2-3 Ballen beaufschlagt werden. Über den Laufsteg können die Anlagenfahrer die Schnüre der Ballen lösen und entfernen. Die Beschickung des Ballenlöser erfolgt dann komplett automatisch, so dass nur zum Nachlegen der Ballen Personal erforderlich ist. Zu beachten ist aber, dass für diese Technologie Quaderballen zu bevorzugen sind, da diese im Gegensatz zu Rundballen „Scheibenweise“ auf den Ballenauflöser fallen und dies Vorteile beim Betrieb hat.



Abbildung 63 Ausführungsbeispiele Strohballenförderband und Ballenlöser

Das vorzerkleinerte Stroh (ca. 7cm) wird mittels Luftstrom (saugend) zu einem Zyklon befördert, in welchem der Luft- vom Feststoffstrom getrennt wird. Durch diese Technik werden Störstoffe (Steine und Metalle) sicher entfernt, da diese nicht vom Luftstrom befördert werden. Danach gelangt das gut homogenisierte Material in einen Kratzkettendosierer, von welchem aus zwei parallel und kontinuierlich betriebene Extruder über Förderbänder beschickt werden (vgl. Abbildung 64).



Abbildung 64 Ausführungsbeispiel Dosierer (links) und Einfallschacht Extruder (rechts)

Im Extruder werden die Strohbestandteile stark zerkleinert und aufgefaser. Dies führt zur besseren biologischen Zugänglichkeit einhergehend mit der nachgewiesenen signifikanten Steigerung des Gaspotenzials und zu einer Verbesserung des Wassersaugvermögens. Letzteres ist besonders wichtig für die notwendige Sättigung des Strohs mit Wasser bzw. Prozessflüssigkeit zur Vermeidung von Schwimmschichten im Prozess.

Das extrudierte Material gelangt entweder mittels Förderschnecke oder angereichert mit Flüssigphase der Gärrestentwässerung über Rachentrichterpumpen in den geschlossenen Hydrolysereaktor, ausgebildet als Pfropfenstromreaktor. Dieser dient wie bereits umfänglich dargestellt zur Aufnahme, Homogenisierung und Verdünnung mittels Flüssigphase aus der Gärrestentwässerung. Weiterhin werden massiv organische Säuren gebildet und Monomere aus dem lignozellulosehaltigen

Verbund gelöst und dabei die Viskosität reduziert. Es erfolgt die komplette Wassersättigung aller noch ungesättigten Bestandteile innerhalb der Aufenthaltszeit von 24h bis maximal 48h bei intensiver Durchmischung. Anschließend ist das Substratgemisch problemlos in der zweistufigen Vergärungsstufe zu Biogas konvertierbar. Eine Stapelung von Hydrolysematerial bis zu 12h soll die Anlage auch für die nachfrageorientierte Biogasproduktion befähigen.

Vergärung

Wie im Projektansatz vorgesehen, findet die Umsetzung der lignozellulosehaltigen Biomasse in Biogas im Nassvergärungsverfahren statt. Es handelt sich dabei um volldurchmischte Rührkesselreaktoren, welche im Durchfluss betrieben werden. Für die Realisierung eines problemfreien Betriebes ist neben der vorab beschriebenen Substratvorbehandlung auch die Einhaltung eines maximalen TR-Gehaltes im Zulauf der Fermenter notwendig. Anderenfalls drohen Schwierigkeiten bei der Durchmischung. Um den für sinnvoll erachteten TR von 12% in der Inputsubstratmischung (vgl. Abbildung 62) zu erreichen, müssen größere Mengen an Flüssigphase aus der Gärrestentwässerung zurück geführt werden. Dadurch erhöht sich der täglich in die Fermenter beschickte Volumenstrom auf 362 m³/d.

Berechnungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von Stroh eine Vergärung in drei nacheinander geschalteten Reaktoren mit einer hydraulischen Verweilzeit von je rund 10 Tagen sich als guter Kompromiss zwischen möglichst kleinen Reaktoren und möglichst maximaler Gasausbeute darstellt. Generell muss erwähnt werden, dass mit abnehmender Reaktorgröße und damit sinkender hydraulischer Verweilzeit auch die spezifische Gasausbeute sinkt.

Gärrestbehandlung

Die Zielstellung der Gärrestbehandlung ist die Abtrennung der nicht vergorenen Feststoffbestandteile aus dem Gärrest sowie die Erzeugung einer Flüssigphase. Letztere wird komplett zur Vorgrube zurückgeführt. Dadurch kann zum einen auf ein Endlager für flüssigen Gärrest verzichtet werden. Zum anderen werden Nährstoffe, Spurenstoffe, Mikroorganismen sowie Wasser im Kreislauf gehalten. Letzteres minimiert den Transportaufwand für zuzuführende wie abzuführende Flüssigkeiten erheblich.

Eigene Untersuchungen zeigten, dass für die weitestgehende Entwässerung von Gärresten eine Kombination aus Schwingsieb und Schneckenpresse von besonderem Vorteil ist.

6.5.2 Wirtschaftlichkeit

Im Rahmen des Projektes wurden wesentliche Prozessschritte innerhalb der technologischen Kette der Biogaserzeugung aus lignozellulosehaltigen Reststoffen weiterentwickelt und entsprechend den aus der Praxis gestellten Anforderungen zum Teil modifiziert.

Durch die Ausbildung der Prozessstufen mechanische Zerkleinerung mittels Extrusion, mehrphasige Prozessführung durch eine thermophile Hydrolysestufe, Einsatz technischer Enzympräparate und nachfolgender zweistufigen mesophilen Fermentation konnte der spezifisch erzielbare Methanertrag von Getreidestroh signifikant um 43% gesteigert werden (bezogen auf KTBL Vergleichswert für das Substrat Getreidestroh). Um die Effizienz des Gesamtverfahrens bewerten zu können, sind alle notwendigen Größen zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

heranzuziehen. Erst dann kann beurteilt werden, ob das konzipierte Verfahren zukünftig einen Beitrag zum Ausbau der Biogaserzeugerkapazitäten für Deutschland leisten kann.

Wirtschaftlichkeit

Folgendes Beispiel zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung soll die positiven Effekte der Substratvorbehandlung auf den Gesamtprozess der Biogaserzeugung monetär bewerten.

Grundlage der vorgenommenen Berechnungen bildet eine traditionell betriebene Biogasanlage mit der Nennleistung von 700 kW_{el}, wobei hier der seit 2012 geltenden Novellierung des EEG Rechnung getragen wird. Als anvisierter Inbetriebnahmezeitpunkt wird das Jahr 2013 definiert. Die durch die Innovationen gekennzeichnete Anlage soll mit der gleichen Substratart und -menge beschickt werden.

Tabelle 9: Eingesetzte Substratmenge

	Feststoffgehalt	Substratmenge	
	(% TR)	(t/a)	(t/d)
Getreidestroh	89,0	8.100	22,2

Auf der traditionellen Biogasanlage können somit täglich 8.486 Nm³ Biogas mit einem Methangehalt von 50% erzeugt werden.

Durch die Einbindung der konzipierten Verfahrenskette mit den innovativen Prozessschritten Substratzerkleinerung, einer vorgeschalteten Hydrolysestufe und Enzymeinsatz werden folgende Ergebnisse erreicht:

Die Veränderungen der Biogausbeuten durch Substratvorbehandlung und innovativer Prozessführung sind aus folgender Tabelle ersichtlich. Tabelle 11 stellt den erzeugten Methananfall beider Anlagen gegenüber.

Tabelle 10: Steigerung der Biogausbeuten durch Einsatz der Substratvorbehandlung

	Traditionelle Anlage 700 kW _{el}		Innovative Biogasanlage 1.000 kW _{el}	
	Spezifische Biogausbeute	Methangehalt	Spezifische Biogausbeute	Methangehalt
	(NL/kg oTRzu)	(%)	(NL/kg oTRzu)	(%)
Getreidestroh	400	51,5	599	50,0

Insgesamt kann durch Einbeziehung der genannten Innovationen der Biogasanfall und Berücksichtigung der gebildeten Hydrolysegasmenge auf 11.796 Nm³/d mit einem Methangehalt von 50 % erhöht werden. Die Nennleistung der Biogasanlage beträgt damit 1.072 kW_{el}.

Tabelle 11: Vergleich des Methananfalls und der erzeugten Leistung

		Traditionelle Biogasanlage	Innovative Biogasanlage
Methangasanfall	(Nm³/a)	1.545.377	2.152.770
Spezifischer Methananfall	(NL/kg oTR_{zu})	208	299
Verfügbares BHKW	(-)	2G J526B 2G 190B	2G J526B (2 Stk.)
Nennleistung BHKW	(kW_{el})	716	1.072
Wirkungsgrad elektrisch	(%)	39,9	40,4
Wirkungsgrad thermisch	(%)	43,2	42,9
Elektrische Leistung Dauerbetrieb	(kW_{el})	702	990
Thermische Leistung Dauerbetrieb	(kW_{th})	760	1.051

Die Ermittlung der Vergütung der elektrischen Leistung basiert auf dem EEG 2012. Der Verkauf der Wärme wurde – unter Berücksichtigung des Eigenwärmebedarfs – wie folgt berechnet

Vergütung bis 3.500.000 kWh _{th} /a	4,00 Cent/kWh _{th}
Vergütung über 3.500.000 kWh _{th} /a	1,50 Cent/kWh _{th} .

Tabelle 12 stellt die zu erwartenden Einnahmen für die einzelnen Biogasanlagen zusammen.

Tabelle 12: Einnahmen durch Energieverkauf

		Traditionelle Biogasanlage 716 kW_{el}	Innovative Biogasanlage 1.072 kW_{el}
Verkauf Elektroenergie	(EUR/a)	1.236.037	1.709.928
Verkauf Wärme	(EUR/a)	98.722	142.161
Gesamteinnahmen	(EUR/a)	1.334.759	1.852.089

Den genannten Einnahmen stehen die für die Errichtung und den Betrieb erforderlichen Ausgaben gegenüber.

Veränderungen bezüglich der Gesamtreaktorkubatur für die Fermentation werden für diese genannte Steigerung des Biogasanfalls nicht erforderlich. Für die Vergärung von nur gehäckseltem Stroh wurde für den Gesamtprozess der Fermentation eine Raumbelastung von 2,0 kg oTR/(m³-d) angesetzt. Damit wurde der verminderten Abbauleistung bei Vergärung von kaum aufgeschlossenem Stroh Rechnung getragen und die Kubatur und damit die Aufenthaltszeit des Substrates im Prozess gegenüber der innovativen Prozessführung verlängert.

Zu beachten ist, dass der Einsatz von Stroh – auch bei traditioneller Anlagenführung – Technik zum Auflösen der Strohballen und ein Mischer samt Vorgrube zum Anmischen des Strohs erforderlich ist. Infolge des hohen Feststoffgehaltes des Strohs ist vor Beschickung der Fermentation eine ausreichende Verdünnung zum Beispiel durch Rückführung von Gärrest erforderlich. Effektiver ist diese Feststoffreduzierung bei Einsatz von Prozesswasser aus der maschinellen Entwässerung des Gärrestes. Im Vergleich zur Verfahrensgestaltung der Nachweisführung im Pilotmaßstab wird so der Einsatz von zusätzlich dosiertem Brauchwasser reduziert (vgl. Abschnitt 6.4.2). Aus diesem Grund wurde auch bereits bei der traditionellen Biogasanlage eine maschinelle Entwässerung des Gärrestes mit in die Anlagengestaltung integriert. Die bereits bei traditioneller Anlagenführung vorhandenen erhöhten technischen Aufwendungen zur Vergärung von Stroh sollen durch die, in der Novellierung des EEG geplanten Vergütungssätze ausgeglichen werden. Für Stoffe der Rohstoffklasse II, zu der Stroh gehört, wird zusätzlich zur Grundvergütung ein Bonus von 8,0 Cent/kWh_{el} gezahlt. Für Silagen und andere nachwachsenden Rohstoffe beträgt dieser Bonus nur 6,0 Cent/kWh_{el}.

Die für die Errichtung der Biogasanlage und peripheren Einrichtungen geplanten Investitionskosten sind Tabelle 13 zu entnehmen. Förderungen der Investitionskosten wurden nicht berücksichtigt.

Die Kosten zur Finanzierung der Technik zur Substratvorbehandlung basieren auf aktuellen Angeboten. Alle weiteren Kosten sind Schätzungen auf der Grundlage von mehreren zur Verfügung stehenden Angeboten zur Errichtung von Biogasanlagen in der Größenordnung von 500 bis 4.000 kW_{el}.

Die für die traditionelle Biogasanlage ausgewiesenen höheren Kosten für den Bau der Anlage basieren auf der oben beschriebenen Tatsache, dass die zugrunde liegende Raumbelastung bei der innovativen Prozessführung 3,0 kg_oTR/m³d beträgt, anstatt der bei konventioneller Fahrweise von lediglich nur 2,0 kg_oTRm³d. Entsprechend den vorliegenden Angeboten sind die spezifischen Investitionskosten zur Errichtung der Fermentationsstufe auch höher als die zur Errichtung der Endlager.

Die in der Position für den Bau der Silos und des Lagerraumes für entwässerten Gärrest dargestellten Kostenvorteile für die Anlage mit innovativer Technik resultieren aus der Tatsache, dass durch Einsatz der Substratvorbehandlung ein erhöhter Abbau an organischer Substanz erfolgt und somit im Gärrest weniger Feststoffe enthalten sind. Im Ergebnis dessen verringert sich auf der Anlage mit Innovationen die zu entsorgende Gärrestmenge.

Tabelle 13: Vergleich der Investitionskosten

		Traditionelle Biogasanlage 716 kW_{el}	Innovative Biogasanlage 1.072 kW_{el}
Bau Biogasanlage	(EUR)	1.326.000	1.096.000
Bau Lagerkapazität Stroh und Lagerplatz entwässerten Gärrest	(EUR)	310.600	266.000
Technik, traditionell ohne BHKW	(EUR)	504.000	818.280
Technik Substratvorbehandlung und Gärrestentwässerung	(EUR)	301.120	936.720
BHKW	(EUR)	750.000	950.000

		Traditionelle Biogasanlage 716 kW_{el}	Innovative Biogasanlage 1.072 kW_{el}
Transportmaschinen	(EUR)	100.000	100.000
Nebenkosten (Erschließung, Übergabe Wärme- und Elektroenergie, Planung u. ä.)	(EUR)	300.000	300.000
Gesamtinvestitionen	(EUR)	3.591.720	4.467.000
Spezifische Investitionskosten	(EUR/kW_{el})	5.016	4.247

Die erforderlichen Ausgaben für den Betrieb der Biogasanlage wurden unter Ansatz folgender Randbedingungen ermittelt:

Abschreibungskosten und Verzinsung (Annuität)

Abschreibungszeitraum Bau	20 a
Abschreibungszeitraum Ausrüstungen	10 a
Abschreibungszeitraum BHKW	5 a
Zinssatz	5 %

Spezifische Wartungs- und Instandhaltungskosten

BHKW	1,50 Cent/kWh _{el}
Pump-, Rühr- und Fördertechnik	1,2 % der anteiligen Investitionskosten/a
Gärrestbehandlung	
Mechanische Zerkleinerung	5,0 % der anteiligen Investitionskosten/a

Substratkosten biogene Reststoffe (Lagerung, Transport und Gärrestausbringung)

Weizenstroh	65,00 EUR/t
-------------	-------------

Prozesshilfsstoffe

Enzymprodukt	32 €/kg
Stickstoffprodukt	230 €/t

Lohnkosten

15,00 EUR/h

Einsatz Elektroenergie

0,15 EUR/kWh_{el}

Versicherungen

0,5 % der Gesamtinvestitionskosten/a

Analytik, Untersuchungen

pauschal 5.000 EUR/a

Die erforderlichen Ausgaben sind zusammenfassend in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Jährliche Ausgaben für den Betrieb der Biogasanlage

		Traditionelle Biogasanlage 716 kW_{el}	Innovative Biogasanlage 1.072 kW_{el}
Annuität (ohne Förderung Investition)	(EUR/a)	464.421	597.914
Wartung/Instandhaltung	(EUR/a)	104.031	159.044
Versicherungen	(EUR/a)	18.406	22.339
Analytik	(EUR/a)	5.000	5.000
Arbeitskräfte	(EUR/a)	43.800	43.800
Kosten Weizenstroh	(EUR/a)	526.500	526.500
Kosten Prozesshilfsstoffe	(EUR/a)	18.630	44.550
Energiekosten	(EUR/a)	114.866	407.788
Ausgaben ohne Annuität	(EUR/a)	874.585	1.209.021
Ausgaben mit Annuität	(EUR/a)	1.331.833	1.806.935

Ausgehend von den in Tabelle 12 dargestellten jährlichen Einnahmen und den oben genannten Ausgaben ergibt sich die in Tabelle 15 bewertete Wirtschaftlichkeit der einzelnen Biogasanlagen.

Tabelle 15: Wirtschaftlichkeit der betrachteten Biogasanlagen – ohne Förderung der Investition

		Traditionelle Biogasanlage 716 kW_{el}	Innovative Biogasanlage 1.072 kW_{el}
Gewinn ohne Berücksichtigung Annuität	(EUR/a)	460.174	643.068
Amortisationszeit (statische Betrachtung)	(a)	7,81	6,95
Gewinn vor Steuern	(EUR/a)	2.926	45.155

Unter Ansatz der dargestellten wirtschaftlichen Effekte und der zwingenden Notwendigkeit zur Nutzung von regenerativen Energien wird davon ausgegangen, dass die im Rahmen des Projektes weiterentwickelte Prozess- und Anlagengestaltung als Stand der Technik für die Bemessung und Auslegung von Biogasanlagen in Deutschland dienen wird. Die großtechnische Umsetzung der innovativen Verfahrensführung kann sowohl in bestehenden als auch in neu zu errichtenden Biogasanlagen erfolgen.

Ausgehend von den Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit sind die Substratkosten und die Aufwendungen für die mechanische Vorbehandlung als die wesentlichen Einflussgrößen auf die Gesamtwirtschaftlichkeit der konzipierten Prozesskette zu nennen. Abbildung 65 zeigt die Einflüsse der Höhe der Substratkosten und der angenommenen Reduktion des Eigenenergieverbrauches bei Extrusion der Einsatzstoffe um 25% resp. 50% auf die Amortisationszeit der jeweiligen Anlagenausführung.

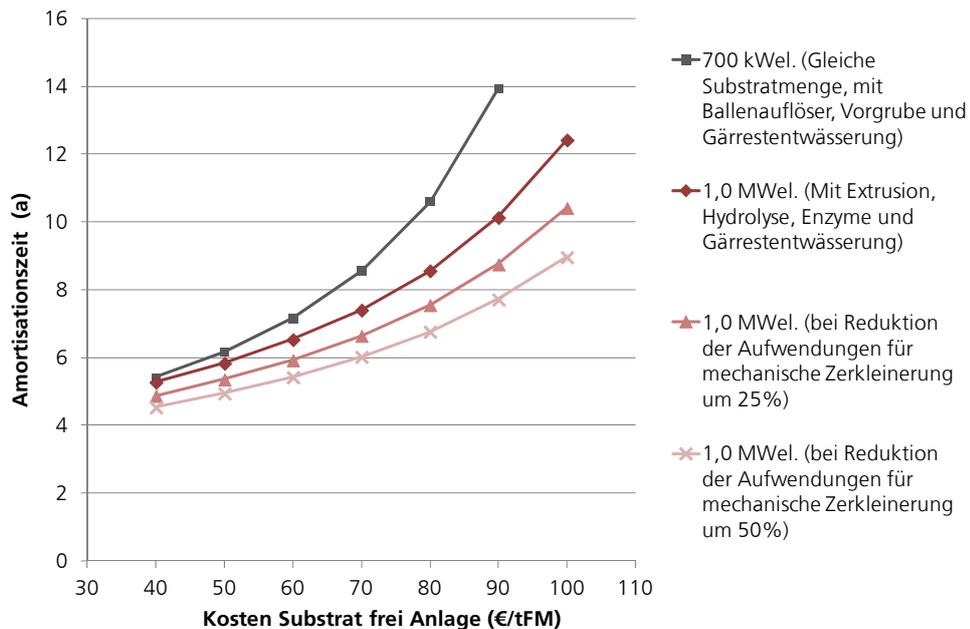


Abbildung 65 Amortisationszeit in Abhängigkeit von den Substratkosten

Ausgehend von veröffentlichten Prognosen werden in Europa im Jahr 2020 54 TWh an Elektroenergie aus Biogas erzeugt, was gegenüber dem Jahr 2010 eine Steigerung um circa 60 % bedeutet (AGENTUR FÜR ERNEUERBARE ENERGIEN 2011). In den kommenden Jahren wird eine europaweite Anlagenerweiterung um 2.300 MW_{el} erwartet. Damit bestehen für diese neuartigen, innovativen Entwicklungen hervorragende Prognosen für die Anwendung im nationalen und internationalen Bereich. Mit der raschen Marktfähigkeit der Innovation wird die Wettbewerbsfähigkeit aller am Projekt beteiligten Unternehmen und Einrichtungen maßgeblich gestärkt und die Innovationskraft verbessert.

Mit den Ergebnissen aus der Projektdurchführung bauen die beteiligten Einrichtungen ihre Marktposition nachhaltig aus. Bei dem Verbundpartner wird von einer Umsatzerhöhung von 30 % ausgegangen.

6.5.3 Ökobilanz

Der Fokus des Projektes wurde auf die Entwicklung einer klimafreundlichen Technologie zur energetischen Nutzung biogener lignozellulosehaltiger Reststoffe durch anaerobe Vergärungstechnologie gelegt. Unter Ansatz des deutschen öffentlichen Strommixes betragen die durchschnittlichen Treibhausgas-Emissionen 0,575 kg CO₂-Äquivalente/kWh_{el} (UMWELTBUNDESAMT 2010). Im Vergleich dazu entstehen bei einer Biogasanlage mit Einsatz nachwachsender Rohstoffe im Fall der Verstromung vor Ort ohne Wärmenutzung Klimagas-Emissionen von circa 0,17 kg CO₂-Äquivalente/kWh_{el}. Im Fall der Aufbereitung des Biogases und dessen Einspeisung als Bioerdgas wird der technische Mehraufwand der Gasaufbereitung und Einspeisung durch die ökologischen Vorteile einer besseren Wärmenutzung mehr als aufgewogen. Die entstehenden Klimagas-Emissionen reduzieren sich auf 0,06 kg CO₂-Äquivalente/kWh_{el} und entsprechen den Werten eines Holzkraftwerkes von 0,08 kg CO₂-Äquivalente/kWh_{el} (WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT 2007) bzw. 0,06 kg CO₂-Äquivalente/kWh_{el} (WUPPERTAL-INSTITUT 2005). Diese positive Bilanz wird beim Einsatz von biogenen Abfällen wie Stroh und Landschaftspflegematerial noch weiter verstärkt. In diesem Fall wird die Erzeugung der pflanzlichen Reststoffe mit keinen Emissionen belastet, da sie als Reste einer Produktion anfallen, die nicht der Energiegewinnung aus Biogas zuzurechnen ist (PLÖCHL et al. 2006). Trotz

zusätzlicher Aufwendungen zur Aufbereitung der lignozellulosehaltigen Substrate im Vorfeld der Biogaserzeugung werden die genannten CO₂-Äquivalente weiter reduziert. Unter der zusätzlichen Voraussetzung geringer Transportentfernungen von durchschnittlich 10 km ist die Biogaserzeugung aus biogenen Reststoffen und anschließender Gaseinspeisung mit einem CO₂-Äquivalent von 0,05 kg/kWhel zu belasten (PERTL 2009).

Infolge erhöhter ausrüstungsseitiger Aufwendungen zur Realisierung der entwickelten Substratvorbehandlung (Einsatz von Zerkleinerungstechnik (Extruder), thermophile Hydrolysestufe) und der Zugabe von Enzymen und anderen Prozesshilfsstoffen erhöht sich nach eigenen Schätzungen die Klimagasemission auf 0,07 CO₂-Äquivalente/kWhel. Andererseits wird durch Einsatz des zu entwickelnden Verfahrens der effektive, d. h. nach Abzug des Eigenstrombedarfs erzielbare Gewinn an Elektroenergie um circa 22 % gesteigert. In diese Betrachtungen gehen die in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ermittelten Zahlen zum Eigenenergieverbrauch bzw. Wärmebedarf ein.

Das zur außerlandwirtschaftlich, nachhaltig nutzbare, zur Verfügung stehende Strohaufkommen wird mit maximal 13 Mio. t/a angegeben (WIESER 2011). Berücksichtigt man weiterhin die Nutzung der Vergärungstechnologie zur Energieerzeugung, die eine Rückführung von Nährstoffen durch die erzeugten Gärreste impliziert und damit auch einen Beitrag zur Humusneubildung leistet, erhöht sich das nutzbare Strohpotenzial auf 15 Mio. t/a (vgl. Abschnitt 6.2.1.1). Weiterhin wird die Menge an nutzbaren Landschaftspflegematerial und Grünschnitt mit circa 5,5 Mio. t/a abgeschätzt. Durch Einsatz der entwickelten technologischen Kette zur Substratvorbehandlung und der daraus resultierenden wirtschaftlichen Verwertung dieser Reststoffe zur Biogaserzeugung können pro Jahr circa 16.742 GWh an Elektroenergie gewonnen werden. Im Vergleich zum geltenden deutschen Strommix wird damit eine Einsparung an Treibhausgas-Emissionen von circa 6,68 Mio. t CO₂-Äquivalente/a möglich (vgl. Tabelle 16). Im Vergleich zur Biogaserzeugung ohne weitergehende Substratvorbehandlung kann dadurch eine jährliche Verringerung an circa 0,6 Mio. t CO₂-Äquivalente/a erzielt werden.

Aus den in Tabelle 16 dargestellten Betrachtungen wird weiterhin der Vorteil der Vergärung im Vergleich zur thermischen Verwertung lignozellulosehaltiger Abfälle deutlich. Da große Teile dieser Abfälle wie beispielsweise Grünschnitt infolge zu geringer Feststoffgehalte für eine Verbrennung nicht geeignet sind, wurden diese in der Regel bisher kompostiert. Zum Vergleich wurde daher die Kompostierung von biogenen Abfällen mit in Tabelle 16 aufgenommen. Die erforderlichen Aufwendungen zur Kompostierung von 14,3 kg CO₂-Äquivalente/t Frischmasse entstammen der Literatur (ZEINER 2010). Aus Gründen der Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Nutzungspfade wird auch für die Variante der thermischen Verwertung das zugrunde liegende Strohpotenzial mit 15 Mio. t/a angegeben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass für diese Form der Nutzung ohne Beitrag zur Kreislaufnutzung und Ressourcenschonung das ausgewiesene Potenzial nur zwischen 8 und 13 Mio. t/a liegt (WEISER 2011). Demzufolge fallen die tatsächlichen Einsparungen an CO₂-Emissionen durch Nutzung der Vergärungs-technologie gegenüber der Verbrennung noch höher aus.

Zusätzlich zu den bei der Vergärung und der thermischen Verwertung lignozellulosehaltiger Reststoffe vorhandenen Einsparungen an Treibhausgas-Emissionen zur Energiegewinnung ergeben sich bei allen betrachteten Verfahren weitere Treibhausgas-Minderungen infolge Nutzung der Reststoffe (Gärrest, Asche bzw. Kompost) zur Bodenverbesserung (UMWELTBUNDESAMT 2009). Dabei wurde berücksichtigt, dass durch die entwickelte innovative Substratvorbehandlung ein

höherer Anteil an organischen Stoffen in Biogas umgesetzt werden kann, so dass die Gutschrift aus der Reststoffentsorgung im Vergleich zur traditionell betriebenen Vergärung 0,4 Mio. t CO₂-Äquivalente/a geringer ist. Infolge der bei einer thermischen Verwertung vollständigen Verbrennung organischer Anteile besitzen die dort anfallenden Reststoffe keinerlei Humus bildende Stoffe, so dass für dieses Verfahren die Gutschriften aus der Reststoffverwertung sehr gering sind.

Die durchgeführte Bilanzierung zeigt deutlich die Vorteile der Vergärung von lignozellulosehaltigen biogenen Substraten mit vorgeschalteter mechanisch-enzymatischer Behandlung im Vergleich zu den traditionell betriebenen Verfahren.

Mit der praktischen Einführung der konzipierten Verfahrenskette zur Vergärung dieser Reststoffe können jährlich im Vergleich zur traditionellen Vergärung 0,6 Mio. t CO₂-Äquivalente vermieden werden. Im Vergleich zur thermischen Verwertung bzw. Kompostierung erhöht sich dieser Wert auf 3,2 bzw. 5,8 Mio. t CO₂-Äquivalente/a.

Infolge der bei der Verbrennung von Stroh und der Vergärung von stark lignozellulosehaltigen Substraten auftretenden technischen Schwierigkeiten werden in der Praxis diese Verfahren bisher weniger angewandt. Bei der Verbrennung von Stroh erschweren vor allem hohe Feinstaub- und Aschegehalte den Anlagenbetrieb. Ebenfalls problematisch sind die hohen Gehalte an Kalium und Chlor und die damit verbundenen erhöhten Korrosionen der Feuerungsanlage (TOPAGRAR 2009). Dagegen treten bei der Vergärung von langfaserigen lignozellulosehaltigen Substraten Probleme durch Schwimmschichten im Reaktor auf. Weiterhin beeinträchtigen ungenügende Biogasausbeuten die Wirtschaftlichkeit der Vergärung dieser Stoffsysteme ungünstig (vgl. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung). Erst durch eine gezielte Substratvorbehandlung werden lignozellulosehaltige Substrate so aufbereitet, dass eine effektive Vergärung erfolgen kann.

Unter Beachtung der geschilderten Probleme bei der Verbrennung und traditionellen Vergärung ist als reale Vergleichsbasis zur Einschätzung des Treibhausgasreduzierungs potenzials die Kompostierung heranzuziehen. Das bedeutet, dass durch entwickelte Verfahren ein Treibhausgasreduzierungs potenzial von bis zu 5,76 Mio. t CO₂-Äquivalente/a ermöglicht wird.

Tabelle 16: Treibhausgasreduzierungs potenzial bei der Vergärung von lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen

		Stand der Technik			Projektergebnis Vergärung mit mechanisch-enzymatischer Substratbehandlung
		Kompostierung	Verbrennung Stroh pellets Heizkraftwerk	Vergärung traditionell	
Potenzial an nachhaltig nutzbaren Strohaufkommen zur Energiegewinnung (Deutschland)					
Menge Frischmasse	(Mio. t/a)	15,0	15,0	15,0	15,0
TR-Gehalt	(% TR)	86	86	86	86
Potenzial an Grünschnitt zur Energiegewinnung (Deutschland)					
Menge Frischmasse	(Mio. t/a)	5,5	nicht	5,5	5,5
TR-Gehalt	(% TR)	18	--	18	18

		Stand der Technik			Projektergebnis Vergärung mit mechanisch- enzymatischer Substratbehandlung
		Kompostierung	Verbrennung Strohpellets Heizkraftwerk	Vergärung traditionell	
Regenerative Erzeugung Elektroenergie					
Erzeugung ¹	(GWh/a)	--	8.544	11.644	16.742
davon Eigenbedarf	(%)	--	0,5	7	21
Energiegewinn	(GWh/a)	--	8.501	10.829	13.226
Regenerative Erzeugung Wärme					
Erzeugung ¹	(GWh/a)	--	41.351	12.517	17.998
davon Eigenbedarf	(%)	--	0	41	50
Energiegewinn	(GWh/a)	--	41.351	7.385	8.999
Verfahrensbedingte CO ₂ -Emissionen					
CO ₂ -Emissionen regenerativer Energieerzeugung (Berücksichtigung Wärmenutzung)	(kg CO ₂ - Äqu/kWhel)	--	0,06	0,05	0,07
CO ₂ -Emissionen Kompostierung	(kg CO ₂ -Äqu/t FM)	14,3	--	--	--
Verfahrensbedingte CO ₂ -Emissionen Energie- bzw. Komposterzeugung	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)	0,29	0,51	0,54	0,93
Gutschrift entsprechend Strommix	(kg CO ₂ - Äqu/kWhel)	--	-0,575	-0,575	-0,575
Gutschrift Energieerzeugung	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)	0,00	-4,89	-6,23	-7,61
Gutschrift Humusbildner/Kompost	(kg CO ₂ -Äqu/t FM)	-75	--	-60	-48
Gutschrift Dünger	(kg CO ₂ -Äqu/t FM)	-20	-10	-10	-10
Gutschrift Reststoffverwertung	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)	-1,95	-0,15	-1,435	-1,025
THG-Minderung gesamt für das vorhandene Potenzial an Stroh und Grünschnitt	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)	-1,95	-5,58	-8,06	-7,70
THG-Minderung im Vergleich zur Kompostierung	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)				-5,76
THG-Minderung im Vergleich zur Verbrennung	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)				-3,18
THG-Minderung im Vergleich zur Vergärung, traditionell	(Mio. t CO ₂ - Äqu/a)				-0,58

Die entwickelte Verfahrenskette zur Vorbehandlung und Vergärung von lignozellulosehaltigen Reststoffen kann somit nachhaltig einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Reduzierung von Treibhausgasen leisten. Eine deutliche Erhöhung dieses Minderungspotenziales könnte durch Einsparungen im Eigenenergieverbrauch bei einhergehender Steigerung der Nettostromausbeute erzielt werden.

¹ Berechnungen entsprechend eigenen Ergebnissen und Literaturwerten sowie der Projektzielstellung.

7 Zahlenmäßiger Nachweis

Die Realisierung der im Projektantrag vom 30.08.2010 geplanten Aufgaben konnte mit den im Antrag geplanten finanziellen Mitteln vorgenommen werden. Die Beantragung einer kostenneutralen Verlängerung der Projektlaufzeit um insgesamt 6 Monate war durch die fristgemäße Abrechnung des Projektes zum geplanten Ende der Projektlaufzeit seitens der Zentralverwaltung der Fraunhofer Gesellschaft nicht möglich. Eine Verlängerung der Projektlaufzeit wurde aufgrund von Terminverschiebungen beim Verbundpartner bezüglich der Fertigstellung und Installation der Anlagen zur Substratvorbehandlung (Hydrolysereaktor) erforderlich. Eine abschließende Nachweisführung zur entwickelten Verfahrenskette im Pilotmaßstab wurde durch das IKTS dennoch ermöglicht.

Insgesamt ist einzuschätzen, dass die Projektaufgaben entsprechend den Planungen erfolgreich erfüllt werden konnten. Gemäß dem Schlussverwendungsnachweis vom 01.02.2013 an den Projektträger Jülich wurden die Projektmittel wie folgt genutzt:

- Kosten für Material Unterschreitung der geplanten Kosten um 1,43 %,
- FE-Fremdleistungen Einhaltung der geplanten Kosten,
- Personalkosten Überschreitung der geplanten Kosten um 1,68 %,
- Reisekosten Unterschreitung der geplanten Kosten um 16,48 %
- Sonstige Kosten Überschreitung der geplanten Kosten um 15,25%
- Gesamtprojekt Überschreitung der geplanten Kosten um 1,39 %.

Im Rahmen des Projektes wurden keine Sonderbetriebsmittel hergestellt oder genutzt.

8 Notwendigkeit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen, da sie der im Projektantrag detailliert dargelegten Planung entsprachen und alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben erfolgreich bearbeitet wurden. Darüber hinaus mussten keine zusätzlichen Ressourcen zur Durchführung des Vorhabens aufgewandt werden.

9 Fortschritte bei anderen Einrichtungen

Auf den Kernarbeitsgebieten des Projekts der Substratvorbehandlung, Membranfiltration zur Gärrestaufbereitung und der Optimierung von Mischprozessen wurden im Bearbeitungszeitraum keine äquivalenten Arbeitsfortschritte von anderen Einrichtungen erzielt und veröffentlicht. Auf dem Gebiet der Substratvorbehandlung mit Hilfe von mechanischer und enzymatischer Substratvorbehandlung und einer vorgeschalteten Hydrolyse sowie dem Einsatz biogener Reststoffen (Stroh) wurden von unterschiedlichsten Einrichtungen Arbeiten durchgeführt und Ergebnisse veröffentlicht, welche die Ergebnisse dieses Projektes bekräftigen. Diese Veröffentlichungen sind nachstehend in Auszügen kurz zusammengefasst.

Substratvorbehandlung

Im Rahmen des Projektes wurde eine Veröffentlichung zu „Möglichkeiten der Substratvorbehandlung – Stand und neue Entwicklungen“ im Fachmagazin Forum.New Power im März 2011 realisiert (SCHWARZ et al. 2011). In diesem Beitrag werden Ergebnisse anderer Einrichtungen auf allen Bereichen der Vorbehandlung biogener Substrate zusammengefasst und bewertet. Im Folgenden werden die Inhalte des Artikels dargelegt. Weitere Entwicklungen in diesem Sektor sind nicht bekannt.

Mit der Änderung des Substratmixes von Maissilage über Grassilage bis zu Stroh oder Landschaftspflegematerial werden insbesondere für klassische Nassvergärungsanlagen die beiden folgenden Problemkreise technisch und ökonomisch zunehmend relevant.

1.) Unzureichende spezifische Methanausbeute: Alle genannten Substrate sind pflanzlichen Ursprungs und damit Lignocellulosekomplexe, in denen anaerob verwertbare Cellulose und Hemicellulose in langen Ketten sowie durch anaerob nicht verwertbares Lignin geschützt vorliegen. Je höher der Ligninanteil (Landschaftspflege > Stroh > Gras > Mais) und je geringer die spezifische Substratoberfläche ist, d.h. je gröber die Substrate vorliegen, desto weniger und langsamer kann Biogas daraus gebildet werden.

2.) Probleme beim Durchmischen und Fördern der Substrate: Mit zunehmender Partikelgröße, Faserlänge und Feststoffgehalt erhöht sich der Aufwand für die Durchmischung der Biogasreaktoren. Gleichzeitig können Probleme mit Schwimmschichten sowie nicht durchmischten Toträumen im Reaktor auftreten. Letzteres führt nachweislich zu einer Verminderung des am Umwandlungsprozess beteiligten Reaktorvolumens, wodurch Verweilzeit und Raumbelastung negativ beeinflusst werden. Daraus resultieren zum einen eine verminderte spezifische Methanausbeute und zum anderen möglicherweise größere Betriebsprobleme wie verstopfte Leitungen oder Schäden an der Rührtechnik.

Für die Beseitigung der genannten Probleme können Substratvorbehandlungsverfahren einen wichtigen Beitrag leisten. Dabei leiten sich

die beiden folgenden Hauptzielstellungen aus den oben genannten Problemkreisen ab.

1.) Verbesserter Substrataufschluss: Durch die Zerstörung von Schutzschichten sowie die Vergrößerung der Oberfläche bis hin zur Umwandlung von Makromolekülen in Monomere soll die Zugänglichkeit der Substrate für Mikroorganismen verbessert werden. Dadurch werden eine Beschleunigung sowie eine Steigerung des substratspezifischen Methanertrages erreicht.

2.) Verbesserung des Mischverhaltens und der Pumpfähigkeit: Durch die Veränderung von Partikelgröße und -struktur werden Viskosität und Wassersaugvermögen positiv beeinflusst. Durch die Verringerung der notwendigen Rührenergie sowie durch Vermeidung von Prozessstörungen und Toträumen können je nach Ausgangszustand deutliche Verbesserungen bezüglich der Gesamtleistung einer Praxisanlage erreicht werden.

Während der Effekt der reinen Ertragssteigerung durch Substrataufschluss sehr gut vorab im Labor unter idealisierten Bedingungen ermittelt werden kann, eignen sich derartige Gasertragstests nicht für die Vorhersage von Effektivitätssteigerungen durch die Verbesserung des Mischverhaltens. Zwar kann die Veränderung der Viskosität und auch das Mischverhalten mittels speziell angepasster Messtechnik und Prozesstomograph sehr gut erfasst werden, die Auswirkung auf die Gasproduktion ist aber nur an konkreten großmaßstäblichen Anlagen ermittelbar.

In Abbildung 66 sind die prinzipiellen Möglichkeiten der Substratvorbehandlung dargestellt. Im Folgenden werden Wirkprinzip, Effekt und praktische Anwendung für die einzelnen Verfahren dargelegt. Die Ausführungen zu den erreichbaren Effekten beruhen dabei im Wesentlichen auf eigenen Untersuchungen im Labor.

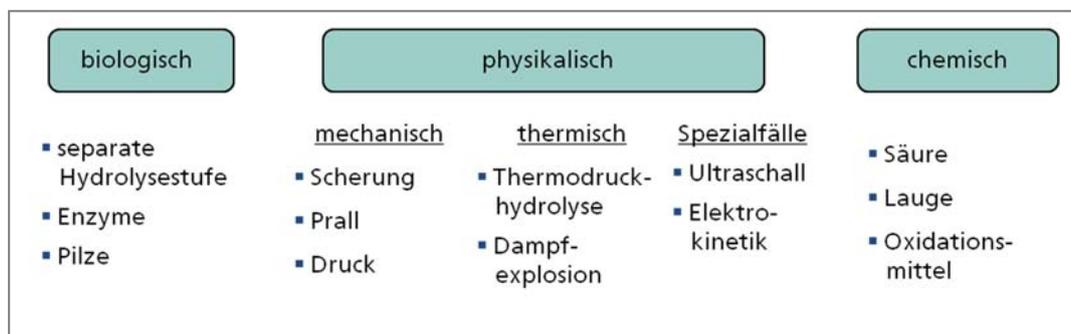


Abbildung 66 Prinzipielle Möglichkeiten der Substratvorbehandlung

Biologische Verfahren

Die Voraussetzung jeglicher biotechnischer Konversion von organischen Rohstoffen ist deren Hydrolyse (Überführung von Makromolekülen in wasserlösliche Monomere). Dieser Schritt wird in der Natur und in jedem Biogasfermenter durch hydrolysierende Mikroorganismen und deren Enzyme realisiert. Biologische Substratvorbehandlungsverfahren nutzen bzw. unterstützen diese natürlichen Mechanismen.

Eine Möglichkeit die native Aufschlussleistung zu unterstützen, ist die Etablierung einer **separaten Hydrolysestufe**. In dieser, der eigentlichen Methanstufe vorgeschalteten, Stufe wird der pH-Wert bei etwa 5 bis 6 durch sehr hohe Raumbelastungen eingestellt, wodurch die hydrolysierenden Mikroorganismen und deren Enzyme ihr pH-abhängiges Aktivitätsmaximum erreichen. Zusätzlich kann

durch das saure Milieu und eine intensive Rührung in den kleinen Vorbehältern die Viskosität der Inputsubstrate deutlich verbessert werden. Des Weiteren ist bei optimaler Prozessführung die Abscheidung von minderwertigem Schwachgas (CO₂-reich) möglich, wodurch im nachfolgenden Methanreaktor die Gasqualität verbessert wird. Großtechnisch sind bereits mehrere Biogasanlagen mit separater Hydrolysestufe von verschiedenen Firmen ausgerüstet worden. Aber sowohl im Labor als auch in der Praxis zeigte sich, dass nicht für alle Einsatzsubstrate die optimalen pH-Werte erreichbar sind. Daher konnte auch nicht in allen Fällen ein signifikanter Beitrag zum Aufschluss der Substrate erhalten werden. Einen wichtigen Optimierungsfaktor stellt die Reaktionstemperatur während der Hydrolyse dar, welcher gegenwärtig in einem vom BMBF geförderten Wachstumskern (Chemnitz FutureGas) untersucht wird.

Eine weitere Möglichkeit der biologischen Substratbehandlung stellt der Einsatz von **Enzympräparaten** dar. Dabei werden aus Mikroorganismen oder Pilzen gewonnene Enzymmischungen dem Fermentationsprozess zugegeben. Gemeinsame Untersuchungen mit der TU-Dresden (Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik) zeigten eine primäre Freisetzung von reduzierenden Zuckern aus Maissilage und Weizenstroh. Diese Primärwirkung der Enzyme konnte durch eine Substratvorzerkleinerung und auch durch den Einsatz der Enzyme in separater Hydrolysestufe (Aktivitätsmaximum) noch verbessert werden. Jedoch konnte im Labor keine signifikante Steigerung der Biogasausbeute durch den Enzymeinsatz nachgewiesen werden. Trotzdem könnte auf großtechnischen Anlagen durch den gezielten Aufschluss von polymeren Verbindungen eine Verbesserung der Viskosität eintreten, welche dann insgesamt für einen wirtschaftlichen Vorteil sorgt. Eine Vielzahl von Enzymherstellern bietet aktuell Präparate für Biogasanlagen an. Aufgrund der geringen Investitionskosten sowie überschaubaren Betriebskosten kann zu einem Test geraten werden, nachdem der Betreiber selbst über eine Fortsetzung entscheiden sollte. Gleichzeitig sollten aktuelle Forschungsprojekte aufmerksam verfolgt werden (z.B. FNR-Verbundprojekt FKZ 22027707).

Vom Einsatz Holz zersetzender **Pilze** zur Substratvorbehandlung kann nach gegenwärtigem Erkenntnisstand abgeraten werden. Zwar sind Pilze in der Lage auch Ligninverbindungen aufzuspalten, sie benötigen dafür aber Sauerstoff und wirken nicht selektiv. Das bedeutet, dass auch potenziell in Biogas umsetzbare Fraktionen durch die Pilzbehandlung veratmet werden und damit verloren gehen.

Physikalische Verfahren

Physikalische Verfahren sind in der Regel mit erhöhtem Energieeinsatz verbunden, um einen entsprechenden Substrataufschluss zu erlangen. Am weitesten verbreitet sind **mechanische Behandlungsverfahren**. Folgende Aggregattypen werden dabei eingesetzt:

- Nasszerkleinerer (Lochscheibe, Homogenisierer)
 - Prinzip: Schneiden, Scherung
 - nur für pumpfähige Substratmischungen
- Extruder
 - Prinzip: Schub, Scherung, Druck, Temperatur (Zerfaserung)
 - für Schüttgüter (feucht bis trocken) – vorteilhaft bei 25%-60% TS
 - hoher Energieaufwand

- Prallreaktoren (feste und bewegliche Prallelemente)
 - Prinzip: Prall
 - Für Schüttgüter (feucht bis trocken) – vorteilhaft bei 50%-90% TS
 - hoher Energieaufwand
- Mühlen
 - Prinzip: Reibung, Scherung
 - nur für trockene Substrate >85%TS geeignet
 - vergleichsweise geringer Energieaufwand

Je nach Aggregat werden primär die Partikelgröße sowie -form mehr oder weniger stark verändert. Dadurch wird die Substratoberfläche als Angriffsmöglichkeit für Mikroorganismen stark vergrößert. Gleichzeitig werden Strukturen freigelegt, welche vorher von Schutzschichten bedeckt waren. Das bedeutet, je höher der Ligningehalt (=Schutzschicht) eines Substrates ist, desto größer ist auch das Steigerungspotenzial durch eine mechanische Vorbehandlung (vgl. Abbildung 67).

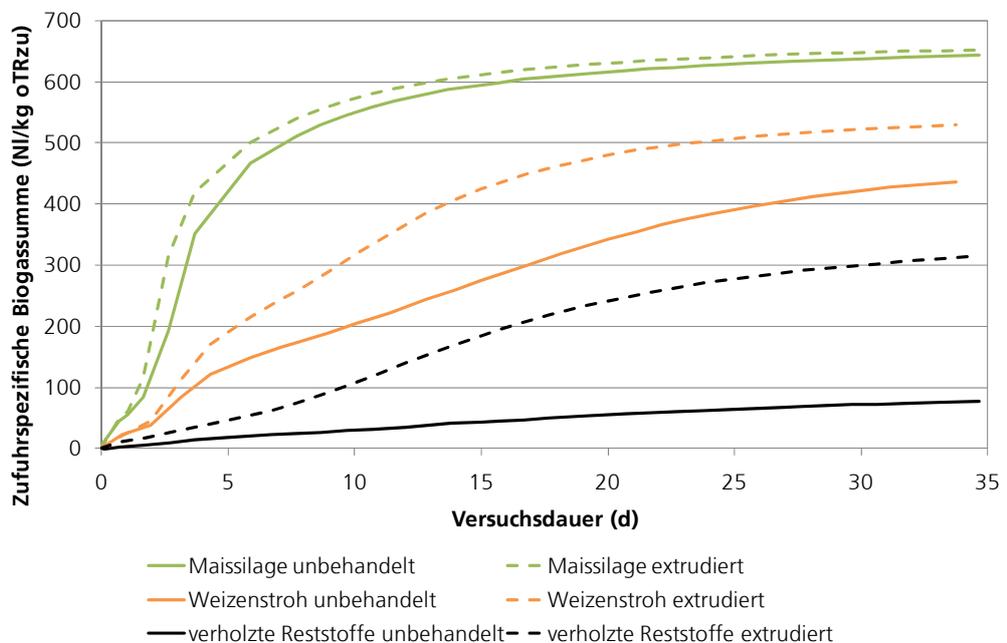


Abbildung 67 Mechanisches Aufschlusspotenzial für verschiedene Einsatzstoffe

Wie zu erkennen, ist Maissilage unter idealen Bedingungen auch ohne Vorbehandlung sehr gut abbaubar. Deshalb lohnt sich für Anlagen mit ausschließlichem Maiseinsatz nur dann eine mechanische Vorbehandlung, wenn es Probleme mit der Reaktordurchmischung gibt. Abgesehen vom guten Steigerungspotenzial bei Stroh und verholzten Reststoffen, ist für derartige Substrate eine Mitvergärung in Biogasanlagen generell erst nach einer entsprechenden Vorbehandlung möglich, da sonst massive Betriebsprobleme zu erwarten wären.

Der für die mechanische Vorbehandlung nötige Energieaufwand von 2-4% der erzeugten Elektroenergie bei Mais und 9-11% bei Stroh ist derzeit noch auf einem relativ hohen Niveau und bietet Möglichkeiten zur Optimierung.

Alternative Verfahren, welche mit einem Energiebedarf von deutlich weniger als 1% der erzeugten Elektroenergie arbeiten, sollten kritisch hinterfragt werden. Denn

ohne entsprechenden Energieeintrag ist auf mechanischem Wege auch kein Effekt zu erwarten. Ein Beispiel wäre der Einsatz von Ultraschall, welcher sich bisher nicht als Substratvorbehandlungsmethode auf dem Biogassektor etablieren konnte.

Thermische Aufschlussverfahren bieten den Vorteil, dass eventuell überschüssig vorhandene Prozessenergie zum Nulltarif als Triebkraft eingesetzt werden kann. Für die Auflösung von Lignocellulosestrukturen gilt ein Temperaturfenster von etwa 150 -190°C als optimal, welches aber bezüglich Druckfestigkeit und Dichtheit einige Anforderungen an die notwendige Technik stellt. Bei optimal eingestellter Verweilzeit und Temperatur können ein sehr guter Aufschluss der Biomasse und eine deutliche Steigerung des Methanertrages erreicht werden. Gegenwärtig sind nur wenige Firmen mit dem Vertrieb oder der verfahrenstechnischen Optimierung derartiger Vorbehandlungsstufen für landwirtschaftliche Biogasanlagen beschäftigt. Hauptoptimierungspotenzial ist die Verminderung des apparativen Aufwandes.

Chemische Verfahren

Mit Hilfe von Säuren oder Laugen kann eine vollständige Überführung der Biomasse in lösliche Monomere erfolgen. So wird im Labor beispielsweise Natronlauge zur Ermittlung des maximalen Gaspotenzials von biogenen Substraten genutzt (vgl. Abbildung 68).

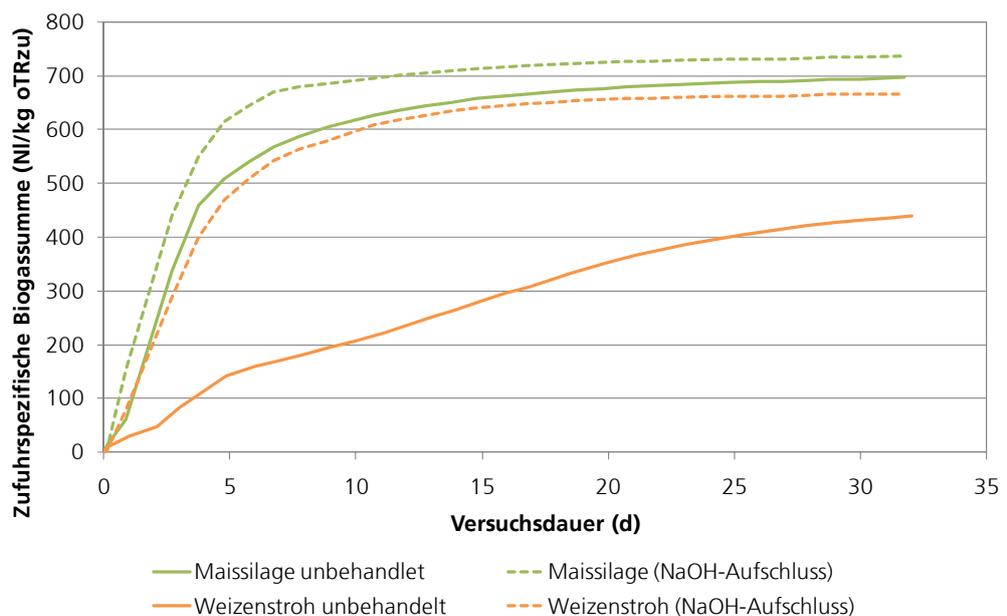


Abbildung 68 Aufschlusspotenzial für Maissilage und Weizenstroh

Die deutlichen Unterschiede im Steigerungspotenzial beispielsweise für Maissilage und Weizenstroh können so experimentell nachgewiesen werden. Eigene Untersuchungen zum Einsatz von Chemikalien als Aufschlussmittel haben gezeigt, dass die Einsatzmengen sehr hoch sind und dass erhebliche Verluste durch unerwünschte Nebenreaktionen auftreten können.

Am Markt ist gegenwärtig eine Firma mit der Entwicklung einer kompletten chemischen Vorbehandlungsstufe inklusive einer Kreislaufführung der Chemikalien beschäftigt. Wenn es gelingt, den gegenwärtigen Entwicklungsstand (Labormaßstab) bis in die großtechnische Anwendung zu überführen, könnte dies besonders für größere Anlagen eine interessante Option werden. Bis dahin sind aber noch sehr viele verfahrenstechnische und technologische Details zu klären.

Fazit

Die Notwendigkeit einer Substratvorbehandlungsstufe ist objekt- und substratkonkret zu bewerten. Empfehlenswert ist eine Anwendung bei biogenen Reststoffen mit erhöhtem Verholungsgrad wie z.B. Landschaftspflegematerial sowie für langfaserige Materialien wie z.B. Grassilage. Unabhängig von der Substratart kann für Anlagen mit Problemen bei der Substratmischung oder dem Substrattransport eine gezielte Vorbehandlung ebenfalls deutliche Verbesserungen bezüglich der Wirtschaftlichkeit erreichen.

Die mechanische Substratvorbehandlung stellt gegenwärtig den Stand der Technik dar, wobei ein sehr großes Optimierungspotenzial bezüglich des Energiebedarfes besteht.

10 Beiträge des Vorhabens zur Verbesserung der Umweltbedingungen

Die Realisierung einer nachhaltigen und sicheren Energieversorgung als Voraussetzung für Wachstum und Wohlstand der Gesellschaft fordert innovative Lösungen, die der Verknappung und Verteuerung der Reserven von Erdöl und Erdgas, der globalen Klimaerwärmung und einer nuklearen Gefährdung entgegenstehen. Dabei gilt es, die Energieversorgung künftiger Generationen unter Berücksichtigung ökologischer Ziele und gleichzeitigem wirtschaftlichen Wachstum sicherzustellen.

Ausgehend von der vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 2008 herausgegebenen nationalen Klimaschutzinitiative stellt der Schutz des Klimas einhergehend mit der ambitionierten Reduktion an Treibhausgasemissionen einen Schlüsselfaktor des 21. Jahrhunderts dar. Die Zielstellung der Bundesregierung sieht eine Reduktion der Treibhausgasemissionen um 40% bis 2020 gegenüber den Emissionen aus dem Jahr 1990 vor. Technische und technologische Weiterentwicklungen auf den Gebieten der Energiewirtschaft und Energietechnologie sollen zur Erreichung der Klimaziele einen wesentlichen Beitrag leisten. Besonders herauszustellen ist dabei die Entwicklung solcher Technologien, die dem Leitbild der Nachhaltigkeit verpflichtet sind, auf hohe Treibhausgasminderungen, auf Effizienz und erneuerbare Energiequellen setzen.

Diesen Anforderungen entsprechend wurden im Projekt technologieorientierte Themen aus den Gebieten Umwelttechnik und Energietechnik so vereint, dass die erreichten Ergebnisse zu einer nachhaltigen Sicherung vielfältiger Klima-, Umwelt- und Ressourcenschutzziele beitragen. Mit dem Projekt werden anteilig Voraussetzungen geschaffen, längerfristig auf die energetische Nutzung fossiler und nuklearer Energieträger zu verzichten und diese durch Erneuerbare Energien zu ersetzen. Durch Realisierung der gestellten Projektziele wird die Effektivität einer nachhaltigen Energieversorgung aus Biomasse unter gleichzeitiger Beachtung ökologischer Grundgedanken signifikant erhöht. Die Umsetzung der Projektergebnisse ist ein bedeutender Meilenstein, die Biogaserzeugung aus biogenen Reststoffen zur Zukunftstechnologie auszubauen.

Im Einzelnen sind folgende Beiträge des Vorhabens zur Verbesserung der Umweltbedingungen zu nennen:

1. Der Einsatz der entwickelten Prozesskette, bestehend aus Zerkleinerung, thermophiler Vorhydrolyse, und Enzymaddition führt zu einer wesentlichen Steigerung der Biogas- bzw. Methanausbeute, es können Steigerungsraten der Methanausbeute bis zu 20 % erzielt werden. Innerhalb der Projektlaufzeit konnte eine weitere Optimierung der zur Substratvorbehandlung eingesetzten Technik und eine Anpassung dieser Technik an die Betriebsbedingungen auf Biogasanlagen vorgenommen werden. Gleichzeitig wurden die für einen Praxiseinsatz erforderlichen Verfahrensparameter für die zu diesem Verfahren gehörigen Prozessstufen Zerkleinerung und Vorhydrolyse weiter untersetzt, so dass eine Übertragung des Verfahrens in die großtechnische Anlagenpraxis erfolgen kann.
2. Biogene, hoch lignozellulosehaltige Reststoffe wie Getreidestroh und Landschaftspflegematerial zur regenerativen Energiegewinnung tragen zur Ressourcenschonung der fossilen Brennstoffe bei. Durch den Einsatz der im Projekt untersuchten biogenen Reststoffe entstehen keine zusätzlichen CO₂-Emissionen.
3. Unter Beachtung, dass nachwachsende Rohstoffe nicht unbegrenzt zur Verfügung stehen, ist die Einbeziehung von biogenen Reststoffen zur Energiegewinnung zwingend erforderlich. Im Rahmen des Projektes konnte bestätigt werden, dass die zur Verfügung stehenden Ressourcen wie Getreidestroh und Landschaftspflegematerial effektiv zur Biogaserzeugung eingesetzt werden können.
4. Eine Teilrückführung des bei der Gärrestbehandlung anfallenden Prozesswassers trägt zur Schonung der Ressource Wasser bei, da sich dadurch der zusätzliche Fremdwasserbedarf für die Nassfermentation von Reststoffen mit hohem Trockensubstanzgehalt (>80%) wie Getreidestroh reduziert.
5. Die entwickelte Verfahrenskette zur Vorbehandlung und Vergärung von lignozellulosehaltigen Reststoffen leistet einen wesentlichen Beitrag zur Reduzierung von Treibhausgasen. Das Treibhausgasminderungspotenzial beträgt bis zu 5,76 Mio. t CO₂-Äquivalente im Vergleich zur Kompostierung.

11 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen, Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen

Veröffentlichungen

2011

WUFKA, A.; FRIEDRICH, E.: Leistungssteigerung in der Biogasproduktion. enerTec – Forum enertec dezentral – Internationale Fachmesse für Energie, Leipzig (25.-27.01.2011), Vortrag.

FRIEDRICH, H.; FRIEDRICH, E. FABAUER, B.; JOBST, K.; LINCKE, M.; SCHWARZ, B.; WUFKA, A.; FRIEDRICH, E.: Verbesserte Konvertierbarkeit lignozellulosehaltiger Substrate in der Nassfermentation – Strohbehandlung. 4. Innovationskongress Biogas 2011, Osnabrück (12./13.05.2011), Poster.

SCHWARZ, B.: Stand und neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der Substratvorbehandlung für den Biomasseeinsatz in Biogasanlagen. Sächsische Biogastagung, Groitsch (06.10.2011), Vortrag.

WUFKA, A.: Improving the efficiency of biogas plants by the introduction of innovative processes. Biogaz Europe 2011, Nantes, Frankreich (25./26.03.2011), Vortrag.

SCHWARZ, B.: Stand und neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Substratvorbehandlung für den Biomasseeinsatz in Biogasanlagen. Biogas-Fachtagung Thüringen, Dernbach (08.11.2011), Vortrag.

2012

FRIEDRICH, H.; FRIEDRICH, E. FABAUER, B.; JOBST, K.; LINCKE, M.; SCHWARZ, B.; WUFKA, A.; FRIEDRICH, E.: Verbesserte Konvertierbarkeit lignozellulosehaltiger Substrate in der Nassfermentation – Strohbehandlung. 21.VDI-Jahrestagung des Fachverbandes Biogas, Bremen (10.-12.01.2012), Poster.

FRIEDRICH, H.; FRIEDRICH, E. FABAUER, B.; JOBST, K.; LINCKE, M.; SCHWARZ, B.; WUFKA, A.: Verbesserte Konvertierbarkeit lignozellulosehaltiger Substrate in der Nassfermentation – Strohbehandlung. BiogasWorld, Berlin (21.-25.02.2012), Poster.

WUFKA, A.: Strohmonovergärung. Bioenergie-Tag, Helmsgrün (06.03.2012), Vortrag.

JOBST, K. ; DEUTSCHMANN, A. ; LOMTSCHER, A. ; FRIEDRICH, E.: CFD vs. ERT: Der Vergleich zwischen Simulation und Realität. In: 15. Köthener Rührer-Kolloquium, Köthen (14.6.2012).

WUFKA, A.: Potenziale und Wirtschaftlichkeit von Stroh als Substrat in Nassvergärungsanlagen. Neuentwicklungen in der Biogastechnologie in Mitteldeutschland, Halle (25.10.12), Vortrag.

2013

WUFKA, A.: Stroh als Maisergänzung in Biogasanlagen. Biogas - von Regelstrom bis EEG 2.0, Bernburg (13.03.13), Vortrag.

Geplante Veröffentlichungen

2013

FABAUER, B.; SCHWARZ, B.; WUFKA, A.: Industrielle Vergärung von lignozellulosehaltigen Reststoffen. 9. BIOGASTAGUNG DRESDEN - Anaerobe Biologische Abfallbehandlung, Dresden (12.11.13), Vortrag.

WUFKA, A.: Biogasgewinnung aus lignozellulosehaltigen Reststoffen. Konferenz: Fünf Jahre BMU-Förderprogramm "Energetische Biomassenutzung" - Wege zur effizienten Bioenergie!, Leipzig (14.11.13), Vortrag.

2014

WUFKA, A.: Verfahrenstechnische Entwicklung zur Biogasproduktion aus lignozellulosehaltigen Reststoffen. 23. Jahrestagung des Fachverband Biogas e.V., Nürnberg (14.01.14), Vortrag.

Literaturverzeichnis

- AGENTUR FÜR ERNEUERBARE ENERGIEN (2011): Potenziale der Bioenergie. Deutschlands Informationsportal zu Erneuerbaren Energien. <http://www.unendlich-viel-energie.de/...potenziale-der-bioenergie> (Abruf 13.02.2012).
- ANDERSEN N., JOHANSEN K.S., MICHELSEN M., STENBY E.H., KROGH K.B.R.M., OLSSON L.: Hydrolysis of cellulose using mono-component enzymes shows synergy during hydrolysis of phosphoric acid swollen cellulose (PASC), but competition on Avicel. *Enzyme and Microbial* 42, 362-370, 2008.
- BAHRS, E.; THIERING, J.: Ist eine betriebswirtschaftlich angemessene Verwertung von Landschaftspflegematerial möglich?, Wetzlar, 28-Aug-2009.
- BREHMER, M.; KRAUME, M. (2012): Fluidodynamik in Biogasreaktoren, Vortrag, 3. Biogasformung der KSB AG, Halle, 30. März 2012.
- BÜCHE, W. (1937): Leistungsbedarf von Rührwerken. *Zeitschrift Vereinigung deutscher Ingenieure*, 81 (1937), S. 1065.
- BURKHALTER, RUEDI: Das Rühren im Biogasfermenter ist eine Wissenschaft für sich. *Die Grüne*, Heft 6 2006, Seiten 18-19.
- DBFZ/BMU (2012): Messmethodensammlung Biogas. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“. Band 7, Oktober 2012.
- BRULE, M. et al.: Einfluss der enzymatischen Substrataufbereitung auf den Biogasertrag von Energiepflanzen. *Landtechnik*, 62, 414-416, 2007.
- BRULE, M. et al.: Einfluss der Zugabe von faserspaltenden Enzymen auf die Methanausbeute von Roggensilage. *Landtechnik*, 63, 178-179a, 2008.
- EDWARDS, M. F.; WILKINSON, W. L.; *Chem. Eng.* (1972) 9, S. 328–334.
- FAULSTICH, M.; SCHIEDER, D.: Projekt EULV9 Abschlussbericht, yumpu.com, 12-Dez-2008. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.yumpu.com/de/document/view/6211907/projekt-eulv9-abschlussbericht-uok>. [Zugegriffen: 20-Juni-2013].
- FISCHER, T.; KRIEG, A. (2002): Warum bauen wir so schlechte Biogasanlagen? Biogas - die universelle Energie von morgen, 11. Jahrestagung des Fachverband Biogas e.V., Borken bei Kassel, 29-31. Januar 2002.
- FRAUNHOFER INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME (IKTS 2007): Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen mit integrierter Abwasser- und Klärschlammverwertung zur regenerativen Energieerzeugung über BHKW und Brennstoffzelle. Erhöhung der Effizienz der Biogasgewinnung und – Verwertung. Sachbericht FKZ SAB: 11424/1797, Dresden 2007.
- FRAUNHOFER INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME (IKTS 2008): Pflichtenheft: Optimierung Substrataufbereitung für Bioextruder

Aufgabenstellung für LEHMANN Maschinenbau GmbH, Projekt 12641/2094, Dresden, 22.08.2008.

- FRAUNHOFER INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME (IKTS 2010): Entwicklung, Anpassung und Langzeiterprobung von innovativer Prozesstechnik zur Biogaserzeugung unter großtechnischen Bedingungen. Anpassung und Langzeiterprobung innovativer Prozesstechnik inklusive messtechnischer Begleitung. FKZ SAB: 13667/2349, Zwischenbericht, Dresden, Mai 2010.
- FRAUNHOFER INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME (IKTS 2011): Erhöhung der Wirtschaftlichkeit und Zuverlässigkeit der nachhaltigen Energieversorgung aus Biomasse – Entwicklung der Biogaserzeugung als Zukunftstechnologie. Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Biogasproduktion durch Nutzung alternativer biogener Substrate, energieeffiziente Substratvorbehandlung und innovative Prozessführung einschließlich Biogasnutzung in einer SOFC-Brennstoffzelle. Sachbericht FKZ SAB: 12641/2094, Dresden, Juni 2011.
- FRAUNHOFER INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME (IKTS 2011A): Untersuchungsberichte Erprobung des Bioextruders B60s, interner Untersuchungsbericht, Dresden, Januar 2011.
- FRAUNHOFER INSTITUT FÜR KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND SYSTEME (IKTS 2012): Entwicklung, Anpassung und Langzeiterprobung von innovativer Prozesstechnik zur Biogaserzeugung unter großtechnischen Bedingungen. Anpassung und Langzeiterprobung innovativer Prozesstechnik inklusive messtechnischer Begleitung. FKZ SAB: 13667/2349, Zwischenbericht, Dresden, April 2012.
- FREISTAAT SACHSEN (2011): Energie- und Klimaprogramm Sachsen. SMWA und SMUL, Entwurf vom 12.10.2011.
- GARCON, M. (2012): Optimierung von Mischprozessen. Praktikumsarbeit am Fraunhofer IKTS Dresden, 2012.
- GHOSE, T.K.; BISARIA, V.S.: Measurement of hemicellulase activities: Part I Xylanases, Pure and Applied Chemistry, Bd. 59, Nr. 12, S. 1739–1751, 1987.
- HELMHOLTZ ZENTRUM DRESDEN-ROSSENDORF (HZDR 2011): Experimentelle Validierung autonomer Sensorkapseln für Strömungsuntersuchungen in Rührreaktoren. Ergebnisbericht zur Versuchsserie im Applikationszentrum Bioenergie Pöhl. Dresden, Dezember 2011.
- HÖLKER, U.: Was leisten Zusatzstoffe und Hilfsprodukte zur Optimierung der Biogasproduktion? In: Tagungsband: Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven, KTBL/FNR-Biogaskongress in Weimar 09/2009 S. 108-119.
- IWE-INGENIEURGESELLSCHAFT FÜR WASSER UND ENTSORGUNG (IWE 2009): Anpassung und Erprobung innovativer Prozesstechnik zur Biogaserzeugung unter Praxisbedingungen. Planung Pilotfermenter, Dezember 2009.
- KAISER, F.: Untersuchungen zur Wirkung von MethaPlus100 auf die Vergärung von Maissilage in Laborfermentern. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2004.

- KALTSCHMITT, M.; MERTEN, D., FRÖHLICH; N.; NILL, M.: Energiegewinnung aus Biomasse. Berlin, Heidelberg, 2003.
- KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H.: Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Dordrecht; Heidelberg; London; New York, NY: Springer, 2009.
- KHULLAR, E.; DIEN, B.S.; RAUSCH, K.D.; TUMBLESON, M.E.; SINGH, V.: Effect of particle size on enzymatic hydrolysis of pretreated Miscanthus, *Industrial Crops and Products*, Bd. 44, S. 11–17, Jan. 2013.
- LEIBL, L.; ARLT, A.; FÜRNIß, B.; KÄLBER, S.; KAPPLER, G.; LANGE, S.; NIEKE, E.; RÖSCH, C. UND WINTZER, D.: Energie aus biogenen Rest- und Abfallstoffen. Forschungszentrum Karlsruhe, 2003.
- MSHANDETE, A.; BJÖRNSSON, L.; KIVAIISI, A.K.; RUBINDAMYUGI, M.S.T.; MATTIASSON, B.: Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste. In: *Renewable Energy* 31 (2006) S. 2385 – 2392.
- MERSMANN, A.; EINENKEL, W.-D.; KÄPPEL, M.: Auslegung und Maßstabsvergrößerung in Rührapparaten. *Chemie Ingenieur Technik* 47 (1975) 23 S. 953-964.
- MUNDHENKE, C.: Einfluss der Zerkleinerung auf die Bioverfügbarkeit von organischen Substraten, Göttingen, 2002.
- NIELSEN, K., BERMEJO, G.; SENSEL, K.; WRAGGE, V.; KRÜCK, S.; ELLMER, F.; WEISER, C.: (2011): Wirkung von Gärprodukten aus Biogasanlagen auf Humusreproduktion und Bodenökologie. Online-Dokument, http://www.humusnetzwerk.de/uploads/media/Nielsen_Humus_und_Gaerprodukte_02.pdf, Abruf 11.05.2012.
- PAUSS, A.; ANDRE, G.; PERRIER, M.; GUIOT, S.: Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. *Applied and Environmental Microbiology* 1990 (56), Nr. 6, S. 1636-1644.
- PAWLOWSKI, JURI (2004): Prozessbeziehungen bei nicht-Newtonschen Stoffen – Kritik des Metzner-Otto-Konzeptes. *Chemie Ingenieur Technik* 2004 (76), Nr. 7, S. 910-914.
- PELENC, V. et al.: Hydrolytische Enzyme zur Erhöhung des Gasertrages in der Biogasproduktion. In *Internationale Wissenschaftstagung. Biogas Science*. Freising: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, S. 282, Erding, 2009.
- PERTL, A.: Die Klimarelevanz der Aufbereitung und Energieumwandlung von Biogas. Universität für Bodenkultur Wien, 2009.
- PLÖCHL, M.; SCHULZ, M.: Ökologische Bewertung der Biogaserzeugung und –nutzung. *Leitfaden Biogas* 2006.
- REDLHAMMER, S.; MENKE, G.; GROSSMANN, F.: Untersuchungen zur Bildung extrazellulärer Hemicellulasen durch *Pseudocercospora herpotrichoides* in vitro, *Journal of Phytopathology*, Bd. 110, Nr. 1, S. 49–62, 1984.
- RUTTLOFF, H.: Industrielle Enzyme. Behr's Verlag GmbH & Co, Hamburg, 1994.

- SCHOBBER, C.: Untersuchungen zum Einsatz technischer und mikrobiell hergestellter Enzymsysteme zur Hydrolyse der Lignocellulose in Maissilage, Dissertation, Uni Hohenheim, Logos Verlag, Berlin, 2008
- SCHOLWIN, F.; LIEBERTRAU, J.; EDELMANN, W.; RITZKOWSKI, M.; KÖRNER, I.: Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren; Springer Verlag Berlin Heidelberg; 2009
- SCHUBEERT, H.: Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik. Band 2, WILEY-VCH, Weinheim, 2003, S. 1061.
- SCHUMACHER, B.; OECHSNER, H.; SENN, T.; JUNGBLUTH, T.: Thermo-mechanischer Aufschluss reifer Triticale zur Biogasgewinnung. In: Landtechnik 62 (2007) S. 162 – 163.
- SCHWARZ, B.; FRIEDRICH, E.; JOBST, K.; LINCKE, M.; WUFKA, A.: Möglichkeiten der Substratvorbehandlung: Stand und neue Entwicklungen. Forum New Power (2011), Nr. 3. S.19-23.
- STOWASSER BAU GMBH (2007): Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen mit integrierter Abwasser- und Klärschlammverwertung zur regenerativen Energieerzeugung über BHKW und Brennstoffzelle. Optimierung des Reaktorbaus von Biogasanlagen. SMWA Förderprojekt 2006-2007. FKZ SAB: 11426/1797, Schlussbericht 2007.
- STOWASSER BAU GMBH (2011): Entwicklung der Biogaserzeugung als Zukunftstechnologie. Entwicklung neuer Reaktorbauweisen aus Stahlfaserbeton. SMWK Technologieförderung, FKZ SAB: 12642/2094, LZ.: 2008-2011; Schlussbericht Roßwein, 2011.
- SUÁREZ QUIÑONES, T. et al.: Do hydrolytic enzymes enhance methane formation of agricultural feedstock? In: Internationale Wissenschaftstagung. Biogas Science. Freising: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, S. 251, 2009.
- TELSCHOW, D. et al.: Hydrolytische Enzyme in Biogasanlagen –Praxiserfahrungen und Wirtschaftlichkeit, 2008.
- TOPAGRAR: Strohverbrennung schwierig und teuer. August 2009 <http://www.topagrar.com> (Ab-ruf 06.08.2010).
- UMWELTBUNDESAMT: Klimaschutzprogramme und –maßnahmen in Deutschland. Berlin, Juni 2009. <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de> (Abruf 04.08.2010).
- UMWELTBUNDESAMT: Ökologisch sinnvolle Verwertung von Bioabfällen. Anregungen für kommunale Entscheidungsträger. Berlin, September 2009.
- UMWELTBUNDESAMT: Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix 1990-2008. Mai 2010 <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de> (Abruf 04.08.2010).
- VOIGT, J.; HAEFFNER, B.; SOMMER, K.: Zerkleinerung von Lebensmittelreststoffen zur Verbesserung der Biogasgewinnung. In: Chemie Ingenieur Technik 80 (2008) S. 1372.

- WANG, Y.: Erprobung cellulolytischer Enzyme im direkten Gärtest an den Substraten Grassilage und Stroh, Großer Beleg, TU Dresden, Dresden, 2012.
- WEISSER, C.; Reinicke, F.; Zeller, V.; Vetter, A.; Thrän, D.; Wagner, B.: (2011): Bestimmung des deutschlandweiten Getreidestrohpotenzials auf Landkreisebene unter Anwendung verschiedener Humusbilanzmethoden. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft. Online-Dokument, <http://www.bioenergie-portal.info/fileadmin/bioenergie-beratung/thueringen/dateien/strp0311.pdf> , Abruf 11.05.2012.
- WEIß, D.; BRÜCKNER, C.: Biomasseaufbereitung zur Vergärung, Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, 2008.
- WUPPERTAL-INSTITUT für Klima, Umwelt, Energie, Institut für Energetik und Umwelt, Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik UMSICHT, Wissenschaftszentrum Nordrhein-Westfalen: Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Endbericht 2005.
- ZEINER, E. R.: Abschätzungen der Treibhausgasemissionen für eine Kompostanlage in Peru. Universität für Bodenkultur Wien, 2010.
- ZIMMER, J.; SCHADE, R. (2010): Lasst das Stroh auf dem Acker! DLG-Mitteilungen 3, 26-29.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zeit- und Arbeitsplan	6
Tabelle 2: Mess- und Apparatechnik, Vorschriften	15
Tabelle 3: Werte der Futtermittelanalyse für ausgewählte biogene Reststoffe	29
Tabelle 4: Gasausbeuten der untersuchten biogenen Reststoffe	33
Tabelle 5: Beschickungsdaten des Referenzzustandes	67
Tabelle 6: Bilanzierung Referenzzeitraum im Pilotmaßstab	67
Tabelle 7: Beschickungsdaten zur Nachweisführung im Pilotmaßstab	69
Tabelle 8: Bilanzierung Nachweisführung im Pilotmaßstab	69
Tabelle 9: Eingesetzte Substratmenge	81
Tabelle 10: Steigerung der Biogasausbeuten durch Einsatz der Substratvorbehandlung	81
Tabelle 11: Vergleich des Methananfalls und der erzeugten Leistung	81
Tabelle 12: Einnahmen durch Energieverkauf	82
Tabelle 13: Vergleich der Investitionskosten	83
Tabelle 14: Jährliche Ausgaben für den Betrieb der Biogasanlage	84
Tabelle 15: Wirtschaftlichkeit der betrachteten Biogasanlagen – ohne Förderung der Investition	85
Tabelle 16: Treibhausgasreduzierungs­potenzial bei der Vergärung von lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen	88

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Funktionsweise von Pilzcellulasen (nach Sharrock 1988)	12
Abbildung 2	Prinzip der granulometrischen Bewertung polydisperser faseriger Stoffsysteme	16
Abbildung 3	Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises (x_{EQPC})	17
Abbildung 4	ViscoTester 550 mit Zylindermesseinrichtung und mit Flügelrührer FL10 zur Messung von Gärsubstrat	18
Abbildung 5	Vergleich Standardmesssystem MV3 mit Einsatz Flügelrührer FL10 für eine Gärrest/Stroh-Suspension, Stroh < 1 mm; 12 % TR	19
Abbildung 6	Versuchsstand zur Bestimmung der Viskosität in hoch konzentrierten, faserigen Suspensionen	20
Abbildung 7	Vergleich des eingesetzten Rührsystems mit Einsatz Flügelrührer FL10 für eine Gärrest/Stroh-Suspension, Stroh Gemisch ≤ 8 mm und $\leq 0,5$ mm; 10,5 % TR	21
Abbildung 8	Vergleich des eingesetzten Rührsystems mit Einsatz Flügelrührer FL10 für eine Gärrest/Stroh-Suspension, Stroh Gemisch ≤ 20 mm und $\leq 0,5$ mm; 8,5 % TR	21
Abbildung 9	Aufbau für Hydrolyseversuche in Batchreaktoren (200ml – 1Liter)	22
Abbildung 10	Messstand für Hydrolyseuntersuchungen Batch (3 Liter)	23
Abbildung 11	Batchreaktoren (1-Liter-Maßstab)	24
Abbildung 12	Labortechnische Vergärungsanlagen und Biogas-Pilotanlage	26
Abbildung 13	Gehalt an Rohfett und Rohprotein von ausgewählten biogenen Reststoffen	30
Abbildung 14	Gehalt an Zucker und Stärke von ausgewählten biogenen Reststoffen	31
Abbildung 15	Gehalt an Zellulose und Hemizellulose von ausgewählten biogenen Reststoffen	32
Abbildung 16	Gehalt an Rohfasern und Lignin von ausgewählten biogenen Reststoffen	32
Abbildung 17	Methanertrag pro Frischmasse für ausgewählte biogene Reststoffe	34
Abbildung 18	Enzymaktivität von Endocellulasen mit CMC- Test (n=3)	36
Abbildung 19	Enzymaktivität von Exocellulase mit Filterpapier (n=3)	36
Abbildung 20	Enzymaktivität von Endoxylanase mit Birkenxyylan- Suspension	37
Abbildung 21	Reaktionsgeschwindigkeit (Endocellulaseaktivität) verschiedener Präparate in Abhängigkeit von der Temperatur, Substrat CMC (Enzym-/Substratverhältnis 1:11,3) , pH-Wert 4,5, Einwirkzeit 1 Stunde	38
Abbildung 22	Enzymaktivität bei verschiedenen Temperaturen im Verlauf von 24 h	39
Abbildung 23	Reaktionsgeschwindigkeit (Endocellulaseaktivität) verschiedener Präparate in Abhängigkeit vom pH-Wert, Substrat CMC (Enzym-/Substratverhältnis 1:11,3) Temperatur 45°C, Einwirkzeit 15 min	40
Abbildung 24	Bestimmung des Temperatur- Optimums der Hemicellulase Enzymaktivität	41
Abbildung 25	Bestimmung des pH- Optimums der Enzymaktivität	42
Abbildung 26	Einwirkung der Enzyme auf extrudiertes Stroh nach 1 bzw. 2 Tagen bei einer Temperatur von 38°C.	43
Abbildung 27	Zuckerfreisetzung in % bezogen auf die Feststoffeinwaage, Verweilzeit 24h.	44
Abbildung 28	Glucosefreisetzung aus nass extrudiertem Probenmaterial jeweils mit und ohne Enzym (Produkt G) behandelt nach 24 Stunden Einwirkzeit, pH-Wert 4,5 Acetatpuffer 0,2M	45
Abbildung 29	Konzentration der reduzierenden Glucose des trockenen Strohs (55°C,pH 5,3 Acetatpuffer 0,2 M)	45
Abbildung 30	Konzentration der reduzierenden Glucose des feuchten Strohs (55°C, pH 5,3 Acetatpuffer 0,2 M)	46
Abbildung 31	Vergleich des Einfluss mechanischer Stimulation (trockenes Stroh)	47
Abbildung 32	Vergleich des Einfluss mechanischer Stimulation (feuchtes Stroh)	47
Abbildung 33	Ergebnisse der Standardaddition von trocken extrudiertem Stroh	48
Abbildung 34	Ergebnisse der Standardaddition von trocken extrudiertem Stroh	49
Abbildung 35	Ergebnisse der Standardaddition von nass extrudiertem Stroh	49
Abbildung 36	pH-Wert Verlauf von Stroh verschiedener Partikelgröße mit und ohne Enzym	51

Abbildung 37	Konzentration der reduzierenden Zucker von Stroh verschiedener Partikelgrößemit und ohne Enzym	51
Abbildung 38	Konzentration CSBgelöst von Stroh verschiedener Partikelgröße mit und ohne Enzym	52
Abbildung 39	Konzentration der reduzierenden Zucker vom Landschaftspflegematerial	53
Abbildung 40	Bestimmung der Glucosekonzentration durch Standard-Addition	54
Abbildung 41	Enzymaktivität auf inhibierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)	55
Abbildung 42	Enzymaktivität auf nicht inhibierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)	55
Abbildung 43	Enzymaktivität auf nicht inhibierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)	56
Abbildung 44	Enzymaktivität auf nicht inhibierten Gärrestproben (Zucker nicht abgezogen)	57
Abbildung 45	Mobiler μ -GC zur Messung der Hydrolysegasqualität	58
Abbildung 46	Hydrolyseversuch – unter Zugabe von Enzymen (1,2 ml/ 24g oTS), Ergebnisse der nachfolgenden Analytik (Biogas über Druckmessung, Methangehalt und Wasserstoff über Micro-GC; Essigsäure Gaschromatographie)	59
Abbildung 47	Gaserträge verschiedener Substrate (mit und ohne Extrusion)	62
Abbildung 48	Gaserträge von trockenen gegenüber vorher angemischten extrudierten Substraten	62
Abbildung 49	Gestaltung der Hydrolysestufe im Pilotmaßstab (Lastenheft)	65
Abbildung 50	Einbindung der Hydrolysestufe im Pilotmaßstab	66
Abbildung 51	Prozessschema zur Verfahrensgestaltung des Referenzzustandes	67
Abbildung 52	Prozessschema zur entwickelten Verfahrensgestaltung	69
Abbildung 53	Entwicklung des Trockensubstanzgehaltes im Untersuchungszeitraum	71
Abbildung 54	Entwicklung des pH-Wert im Untersuchungszeitraum	72
Abbildung 55	Entwicklung der Ammoniumkonzentration im Untersuchungszeitraum	72
Abbildung 56	Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit im Untersuchungszeitraum	73
Abbildung 57	Parameter CSBgelöst im Untersuchungszeitraum	74
Abbildung 58	Kennwerte Hydrolysestufe in den Untersuchungsphasen	74
Abbildung 59	Partikelgrößenverteilung von Stroh und in den Prozessstufen Pilotmaßstab	75
Abbildung 60	Ergebnisse im Pilotmaßstab gegenüber KTBL-Angabe	76
Abbildung 61	Restgaspotenzial und –emission vom Gärrest Nachfermenter Pilot-Biogasanlage	77
Abbildung 62	Substratvorbehandlung 1,0 MWel. Biogasanlage	78
Abbildung 63	Ausführungsbeispiele Strohballenförderband und Ballenlöser	79
Abbildung 64	Ausführungsbeispiel Dosierer (links) und Einfallschacht Extruder (rechts)	79
Abbildung 65	Amortisationszeit in Abhängigkeit von den Substratkosten	86
Abbildung 66	Prinzipielle Möglichkeiten der Substratvorbehandlung	92
Abbildung 67	Mechanisches Aufschlusspotenzial für verschiedene Einsatzstoffe	94
Abbildung 68	Aufschlusspotenzial für Maissilage und Weizenstroh	95

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)	
3. Titel		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]	5. Abschlussdatum des Vorhabens	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation	
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz Postfach 10 15 53 53175 Bonn	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen *)	
	11. Seitenzahl	
13. Literaturangaben	14. Tabellen	
	15. Abbildungen	
	16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung		
19. Schlagwörter		
20. Verlag	21. Preis	

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.