



Schlussbericht Juli 2012

Massnahmen zur Optimierung der Vergärung

DURCH VORBEHANDLUNG, PROZESS- UND VERFAHRENSTECHNIK UND HILFSSTOFFE



Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Biomasse
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

ZHAW Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften
Fachstelle Umweltbiotechnologie

Autoren:

Rolf Warthmann, Sebastian Baum, Urs Baier, Fachstelle Umweltbiotechnologie
ZHAW Zürcher Hochschule für angewandte Wissenschaften, wart@zhaw.ch

Urs Meier, MERITEC GmbH, urs.meier@meritec.ch

Jean-Louis Hersener, Ingenieurbüro HERSENER, hersener@agrenum.ch

BFE-Bereichsleiter: Sandra Hermle

BFE-Programmleiter: Sandra Hermle

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 103312 / 154366

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Inhalt

Abstract	2
1. Einleitung.....	3
2. Problemstellung	5
3. Zielsetzung	7
4. Material und Methoden	7
4.1 Untersuchte Substrate	7
4.2 Angewandte Vorbehandlungsmethoden	8
4.3 Chemische Analysen	9
4.4 Enzymprodukte und Hilfsstoffe	10
4. Resultate	13
5.1 Kurzzeitexperimente zum Nachweis der Enzymaktivität und CSB-Freisetzung	13
5.2 Auswirkung der chemisch-physikalischen Vorbehandlung auf den Gasertrag	19
5.3 Mikroorganismenzusätze	28
5.3 Proteinreiche Bioabfälle am Beispiel Fisch (Vergärung von TNP).....	28
5.4 Restgaspotential.....	29
5.5 Energiebedarf für die physikalische Vorbehandlung.....	30
6. Diskussion	31
6.1. Substrat Rindergülle	32
6.2. Substratgruppe Grüngut / Silage	33
6.3. Substratgruppe Klärschlamm	34
6.4. Proteinsubstrate	34
7. Schlussfolgerungen.....	35
7.1 Energetische und ökonomische Betrachtung von Vorbehandlungsmethoden.....	36
8. Bewertung	38
9. Ausblick.....	39
9.1 Thermische Verfahren	39
9.2 Neuartige Enzymtechnologien.....	39
9.3 Mehrstufige Verfahren mit biologischer Hydrolyse	39
9.4 Ökobilanzen der Vorbehandlung	40
9.5 Substrat-Separierungsverfahren	40
10. Zusammenarbeit.....	42
National.....	42
International	42
Referenzen	43
Anhang.....	45

Abstract

Im Verlauf dieser weltweit einzigartigen Studie wurden 29 verschiedene biochemisch aktive Zusätze und fünf chemisch-physikalische Vorbehandlungsmethoden an vier Substratklassen, die für die Schweiz aus energetischer Sicht relevant sind, untersucht. Es zeigt sich nun ein Bild, welche Optimierungspotentiale bei welchen Substraten bestehen.

Enzymprodukte wirken nur für eine kurze Zeitdauer von 30 bis 120 Minuten. Es treten offensichtlich Hemmeffekte auf, die bei verschiedenen Substraten unterschiedlich stark ausfallen. Für eine effektive Wirksamkeit müssten Enzyme praktisch kontinuierlich der Vergärung zudosiert werden, was ökonomisch nicht rentabel erscheint. In mesophilen Langzeit-Gasbildungsversuchen konnten unterschiedliche Wirkungen beobachtet werden. Rindergülle zeigte sich sehr resistent gegenüber enzymatischem Angriff, wogegen bei Grüngut moderate Steigerungen von bis zu 13 % beobachtet wurden. Auch bei der thermophilen Vergärung von Grüngut zeigen Enzymprodukte noch eine positive Wirkung im Gasertrag (bis +15 %) und in der Gaszusammensetzung. Bei Klärschlamm weisen Enzyme alleine kaum eine Wirkung auf, wogegen in der Kombination mit Wärme ein Methanmehrertrag von bis zu 30 % erreicht wurde. Bei den meisten Produkten besteht das generelle Problem, dass sie nicht für die untersuchten Substrate entwickelt und optimiert wurden, sondern für den globalen Nawaro-Markt, bei dem hauptsächlich stärkehaltige Energiepflanzen wie Mais verwendet werden.

Zusätze von speziellen lebenden Mikroorganismen erscheinen optimal zur Förderung des Biogasprozesses, da sie sich idealerweise vermehren und die notwendigen Enzyme selbständig produzieren. Experimentell konnten jedoch keine Vorteile bei drei Substratklassen nachgewiesen werden. Es erscheint anspruchsvoll, solche Mikroorganismen in Bioreaktoren dauerhaft zu etablieren.

Chemisch-physikalische Vorbehandlungsmethoden sind bereits fallweise erfolgreich im Einsatz, wie Ultraschall bei der Klärschlammintegration. Rindergülle zeigte sich jedoch auch hier resistent gegenüber Ultraschall und anderen physikalisch-mechanischen Methoden.

Wärme hatte einen positiven Effekt auf die Gasbildung bei allen untersuchten Substraten: Bei Rindergülle + 47 % im Gasertrag (Literaturwerte sprechen von bis zu 100 %), ca. 15 % bei Klärschlamm und bei Proteinsubstraten ca. + 30 %. Wichtig dabei ist zu erwähnen, dass Wärmebehandlung von 70 °C auch eine Verringerung der Methanproduktion bewirken kann (bei Rindergülle und Proteinsubstraten). Erst ab Temperaturen von 120 °C zeigt Wärme durchwegs positive Ergebnisse. Kombinationen von Wärme und Enzymen zeigen oft positive synergetische Effekte, so kann bei Klärschlamm mit nur 70 °C und Enzymzusätzen ein Gasmehrertrag von bis zu 30 % erreicht werden.

Generell kann zusammengefasst werden, dass bei „milden“ Substrat-Vorbehandlungsmethoden der Methanmehrertrag gering bis nicht vorhanden ist. Höhere Energieeinträge (Temperaturen > 100 °C) bringen zwar eine deutliche Steigerung des Gasertrags, jedoch sollte der erforderliche Energieaufwand beachtet werden. Aggressive chemische Verfahren zur Hydrolyse von organischem Material sind etabliert und führen zu erheblichen Ertragssteigerungen bei Problemsubstraten, sind jedoch von der Handhabung und aus Umweltschutzgründen als problematisch anzusehen. Eine Ökobilanz der verwendeten Chemikalien sollte in die Prozessbeurteilung mit einbezogen werden.

Nicht unterschätzt werden darf das so genannte Restgaspotential, das bei verschiedenen Substratgruppen unterschiedlich ausfällt. Durch eine dem Substrat angepasste Vergärungsdauer können bis zu 18 % Mehrertrag erzielt werden und gleichzeitig umweltrelevante Methanemissionen verringert werden. Bauliche Anpassungen von Biogasanlagen, wie Nachgärtanks mit entsprechender Lagerdauer, sind konsequent in der Praxis umzusetzen.

Ökonomisch betrachtet darf die Substratvorbehandlung bei relativ verdünnten Substraten wie Rinderdüngülle oder Klärschlamm nur wenig kosten. Um einen Methan-Mehrertrag von 10 % zu erzielen, können nur etwa 0.35 CHF pro Tonne aufgewendet werden. Viele energieaufwändige Methoden oder teure Produkte zur Vorbehandlung scheiden damit im Vorhinein aus.

Die Umsetzung der neuen Erkenntnisse in die Praxis erfordert für die jeweilige Substratgruppe entsprechend angepasste Lösungen und eine optimierte Verfahrenstechnik. Eine effiziente Nutzung und Übertragung von Wärme zur Substratvorbehandlung könnte die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen erhöhen.

1. Einleitung

Die Biogasproduktion aus Hofdüngern und organischen Abfallstoffen (Grüngut, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie) wäre in der Schweiz meist unrentabel, wenn nicht zusätzliche Erlöse in Form von Anlieferungsgebühren erzielt werden können. Der Vergärungsprozess hängt von diversen Faktoren ab. So werden bei manchen Substraten nur etwa 25 % der in Form von organischem Kohlenstoff enthaltenen Energie als Biogas freigesetzt. Insbesondere landwirtschaftliche Substrate wie Gülle und Mist unterliegen einer unvollständigen resp. zu langsamen biologischen Umsetzung. Eine schnellere oder eine signifikante Gasmehrproduktion kann jedoch die Rentabilität entsprechend verbessern. Die wichtigsten Möglichkeiten im Rahmen einer Vorbehandlung von Biomasse zur Vergärung zeigt **Abbildung 1**.

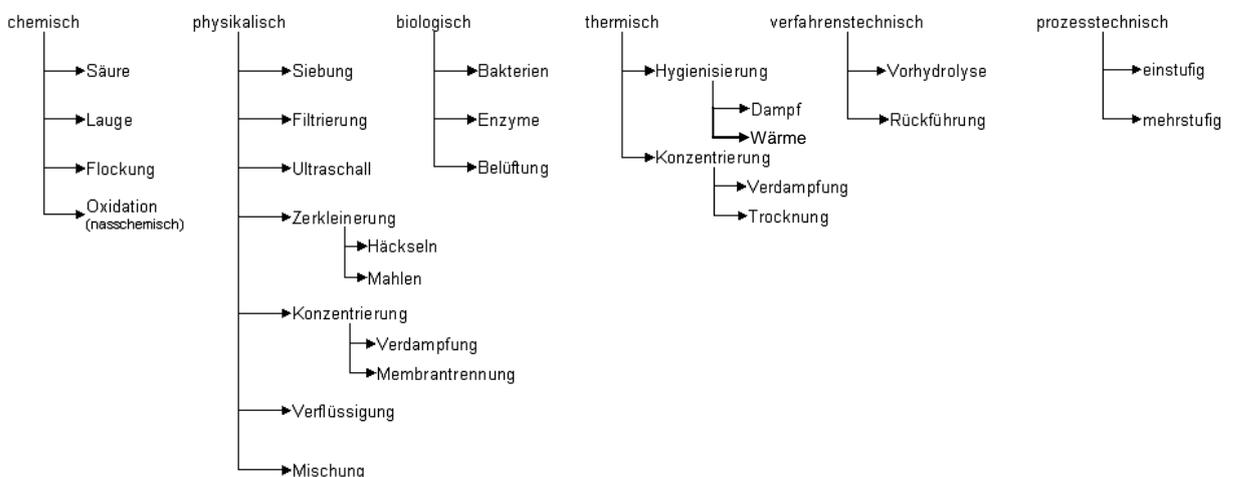


Abbildung 1: Grundsätzliche Möglichkeiten zur Vorbehandlung von Biomasse.

Funktion von Zusatzstoffen und Additiven

Derzeit dominieren physikalische Vorbehandlungsmethoden in der Biogasproduktion, jedoch werden vermehrt Enzyme und Hilfsstoffe eingesetzt, wovon sich Betreiber der Anlagen eine Steigerung des Gasertrags und Verbesserungen im Prozess erhoffen. Die Wirksamkeit ist jedoch oft nicht eindeutig und unabhängig bestätigt. Die wichtigsten Zusätze und deren Funktion sind in **Tabelle 1** dargestellt.

Tabelle 1: Funktion und Wirkungsmechanismus von Enzymen, Mikroorganismen-Zusätze und sonstigen Zusätzen für die Anwendung im Biogasprozess.

Additiv	Funktion und Wirkungsmechanismus	Anwendung
Enzyme	Katalysieren den Aufschluss (Hydrolyse) von komplexem organischem Material wie Cellulose-Fasern, Lignocellulose, Hemicellulosen, Proteinen und Fetten. Dadurch ist eine bessere Vergärbarkeit der Substrate gewährleistet.	Für faserhaltige Substrate wie Stroh, Feststoffe der Gülle, Grünschnitt und verholzte Pflanzenteile. Mögliche Verbesserung der Gasqualität.
	Verbessern die Bedingungen im Biogasreaktor, wie Herabsetzung der Viskosität, Erhöhung der Homogenität, Verhinderung von Schwimmschichten.	Zur Behebung von Betriebsproblemen in der Vergärung. Prozessstabilisierung.
Mikroorganismen	Mikroorganismen führen biochemische Reaktionen durch, die den Abbau organischer Substanzen zu Biogas ermöglichen. Produktion von hydrolytischen Exo-Enzymen.	Zugabe von Mikroorganismen in den Biogasreaktor oder Vorversäuerungsbehälter, wenn ein Mangel an bestimmten Mikroorganismen vorliegt. Kürzere Vergärdauer (höhere Raumbelastung) möglich.
Sonstige Additive	Chemikalien zur pH-Stabilisierung, Mineralien als Oberflächen für mikrobielles Wachstum, mineralische Zusätze zur Pufferung und Ergänzung von gelösten Nähr- und Hemmstoffen.	Bei proteinreichen Substraten zur Reduktion der H ₂ S Konzentration. Bei Substraten welche eine Versäuerung des Reaktors begünstigen. Bei Nährstoff- bzw. Spurenelementmangel.

2. Problemstellung

Die anaerobe Vergärung weist für einige Substrate ein erkennbares Optimierungspotential in Bezug auf die Vorbehandlung oder die Zugabe von Hilfsstoffen auf. Im vorliegenden Projekt sollen die genannten Optimierungsbereiche des Biogasverfahrens im Hinblick auf inländische Substrate mit hohem Massen- und Optimierungspotential untersucht werden. Das sind insbesondere die Substratklassen Gülle/Mist, Grüngut und Silagen, Klärschlamm und zunehmend proteinreiche Substrate aus der Entsorgung von tierischen Nebenprodukten.

Tabelle 2: Derzeitige Nutzung des Schweizer Biomassenpotentials ausgewählter Substrate für die Biogasproduktion. Daten aus (Baier and Baum, 2012; BFE, 2004)

Substrat	(t TS)	Energiegehalt (PJ)	Genutzte Energie* (PJ)	Genutzte Energie (%)
Gülle & Mist	2'650'000	40.7	0.6	1.5
Stroh	430'000	7.2	0.0	0
Strukturreiche Biomasse	88'000	1.5	0.2	13.3
Abfälle aus Lebensmittel- industrie	290'000	4.4	0.5	11.4
Kommunale Bioabfälle	610'000	8.5	0.9	10.6
Klärschlamm	210'000	1.7	1.3	81.3
Gesamt	4'068'000	62.2	3.5	5.6

Das theoretisch nutzbare energetische Potential von Gülle und Mist ist nach dem Holzvorrat des Waldes mit rund 40 PJ das zweitgrösste Biomassepotential der Schweiz (BFE, 2004; Hersener and Meier, 1999; Oettli et al., 2004). Biogene Abfälle aus der Lebensmittelindustrie und kommunaler Bioabfall spielen mit ca. 15 % eine untergeordnete Rolle. Insgesamt werden derzeit nur ca. 3.5 % dieses Potentials in der Schweiz energetisch genutzt (Stand 2009).

Hofdünger

Die Tierhaltung mit 1.6 Mio. Grossvieheinheiten (1 GVE = ein ausgewachsenes Rind) im Jahr 2008 verursacht einen beachtlichen Hofdüngeranfall (BLW, 2009). Jährlich fallen etwa 35 Mio. t in Form von Gülle und ungefähr 15 Mio. t als Mist an. In **Tabelle 3** sind Angaben über die Zusammensetzung der Gülle und deren Abbaugrad bei der Vergärung aufgelistet. Daraus ist ersichtlich, dass bei der Vergärung von Schweinegülle mit 60% ein höherer Abbaugrad der organischen Trockensubstanz (OTS) erzielt wird als bei Rindergülle mit 25 %. Gründe dafür sind einerseits die unterschiedlichen Verdauungssysteme und andererseits die Futterzusammensetzung.

Tabelle 3: Beispiel von biologische erzielten anaeroben Abbaugrade von frischer Gülle (Schwein, Rind) und der enthaltenen biochemischen Bestandteile nach Wellinger (1991).

Komponente	Milchviehgülle ¹⁾ in % der TS			Schweinegülle in % der TS		
	Frisch	vergoren	% abgebaut	frisch	vergoren	% abgebaut
Org. Substanz	71.0	63.5	25.0	82.7	69.9	60
Cellulose	19.3	3.3	85.0	17.1	12.6	65
Hemicellulose	14.5	10.8	22.5	10.3	7.8	64
Rohprotein	15.6	16.0	14.4	16	17.9	47
Fette	7.5	6.5	27.6	12.3	8	69
Lignin	8.2	10.2	0.0	3.7	7.5	3

¹⁾ Milchviehgülle mit 8.5 % TS. Vergärung bei 35 °C und einer Dauer von 30 d.

Klärschlamm

In den Abwasserreinigungsanlagen (ARA) der Schweiz fallen grosse Mengen Klärschlamm an, die entsorgt werden müssen. Im Jahr 2006 waren es laut BAFU 153'500 Tonnen Trockensubstanz (TS). Klärschlamm-Management ist eine der wichtigsten Aufgaben der Kläranlage, da sie bis zu 60 % der gesamten Anlagenkosten verursachen und die Gesetze für die Klärschlamm Entsorgung zunehmend strenger werden. Die anaerobe Vergärung von Klärschlamm gilt als effiziente und nachhaltige Technologie für die Schlammbehandlung. Die Vorteile der Vergärung sind vielfältig, sie dient der Gewichtsreduzierung, Geruchsbeseitigung, Verringerung von Krankheitserregern und der energetischen Verwertung des Klärschlammes in Form von Methan.

Grüngut

Ein mengenmässig wichtiges Substrat der Schweiz ist Grüngut, das z.B. aus Gärten, Parks oder entlang von Strassen stammt und sich für die Vergärung in Biogasanlagen eignet. Im Winter wird diese Biomasse mit Silagen aus Gras- und weiteren Grünabfällen gemischt und zusammen vergoren. Meist sind es Pfropfstromreaktoren, die dieses strukturreiche Material thermophil (bei ca. 55°C) vergären. Anlagenbetreiber sehen besonders für die Wintermonate mit grossem Silage-Anteil Verbesserungsbedarf, da die Gasausbeute im Vergleich zum Sommer sinkt.

Proteinabfälle (am Beispiel Fischabfälle)

In der Schweiz fallen jährlich etwa 59'000 t TS an tierischen Nebenprodukten (TNP) an (Baier and Baum, 2012). Der Anteil der TNP welcher vergärt wird, nimmt stetig zu. Als Beispiel für Proteinabfälle wird Fisch untersucht, welcher in der Schweiz zwar eine untergeordnete Rolle spielt, jedoch weltweit bedeutend ist. Es wird geschätzt, dass über 50 % des übriggebliebenen Materials aus dem Fischfang nicht als Lebensmittel genutzt wird. Dies entspricht nahezu 32 Millionen Tonnen weltweit (Arvanitoyannis, 2008). Laut der Verordnung über die Entsorgung von tierischen Nebenprodukten (VTNP) können Nebenprodukte von Wassertieren an Nichtwiederkäuer oder Fischmehl an Kälber verfüttert werden. Für eine Verwertung in der Biogas- oder Kompostierungsanlage muss das Material der VTNP Kategorie 3 drucksterilisiert werden. Von dieser Pflicht ausgenommen sind aber zum Beispiel tierische Nebenprodukte von Wassertieren, wenn sie während einer Stunde bei 70°C Kerntemperatur einer Pasteurisierung unterzogen werden (Bundesrat, 2011).

3. Zielsetzung

In dieser Untersuchung sollen Massnahmen der chemisch-physikalischen, enzymatischen und biologischen Vorbehandlung zur Steigerung der Biogasausbeute und zur Erhöhung des Methananteils in unabhängigen Tests analysiert werden. Die sich als vielversprechend erweisenden Produkte, Verfahren und Kombinationen werden in Laborgärversuchen getestet. Ausserdem sollen die eingesetzten Methoden im Hinblick auf Ökonomie, Ökologie und Energieverbrauch bewertet werden. Es soll insbesondere ein annehmbares Verhältnis von eingesetzter Elektrizität und Wärme zum erzielbaren Methan-Mehrertrag erreicht werden. Die untersuchten Methoden sollen in der Praxis umsetzbar sein, das heisst, dass keine aggressiven chemischen Substanzen, wie starke Säuren oder Laugen, verwendet werden. Die substratspezifische Anwendbarkeit verschiedener Vorbehandlungsmethoden, deren Einfluss auf die Gasbildung und ihre Wirksamkeit werden aufgezeigt. Es wird eine Steigerung der Biogasproduktion um 30 - 50 % angestrebt.

Es werden einerseits Biomassesortimente definiert, für welche in der Schweiz ein hohes Gesamtpotential zur energetischen Nutzung in Biogasanlagen besteht (Hofdünger, zellstoffhaltige Substrate, kommunale Schlämme, weitere Sortimente gemäss Güterflussanalyse Schweiz (Baier and Baum, 2012)). Andererseits werden Biomassesortimente untersucht, die bis anhin in bestehenden Biogasanlagen nur unvollständig abgebaut werden oder lange Behandlungszeiten und damit grosse Reaktorvolumina zur Vergärung benötigen.

4. Material und Methoden

4.1 Untersuchte Substrate

Rindergülle: Die Rindergülle stammt von der Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon (ART). Bei der Rindergülle handelt es sich um Milchviehgülle aus einem Boxenlaufstall. Stroh als Einstreu wird im Liegeboxenbereich verwendet. Neben Proteinkonzentrat (1.5 kg / Tier * Tag) sowie Leistungsfutter, das in Abhängigkeit der Milchleistung zugegeben wird, werden ganzjährig Maissilage, Grassilage, Dürrfutter und Rübenschnitzel zugefüttert.

Silage: Es wurden zwei Arten von Silage untersucht:

- Grüngut-Silage, die eine Mischung aus Grünschnitt und weiteren Bioabfällen darstellt, welche für den Winter in Folienballen eingelagert wird. Das Material wurde von der Kompogas-Anlage in Oetwil am See bezogen.
- Grassilage von der ART Tänikon, die für die Fütterung der Milchkühe dient.

Klärschlamm: Es handelt sich um Überschussschlamm der ARA Rietliu in Wädenswil, falls nicht anders angegeben. Für physikalische Vorbehandlung wurde ausserdem Klärschlamm aus der ersten Biologiestufe der Zellstofffabrik Rosenthal (D) verwendet.

Proteinsubstrate: Stellvertretend für Fleischabfälle und tierische Nebenprodukte wurden als proteinreiches Substrat frische Forellen aus dem Fachhandel untersucht. Fisch ist ein proteinreiches Substrat. Fische (z.B. Forelle) besteht aus etwa 76 % Wasser, 20 % Protein, 3 % Fett und 1 % Mineralstoffen (Karl, 2003).

Die wichtigsten Substratparameter der untersuchten Substrate sind in **Tabelle 4** aufgeführt. Es zeigt die Schwankungsbreite der Substratparameter.

Tabelle 4: Charakterisierung der untersuchten Substrate.

Substrat	TS (%)	OTS (% in der TS)	pH
Rindergülle	3.5-6.2	69-82	6.9 - 7.3
Silage (Grassilage, Grüngutsilage)	12-31	55-71	4.8-5.4
Klärschlamm	2.0-2.3	50-53	6.8-7.0
Proteinsubstrat	24-27	85	6.9-7.0

4.2 Angewandte Vorbehandlungsmethoden

Übersicht der Vorbehandlungsmethoden

Welche Vorbehandlungsmethode einen Sinn macht, hängt stark von der Art des Substrates ab. Für manche Substrate ist die positive Wirkung einer Vorbehandlungsmethode bereits nachgewiesen, wie z.B. Ultraschallbehandlung von Klärschlämmen. Für andere Substrate oder Methoden liegen noch wenig gesicherte Daten vor. In **Tabelle 5** sind die Vorbehandlungsmethoden aufgelistet, die in der vorliegenden Studie untersucht wurden.

Tabelle 5: Übersicht über die untersuchten Vorbehandlungsmethoden

Vorbehandlung	Substratgruppe			
	Rindergülle	Silage	Klärschlamm	Proteinsubstrate
Chemisch-physikalisch				
Ultraschall	X		X	X
Wärme	X	X	X	X
Ozon	X		X	
Enzymprodukte und Hilfsstoffe	X	X	X	X
Mikroorganismen	X	X	X	

Chemisch-physikalische Methoden

Ultraschall

Behandlung der Flüssigphase mit Ultraschall erfolgte in einem 0.6 L Gefäß bei 20 – 100 % Amplitude mit Hilfe des Ultraschallgerätes UIP 1000 (1000 Watt), Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Deutschland. Die Erwärmung des Substrats durch Ultraschallbehandlung wurde kontrolliert.

Homogenisation

Homogenisiert wurde mit einem Polytron-Schermixer, mit einer Leistung von max. 1.6 kW.

Wärmebehandlung

Wärmebehandlung bis zu Temperaturen von 70 °C wurden im Wasserbad unter Rühren durchgeführt, ab 100 °C wurden die Substrate in einem Autoklaven (Fedegari) mit Dampf erwärmt.

Ozon

Ozon (O₃) wurde mit einem Prozone PZ2-2 Ozongenerator erzeugt. Die Ozonkonzentration lag bei 1 mg/L.

4.3 Chemische Analysen

Nasschemische Analysen von CSB wurden mit Dr. Lange Kits LCK 114, 314 und 141 durchgeführt, DOC mit Kit 385 und 386, nach filtrieren über einen 0.45 µm PP-Membranfilter.

Zuckeranalyse: Mono- & Di-Saccharide und Zuckeralkohole wurden mittels HPLC analysiert. Gerät: Metrohm Advanced Compact IC 861 von mit einem Triatlon Autosampler. Die Trennung der Zucker erfolgte durch eine Carbopac PA1-Säule. Zur Elution wurde ein NaOH-Gradient von 20 – 250 mM gefahren, die Detektion erfolgte mit dem elektrochemischen Detektor Dionex ED50. Die Auswertung wurde mit folgenden Zuckern und Zuckeralkoholen kalibriert: Arabitol, Galactitol, Ribitol, Sorbitol, Mannitol, Trehalose, Fucose, Rhamnose, Arabinose, Galactose, Mannose, Glucose, Xylose, Fructose, Saccharose, Lactose, Raffinose, Cellobiose und Maltose. Die Nachweisgrenze lag bei 100 µg /L.

Protein: Protein wurde nach der Bradford-Methode mit einem Bio-Rad Protein Assay Kit bestimmt.

Biogasproduktion, Gasbildungspotential in 21 Tagen (GB₂₁)

Das Biogaspotential wurde mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt:

- 1) **Manometrische Biogasmessung:** In 1-L Flaschen wurden Substrat und Inokulum zusammengemischt (300 ml), der pH auf 7.2 – 7.6 korrigiert falls notwendig, mit N₂ begast und die Flaschen gasdicht mit einem Stopfen verschlossen. Inkubation erfolgte in einem Infors Schüttler bei 37 °C und 70 rpm, wenn nicht anders angegeben. In Abständen von 1-2 Tagen wurde der Gasdruck mittels einem Manometer gemessen und daraus die Normliter Biogas pro organische Trockensubstanz (NL Biogas /kg OTS) berechnet. Ein Dräger X-am 7000 Gas Analyzer diente zum Bestimmen der Biogaszusammensetzung (Methan, CO₂, H₂S). Der Durchschnitt aus vier parallelen Ansätzen mit Inokulum wurde als Blindwert von allen Ansätzen mit Substrat abgezogen.

- 2) **Drucklose Methan-Messung mit Gaswippen: Drucklose Methan-Messung mit Gaswippen:** 0.5 L Flaschen wurden mit 0.4 L Substrat und Inokulum befüllt und mit N₂ begast und der pH falls notwendig auf 7.2 – 7.6 korrigiert. Das entstehende Biogas wurde über einen CO₂ Absorber (3 M NaOH) geleitet und das Methangas mit Gaswippen quantifiziert. Die Ansätze wurden bei 37 °C inkubiert und dabei diskontinuierlich gerührt. Durch Druck- und Temperatur-Korrektur wurde die Methanproduktion in Normliter pro kg organische Trockensubstanz (NL CH₄ / kg OTS) berechnet. Der Durchschnitt aus 3 parallelen Ansätzen ohne Substrat (nur mit Inokulum) wurde als Blindwert von den Ansätzen mit Substrat abgezogen. Es wurde das Komplettsystem AMPTS-1 der Firma *Bioprocess control* (Schweden) verwendet, siehe **Abbildung 2**.



Abbildung 2: AMPTS-1 Apparatur zur Bestimmung des Langzeit-Methanpotentials (GB₂₁). Foto: Bioprocess control

4.4 Enzymprodukte und Hilfsstoffe

Im Zeitraum 2009 - 2011 wurden 28 verschiedene Enzyme, Enzymmischungen und Hilfsstoffe auf ihre Wirkung in Bezug auf Biogasausbeute oder Biogasrate untersucht. Aus rechtlichen und wettbewerblichen Gründen werden die Ergebnisse anonymisiert dargestellt. Die Produkte werden mit den Buchstaben Codes in **Tabelle 6** benannt. Eine kleine Auswahl der verwendeten Produkte ist in **Abbildung 3** dargestellt.

Die Herkunft der Enzymprodukte war oft nicht eindeutig nachweisbar. In der Schweiz wurde nach unseren Informationen keines der getesteten Produkte hergestellt. Der Import und Vertrieb von Produkten in der Schweiz erfolgt meist durch Kleinfirmen und Einzelpersonen, einzelne Produkte werden auch von internationalen Konzernen angeboten. In Deutschland ist der Markt an Produkten aufgrund der Nawaro-Förderung von Strom aus erneuerbaren Quellen (EEG, 2011) grösser und differenzierter. Es sind Enzyme, Enzymmischungen und sonstige Zusatzstoffe von diversen Produzenten erhältlich. Der Ursprung der Produkte liegt teilweise in China (pers. Mitteilung). Weitere Anbieter von Enzymen und Zusatzstoffen sind europäische Firmen aus den Bereichen der Getränkeindustrie (Enzyme), Futtermittel (Spurenelemente und Vitamine) und Nahrungsergänzungsmitteln (z.B. pflanzliche Extrakte). In den USA wird intensiv an hydrolytischen Enzymen für die Bioethanolproduktion der ersten und zweiten Generation (Lignocellulose-Treibstoffe) geforscht, die sich prinzipiell auch für die Biogasproduktion einsetzen lassen. Träger dieser Forschungsaktivitäten sind Firmen aus der Mineralölwirtschaft, Lebensmitteltechnologie und Chemiekonzernen, die sich untereinander und mit universitären Forschungsinstituten zusammengeschlossen haben, wie z.B. ein Gemeinschaftsprojekt der Firmen Genencore, DuPont und Danisco.



Abbildung 3: Enzymprodukte und Zusätze. Obere Reihe, von links nach rechts, Enzymmischung mit Zusatzstoffen D, Enzym K, Enzymmischung A, untere Reihe; Enzymmischung E, Mikroorganismen mit Hilfsstoffen C, Mikroorganismenprodukt B.

Inhaltsstoffe und Dosierung der verwendeten Enzymprodukte

In **Tabelle 6** sind die in dieser Studie verwendeten Enzymprodukte mit Ihrem Proteingehalt aufgelistet. Der Proteingehalt gibt den Anteil der potentiellen aktiven Wirkstoffe an, da Enzyme aus Protein bestehen. Bei den meisten Produkten sind die Inhaltsstoffe nicht klar definiert. Aufgereinigte Enzyme zeigen den höchsten Anteil an Protein. Die Darreichungsform der Enzymprodukte ist entweder fest als Pulver wie in Abb. siehe oben oder in flüssiger Form. Es wurde falls verfügbar die dreifache Dosierung der Herstellerempfehlung verwendet.

Informationen zur Dosierung sind jedoch oft intransparent, es gibt z.B. Kostenmodelle für Biogasbetreiber, wo Enzyme zu einem gewissen € Betrag zudosiert werden. Idealerweise sollten Enzymkonzentrationen in Protein (z.B. g/L) oder in der wissenschaftlichen Einheit der Aktivität (U) angegeben werden, was jedoch selten der Fall ist. In Fällen, wo keine Dosierungsempfehlungen vorliegen, wurden vergleichbare Proteinmengen zudosiert. Der Proteingehalt stellt einen groben Anhaltspunkt dar, da nicht alles nachgewiesene Protein aktive Enzyme darstellen, sondern sonstige Zellbestandteile aus den Produktionsorganismen oder Enzyme, die bereits inaktiv sind, z.B. durch die Lagerung.

Tabelle 6: Übersicht über die verwendeten Enzymprodukte und deren Proteingehalt. Die Produkte sind aus Wettbewerbsgründen anonymisiert dargestellt. Im Folgenden werden nur die Code-Nummern angegeben.

Kategorie	Code	Proteingehalt (mg /g Produkt)
Enzymmischung	A	145.5
Mikroorganismen + Hilfsstoffe	B	7.8
Hilfsstoff + Mikroben	C	20.9
Hilfsstoff + Enzyme	D	24.5
Enzymmischung	E	32.5
Enzymmischung	F	60.8
Gereinigte Protease	G	168.5
Gereinigte Cellulase	H	36.6
Enzymmischung	I	53.0
Enzymmischung	K	24.6
Enzym (Xylanase)	L	49.4
Enzym (Amylase)	M	42.7
Enzymmischung	N	46.7
Mikroben + Hilfsstoffe	O	7.8
Enzyme + Vitamine	P	1.0
Additiv	Q	12.3
Enzymmischung	R	79.1
Enzym (Hemicellulase)	S	3.8
Enzym (Lipase)	T	33.2
Enzymmischung	U	25.8
Enzymmischung	V	31.1
Enzym (Protease)	W	2.0
Enzym-Komplex (Glucanase)	X	13.3
Enzym (Hemicellulase)	Y	8.9
Enzym (Glucosidase)	Z	36.9
Enzymmischung	N1	72.4
Enzymmischung	N2	55.7
Gereinigtes Enzym	P1	252.7
Enzym (Pektinase)	L1	0.7
Mikroorganismen	M2	n.a.

n.a. = Daten nicht verfügbar

4. Resultate

5.1 Kurzzeitexperimente zum Nachweis der Enzymaktivität und CSB-Freisetzung

5.1.1 CSB-Freisetzung aus Rindergülle

Enzyme können aus pflanzlichen Zellwänden oder strukturgebenden Polysacchariden wie Hemicellulosen und Cellulose, von denen noch unverdaute Reste in der Rindergülle vorhanden sind, zu freien Zuckern abgebaut werden. Diese Zucker können als gelöste organische Substanz mit der CSB Analytik nachgewiesen werden. Damit die gelösten Substanzen nicht sofort von den in der Gülle reichlich vorhandenen Bakterien verstoffwechselt werden, wurden die Ansätze bei 70 °C pasteurisiert, um die aktiven Organismen abzutöten. Die Ergebnisse in **Abbildung 4** zeigen den enzymatisch hervorgerufenen Anstieg der gelösten Substanzen.

Die Resultate zeigen eine deutliche aber zeitlich sehr begrenzte Wirkung von Enzymen und Enzymkombinationen in Rindergülle. Bereits nach 30 min. war praktisch keine weitere Aktivität mehr nachzuweisen. Der lösliche Anteil vom Gesamt-CSB erhöhte sich maximal um 23 %. In Versuchen ohne Gülle war das Enzym H jedoch noch nach 4 Stunden konstant aktiv (siehe Daten im Anhang, Abbildung 25). Die Kombination einer aufgereinigten (konzentrierten) kommerziellen Cellulase zusammen mit dem Enzym L zeigte die höchste Aktivität. Diese Resultate zeigen deutlich, dass durch Enzymzugaben zum Substrat Rindergülle aufgrund der kurzen Dauer der Aktivität keine signifikante Steigerung der Biogasproduktion zu erwarten ist.

In einigen Varianten wurde der Dünngülle als zusätzliches Substrat Cellulose zugegeben. Auch hier zeigte sich nach 30 Minuten kein weiterer Anstieg, woraus geschlossen werden kann, dass nicht fehlendes Substrat ursächlich für den Prozess-Stillstand ist. Vielmehr muss vermutet werden, dass die Substrateigenschaften der Dünngülle eine längere Wirkdauer der Enzyme verhindern, d.h. eine rasche Inaktivierung der Enzyme stattfindet.

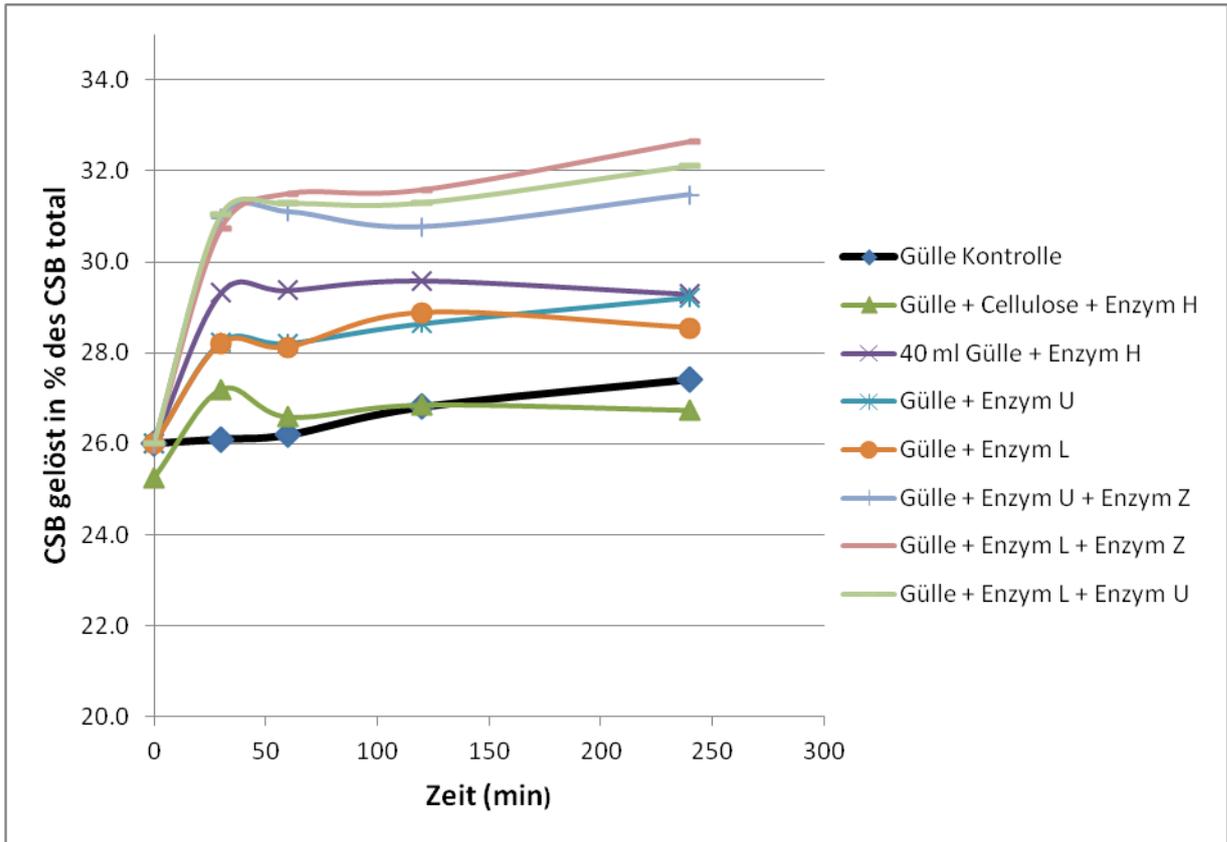


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der CSB-Freisetzung in thermisch vorbehandelter Rinderdünggülle nach Enzymzugabe. Einer Kontrolle wurde Cellulose als zusätzliches Substrat zugegeben, um einem Substratmangel auszuschließen. Die Werte geben den Anteil des gelösten CSB in Prozent des totalen CSB an. Vorbehandlung und nachfolgende Vergärung erfolgten mesophil bei 37 °C, Vorbehandlungsdauer Enzyme und Zusätze 3 h. Die Enzym-Dosierung betrug das Dreifache der empfohlenen Menge. Eine vorgängige Pasteurisierung erfolgte 30 min bei 70 °C.

5.1.2 Freisetzung von Sacchariden aus Rindergülle

Analog zur CSB-Messung wurden die durch enzymatische Aktivitäten freigesetzten Saccharide (Zucker) mittels HPLC analysiert. Die HPLC-Analytik erfasst bis zu 30 verschiedene Zucker und Zuckeralkohole quantitativ. Saccharide stellen das Produkt der cellulolytischen Enzyme dar. Zu der Klasse von hydrolytischen Enzymen, welche Zucker (Saccharide) freisetzen gehören Cellulasen, Glucanasen und Pektinasen, welche im Folgenden untersucht wurden. Das Resultat, das in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt ist, bestätigt denselben Aktivitätsverlust der Enzyme nach ca. 30 min, nach anfänglich hoher Aktivität. Der Kurvenverlauf entspricht nicht einer Kinetik 1. Ordnung, sondern es ist eine Hemmung erkennbar. Wie erwartet, werden ohne Zusatz von Enzymen keine Saccharide freigesetzt (Kontrolle).

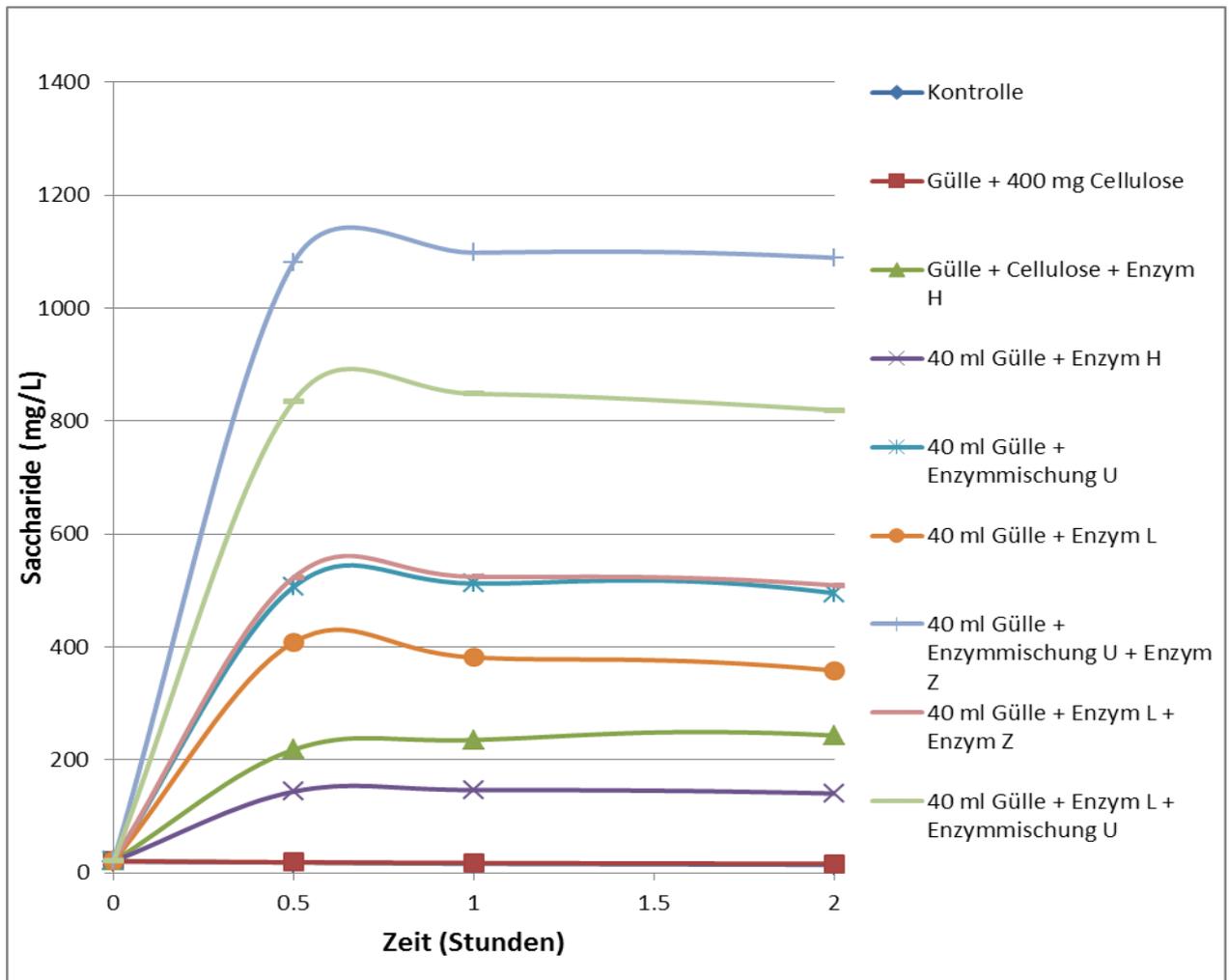


Abbildung 5: Enzymatische Zuckerfreisetzung aus Rinder-Dünggülle in Kurzzeitexperimenten. Bereits nach 30 Minuten ist das Maximum der Freisetzung erreicht. Das mit Abstand beste Resultat wurde erzielt, wenn zwei Enzymmischungen kombiniert wurden, die unter anderem Cellulasen enthielten. Die unterste Linie stellt die Kontrolle dar, bei der keine Enzyme zugesetzt wurden und auch keine Saccharid-Freisetzung erfolgte.

5.1.3 CSB-Freisetzung aus Feststoffen der Rindergülle durch thermische Behandlung

Es ist bekannt, dass durch Erwärmung von organischem Material Feststoffe in Lösung gehen und die makromolekularen Strukturen aufgebrochen werden, was eine leichtere Abbaubarkeit mit sich bringt. Das älteste Beispiel ist das Kochen und Braten von Nahrungsmitteln, was eine bessere Verdaubarkeit bewirkt. Denselben Effekt bewirkt die thermische Vorbehandlung von Gülle-Feststoffen (thermische Hydrolyse) zur besseren Umsetzung der organischen Stoffe zu Biogas.

Methodik und Versuchsablauf: Es wurde untersucht, wie viel organische Substanz aus den Feststoffen der Rindergülle durch Erwärmen mobilisiert wird. Hierzu wurden Rindergülle-Feststoffe, siehe **Abbildung 6** mit einem Restfeuchtegehalt von 80% in einem Autoklaven eine Stunde auf 70 – 80 °C erwärmt. Danach wurden die in den Feststoffen enthaltenen Flüssigkeiten erneut manuell ausgepresst und der organische Gehalt in der Flüssigphase analysiert. In diesem „Presswasser“ wurde vor und nach dem Erwärmen der Anteil organischer Substanzen bestimmt, ausgedrückt in CSB. 1.0 Gramm CSB entspricht näherungsweise 0.93 Gramm Sacchariden, welche aus Cellulose-

haltigem Material freigesetzt werden, das sich in den Feststoffen der Rindergülle befindet (vor allem Pflanzenfasern).

Ergebnis: Durch Erwärmen auf 70°C für 1h wird der Gehalt an organischen Substanzen in der Flüssigfraktion mehr als verdoppelt, siehe **Abbildung 7**. Ob dadurch jedoch ein signifikant höherer Biogasertag resultiert, zeigte sich erst in den folgenden Gasbildungs-Experimenten. Eine ähnliches Vorgehen zur Steigerung der Vergärung wurde von Dünneil (2005) beschrieben und patentiert.



Abbildung 6: Feststoffe der Rindergülle nach thermischer Behandlung. Diese Fraktion hat einen Trockensubstanz Anteil von ca. 20%, d.h. sie besteht noch zu 80 % aus Wasser. Bildausschnitt = 20 cm Breite.

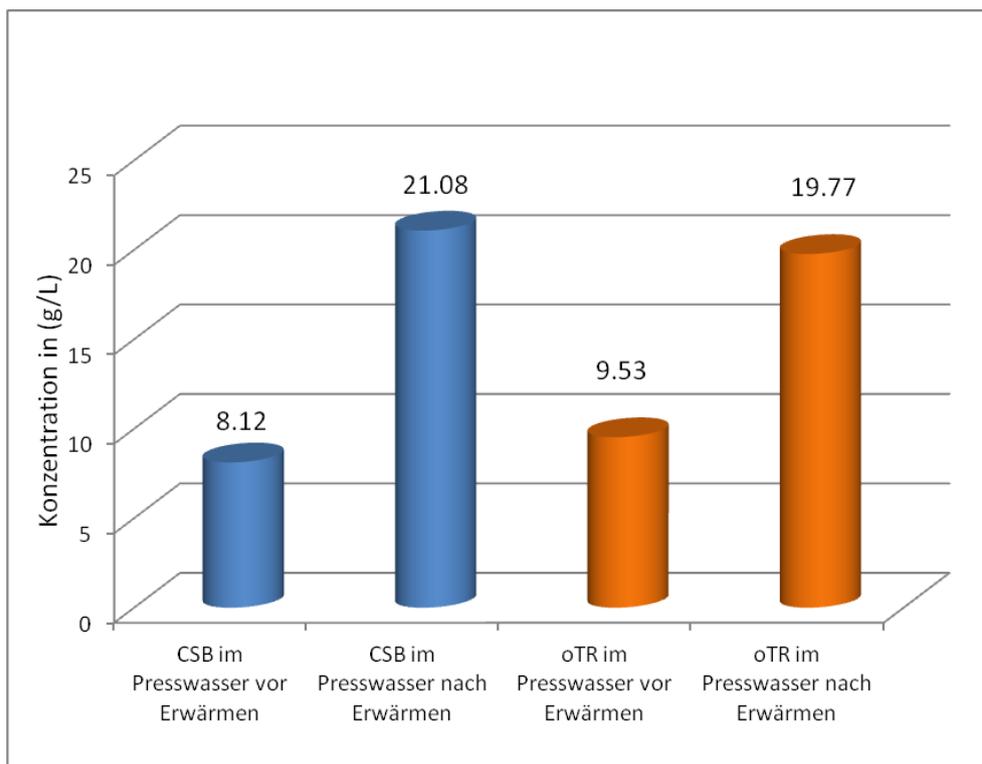


Abbildung 7: Freisetzung von organischem Material aus Feststoffen der Rindergülle (thermische Hydrolyse). Die Feststoffe wurden in einem Autoklaven eine Stunde auf 70 – 80 °C erwärmt. Danach wurde die in den Feststoffen enthaltene Flüssigkeit erneut ausgepresst (daher die Bezeichnung „Presswasser“) und der organische Gehalt in der Flüssigkeitsphase analysiert. Die CSB und OTS Werte zeigten nach der Wärmebehandlung eine Verdopplung der organischen Substanzen in der Flüssigphase an.

5.1.4 Enzymwirkung bei Silage

Im Vergleich zum Substrat Rindergülle wurde bei Grüngut Silage-Maische sowie bei Überschusschlamm eine zeitlich längere Aktivität der Enzyme beobachtet. Bei Silage-Maische konnte ein Teil der getesteten Enzyme und Enzymkombinationen auch noch nach etwa 2 Stunden eine Erhöhung der CSB-Löslichkeit bewirken, siehe **Abbildung 8**. Der maximale Effekt erreichte die Enzym-Kombination H + Z mit einem Anstieg des gelösten CSB-Anteils von 17,5 % auf knapp 21 %, was einer relativen Erhöhung um 20 % entspricht.

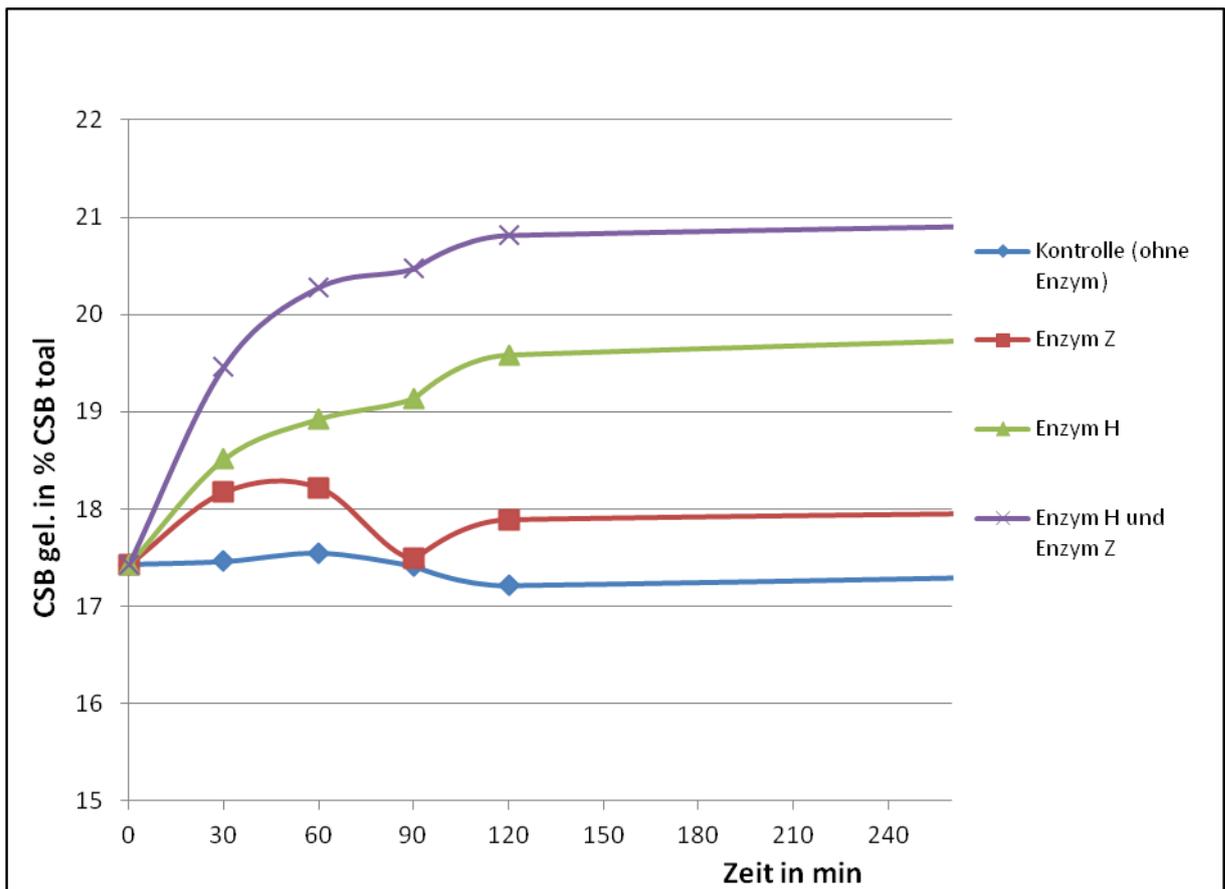


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der CSB-Freisetzung durch enzymatische Vorbehandlung in thermisch vorbehandelter Silage nach Enzymzugabe. Die Werte geben den Anteil des gelösten CSB in Prozent des totalen CSB an. In der Kontrolle ohne Enzym (blaue Line) wurde kein CSB freigesetzt.

5.1.5 Enzymwirkung bei Klärschlamm

Enzymatische CSB-Freisetzung aus kommunalem ARA Überschussschlamm

Die Enzymaktivität in Überschussschlamm war ebenfalls noch nach ca. 2 Stunden nachweisbar, jedoch sehr schwach. Die Steigerung des gelösten CSB-Anteils war beträchtlich höher, nämlich von anfangs 15 % auf bis zu 31 %, konnte jedoch vor allem in der ersten halben Stunde erreicht werden, siehe **Abbildung 9**.

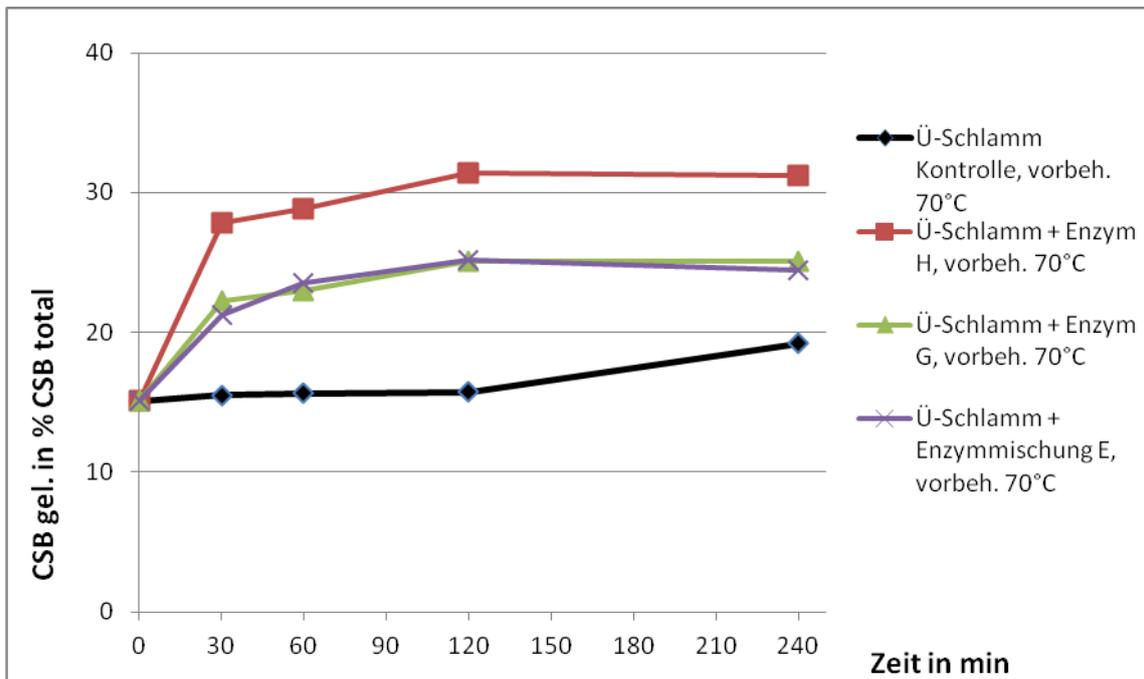


Abbildung 9: In pasteurisiertem Überschussschlamm (Ü-Schlamm) bewirken hydrolytische Enzyme einen zusätzlichen Aufschluss der Biomasse, was sich in einer Erhöhung des gelösten CSB darstellt. Bemerkenswert ist die CSB Freisetzung allein durch Wärme (70 °C) im Kontrollversuch von 19 %.

Die Bewertung von Vorbehandlungsmethoden mittels CSB-Freisetzung ist nicht auf Enzyme beschränkt. Der Effekt von physikalischen oder chemischen Methoden auf die Hydrolyse kann ebenso beurteilt werden. In **Abbildung 10** ist dies am Beispiel des Überschuss-Schlammes dargestellt. Die 20-minütigen Wärmebehandlungen bewirken eine verbesserte Hydrolyse. Die dazu nötige Energie kann jedoch durch den Gas-Mehrertrag ohne einen effizienten Wärmerückgewinnungsprozess nicht erwirtschaftet werden.

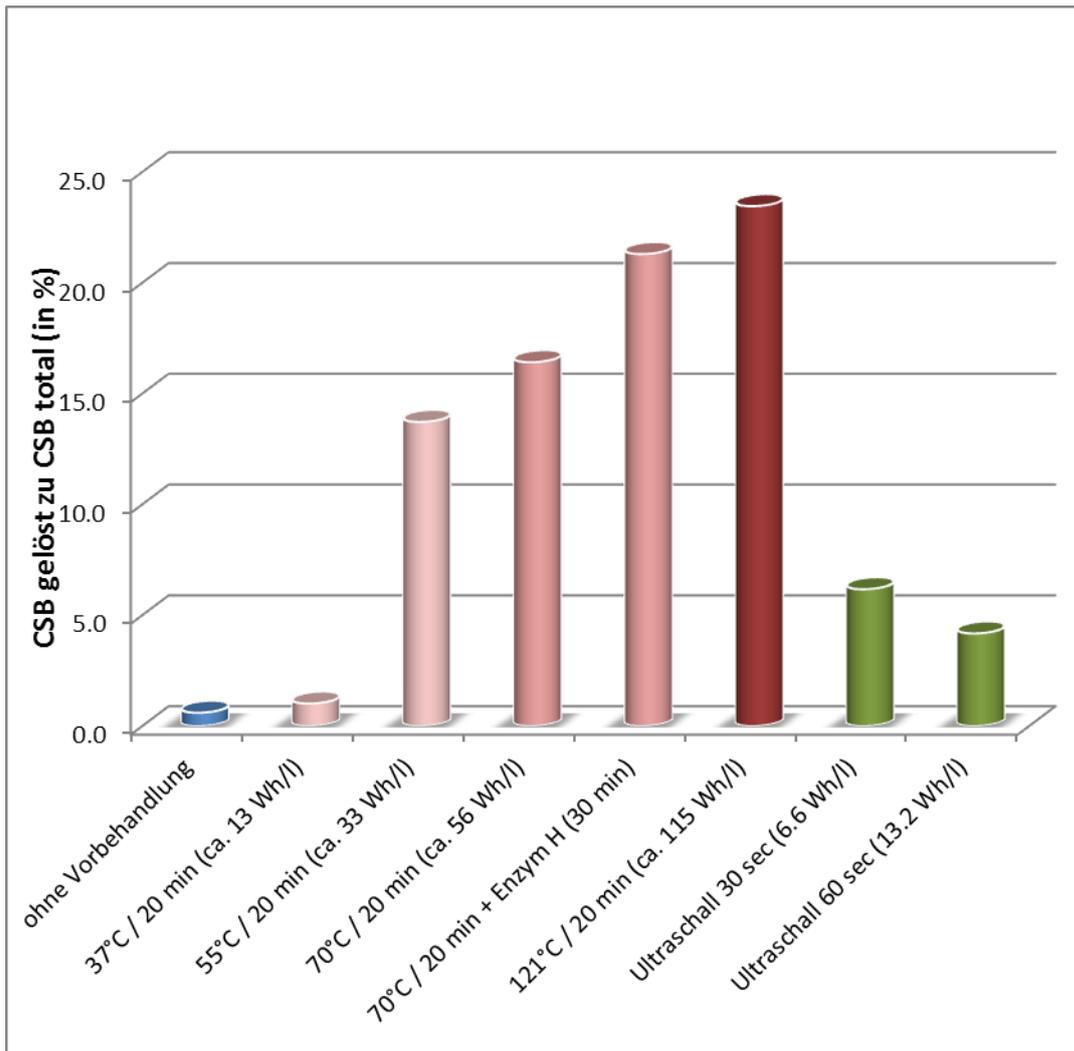


Abbildung 10: Auswirkung verschiedener Vorbehandlungsmethoden (Wärme, Enzyme, Kombinationen und Ultraschall) an Überschuss-Schlamm einer kommunalen ARA auf das Verhältnis CSB-gelöst zu CSB-total. Eine Wärmebehandlung ist offensichtlich wirksamer als die Ultraschallbehandlung im untersuchten Energieinputbereich.

5.2 Auswirkung der chemisch-physikalischen Vorbehandlung auf den Gasertrag

5.2.1 Rindergülle

Die Auswirkung von physikalisch-chemischen Vorbehandlungsmethoden auf den Gasertrag aus Rinder-Dünggülle wurde in den folgenden Experimenten untersucht. In der Literatur gibt es praktisch keine Hinweise und Daten über die Auswirkung von Mikrowellen-, Ultraschall-, und Ozonbehandlung auf Rinder-Dünggülle. Mögliche Wirkung der physikalischen Methoden wäre ein mechanischer Aufschluss von Lignocellulose-haltigen Material, welches reichlich in Rindergülle vorhanden ist. Dies könnte zur verbesserten Zugänglichkeit der abbauenden Mikroorganismen und ihren Enzymen führen, was sich in der Kinetik und dem Gasertrag der Methanbildung widerspiegeln sollte. Bei der Mikrowellenbehandlung kommt noch ein Wärmeeffekt hinzu, der generell in der Vergärung von Cellulose und Lignocellulose einen positiven Effekt hat. Die mögliche Wirkung von Ozon beruht auf einen chemischen Angriff durch O_3 -Radikale auf aromatische Verbindungen, welche dadurch

verändert / oxidiert und dadurch destabilisiert werden, was einen verbesserten anaeroben Abbau bewirken kann (Tippe and Mauch, 1998).

Im Folgenden sind die Resultate der chemisch-physikalischen Vorbehandlung von Rindergülle zusammengefasst, siehe **Abbildung 11** und **Abbildung 12**. Wärme hatte bei der Pasteurisierungstemperatur von 70 °C keinen, bzw. einen negativen Einfluss auf alle Fraktionen der Rindergülle, siehe auch **Abbildung 12**. Durch Sterilisierung bei einer Stunde bei 121 °C stieg der kumulierte Gasertrag jedoch um +47 % an. Eine alkalische Hydrolyse mit 1 % NaOH konnte den Gasertrag nicht weiter steigern, siehe **Abbildung 11**.

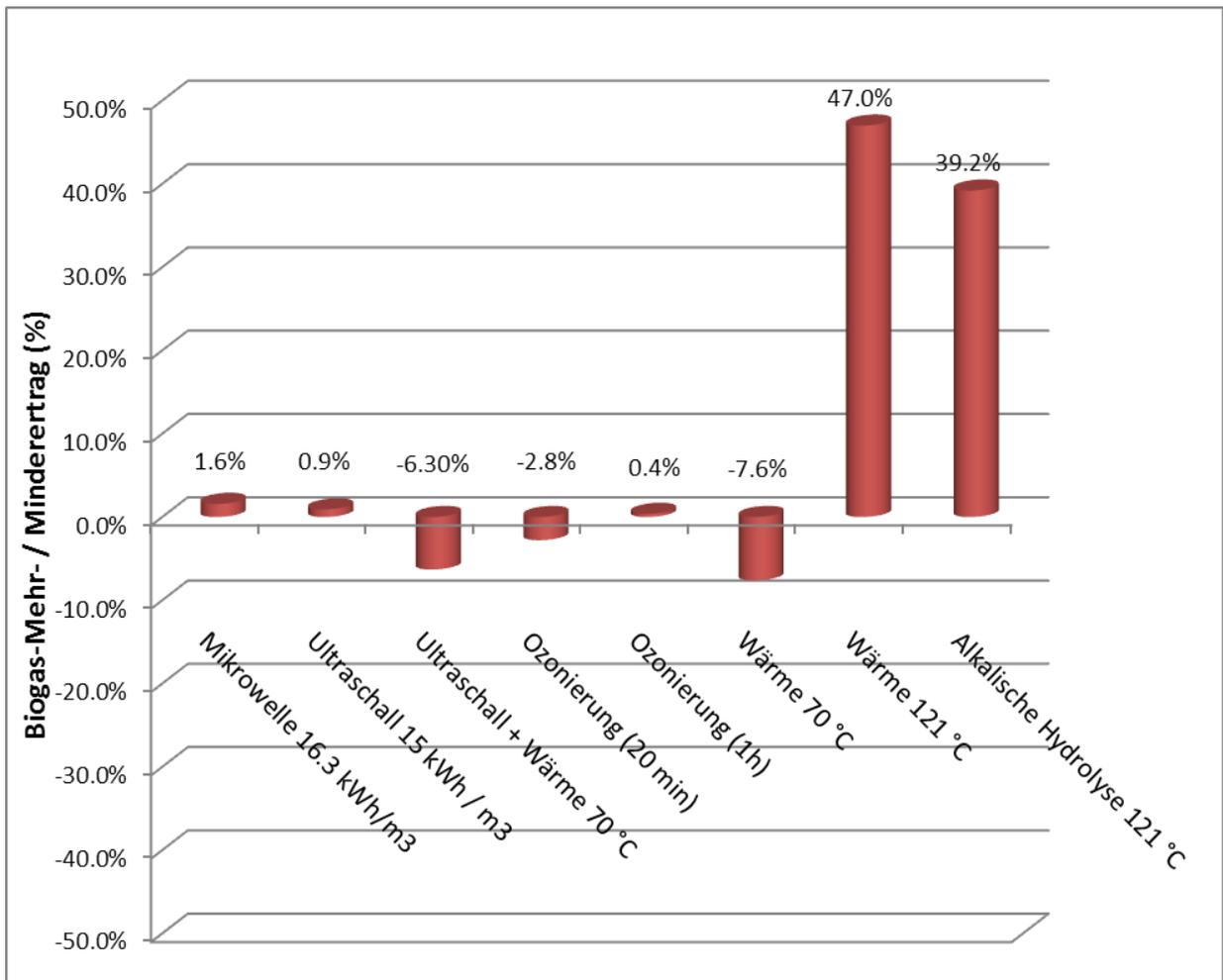


Abbildung 11: Zusammenfassung verschiedener physikalischer und chemischer Vorbehandlungsmethoden auf den kumulierten Gasertrag aus Rinder-Dünggülle. Die Kontrolle betrug 363 NL Biogas / kg OTS.

Die Gaserträge aus Rinderdünggülle bewegen sich in **Abbildung 11** allesamt um 265 NL Biogas pro kg OTS, was für Göllesubstrate im Durchschnittsbereich liegt. Ein Grund, weshalb hier kein Einfluss der physikalischen Vorbehandlungsmethoden ersichtlich ist, liegt möglicherweise an den relativ geringen Energiedosen die angewendet wurden, um in einem ökonomisch sinnvollen Bereich zu liegen, siehe Kapitel „Energie der Vorbehandlung“. Werden jedoch höhere Energiemengen und zusätzlich Natronlauge (1 % NaOH) eingesetzt um das Substrat alkalisch zu hydrolysieren, kommt es bei der anschliessenden Vergärung zu einer Steigerung des Gasertrags um 39 % im Vergleich zur Kontrolle. Wird nur Wärme ohne alkalische Hydrolyse angewandt, sind immerhin noch maximal 47 %

Steigerung der Gasausbeute zu beobachten. Der Effekt der Wärme macht demzufolge einen grösseren Anteil aus, als die alkalische Behandlung mit NaOH. Die Erwärmung der Dünngülle auf 121 °C ist jedoch energetisch unvorteilhaft, da erheblich mehr Energie durch die Vorbehandlung in das System investiert wird, als danach als Mehrertrag gewonnen werden kann. Im konkreten Fall von der Wärmebehandlung bei 121 °C muss für den Energie-Mehrertrag von etwa 5.0 MJ Methan, 15.3 MJ an Wärme aufgewendet werden, also ein dreifach höherer Input an Wärmeenergie als die Energie im Gas-Output. Das Experiment dient zur Veranschaulichung, wo die maximal möglichen Grenzen des Biogasertrags in dieser Substratgruppe liegen.

Im Folgenden wurde Rindergülle in die Fraktionen Fest und Flüssig aufgeteilt um festzustellen welche Fraktion am meisten von der Wärmeverbehandlung profitiert. In **Abbildung 12** sind die kumulierten Methanerträge bei einer Vergärdauer von 30 d dargestellt.

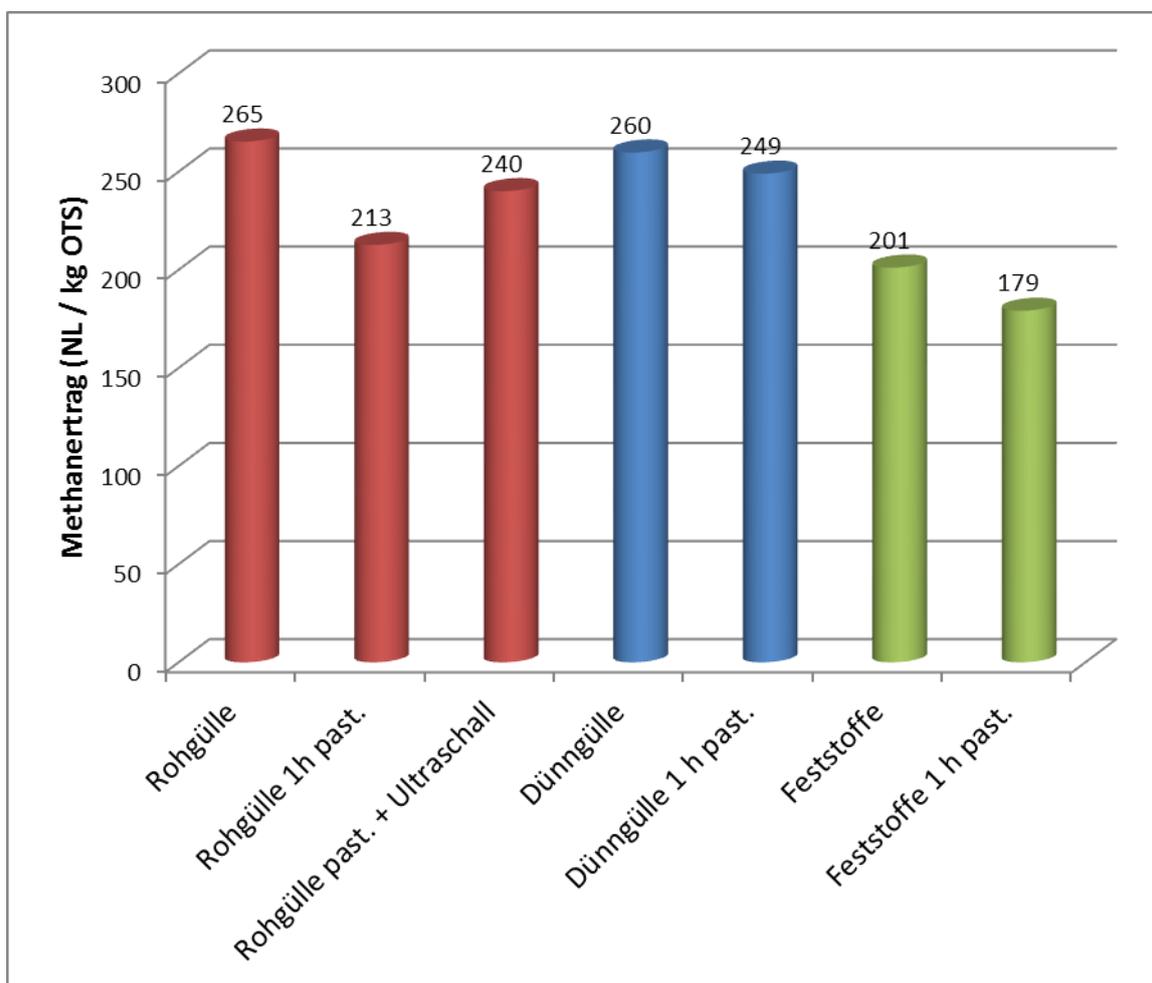


Abbildung 12: Wärme (70 °C) als physikalische Vorbehandlung von Rindergülle-Fractionen: Rinder-Rohgülle , Dünngülle und die Feststoffe der Gülle. Die mesophile Vergärdauer betrug 30 d. Thermische Vorbehandlung bei 70° C führte in allen Fraktionen zu einer leichten Abnahme der Gasproduktion. Zusätzlich ist noch die Kombination von Wärme und Ultraschallbehandlung dargestellt. past. = pasteurisiert.

Biologische und enzymatische Vorbehandlungsmethoden bei Rindergülle

Die so genannten „milden Vorbehandlungsmethoden“ wie Enzyme, Hilfsstoffe und lebende Mikroorganismenzusätze haben kaum eine fördernde Wirkung auf den Gasertrag und die Kinetik der Rindergüllevergärung, siehe **Abbildung 13** und **Abbildung 14**. Die Gaserträge schwanken um +9.1 % bis -7.8 % gegenüber den Kontrollen ohne Zusätze. Dies liegt praktisch im Schwankungsbereich der durch die Substrat-Inhomogenität verursacht werden kann. Eine klare Aussage ob z.B. Cellulasen oder Proteasen eine fördernde Wirkung auf die Güllevergärung haben, kann nicht gemacht werden, da sich die einzelnen Produkte derselben Enzymklasse in der Wirkung unterscheiden. Insbesondere sind Abweichungen ins Negative durch Enzyme nicht zu erwarten, da sie keine toxischen oder hemmenden Eigenschaften aufweisen sollten. Jedoch sind die genauen Inhaltsstoffe der meisten Enzymmischungen nicht bekannt, um diese Aussage zu für Enzymmischungen zu stützen.

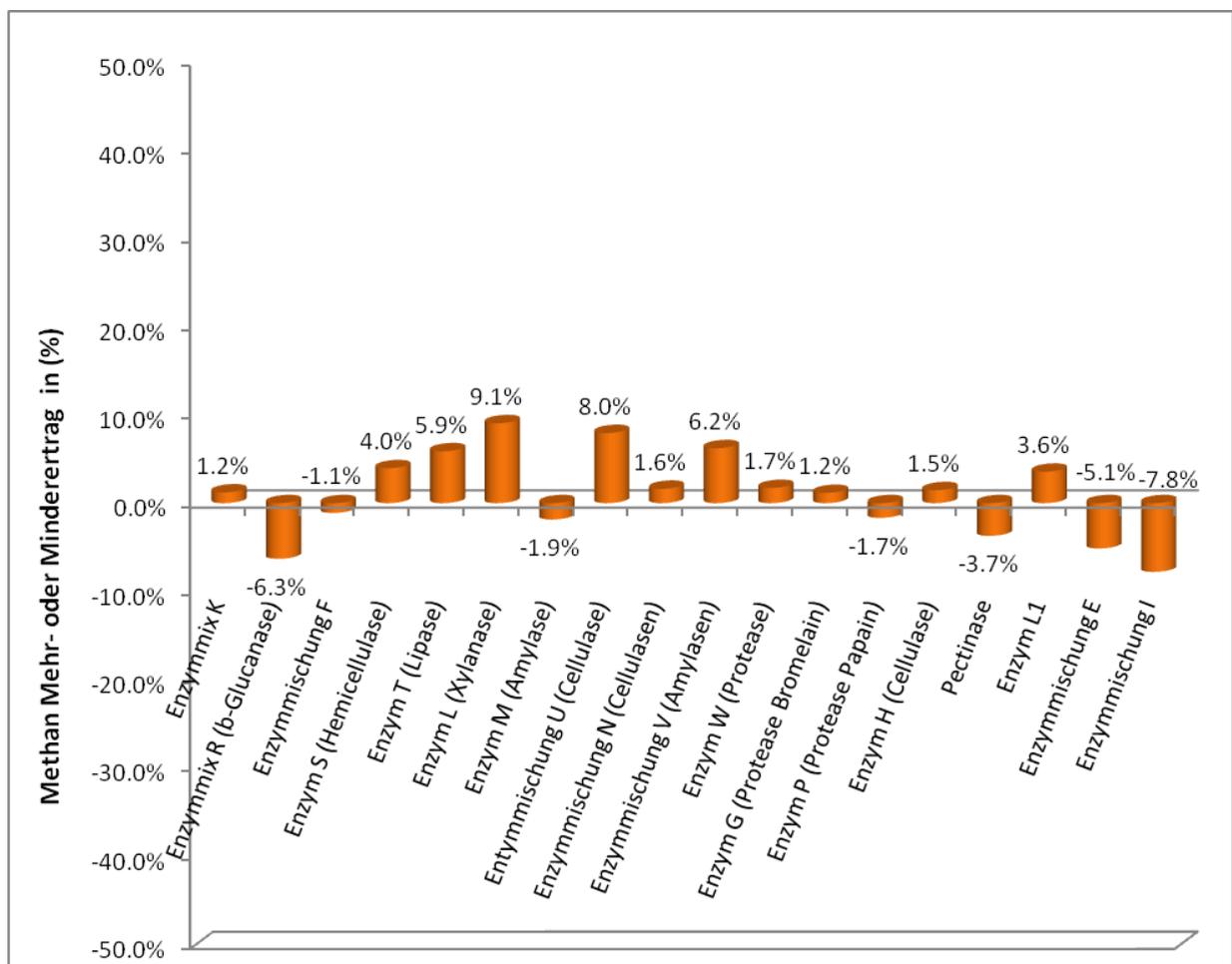


Abbildung 13: Effekt verschiedener Enzyme und Enzymmischungen auf den Methanertrag aus Rindergülle (GB21 Versuche) in % zur unbehandelten Kontrolle. Es zeigen sich relativ geringe Unterschiede, die teilweise noch im Schwankungsbereich der Inhomogenität des Substrats liegen. Jeder dargestellte Wert ist das Mittel aus drei Messungen. 100 % = 244.4 NL Methan / kg OTS.

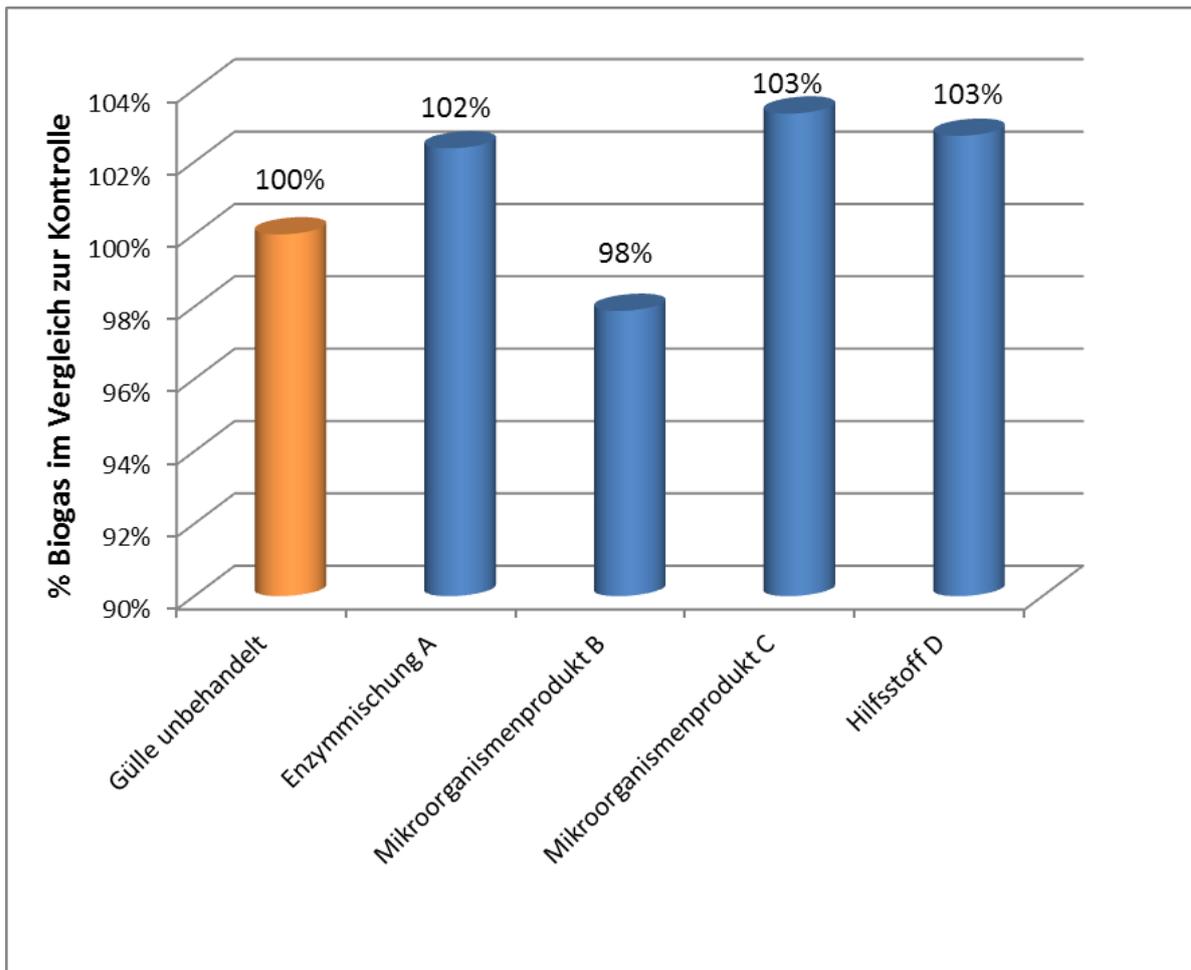


Abbildung 14: Biogasbildung (GB₂₁ Versuche) aus Rinder-Dünggülle nach Vorbehandlung mit verschiedenen Produkten (Enzymprodukte, Mikroorganismen-Produkte und Hilfsstoffe). Es zeigen sich relativ geringe Unterschiede, die im Schwankungsbereich durch Substrat-Inhomogenität des Substrats hervorgerufen werden können. Angaben in % zur Kontrolle.

Fazit: Die Wirkung von Enzymen, Mikroorganismen und Zusätzen auf den Gasertrag aus Rindergülle und Güllefraktionen wurde in standardisierten Langzeit-Gasbildungsversuchen während 21 Tagen (GB₂₁) im Labor untersucht. Milde chemisch-physikalische und biologische Vorbehandlungsmethoden haben keinen signifikanten Einfluss, weder auf die Kinetik noch auf den Gasertrag aus Rinderdünggülle. Die Rindergülle erwies sich sehr resistent gegenüber diversen Enzymen, Zusätzen und Mikroorganismen-Mischungen. Die Mehr- oder Mindererträge in der Versuchsreihe bewegen sich mehrheitlich im statistischen Rauschen der einzelnen Versuchsansätze. Werden jedoch höhere Energien eingebracht (121 °C) oder aggressive chemische Hydrolyse angewandt, kommt es zu erheblichen Gas-Ertragssteigerungen von über 40 %.

5.2.2 Grüngut-Silage

Nachweis der Enzymkinetik mittels Zuckeranalyse

Zur Messung der Aktivität der verwendeten Enzymprodukte wurde die Freisetzung von Sacchariden (Zuckern) aus Zellulose- und Lignocellulose-haltigen Substraten gemessen. Dieser Nachweis zielt spezifisch auf Cellulose- und Lignocellulose-spaltende Enzyme ab. Die Ergebnisse der Zuckerfreisetzung aus Silage sind in **Abbildung 15** dargestellt. Wie bereits bei anderen Enzymen beobachtet, entspricht der Kurvenverlauf nicht einer Kinetik 1. Ordnung, sondern es sind Hemmeffekte zu erkennen.

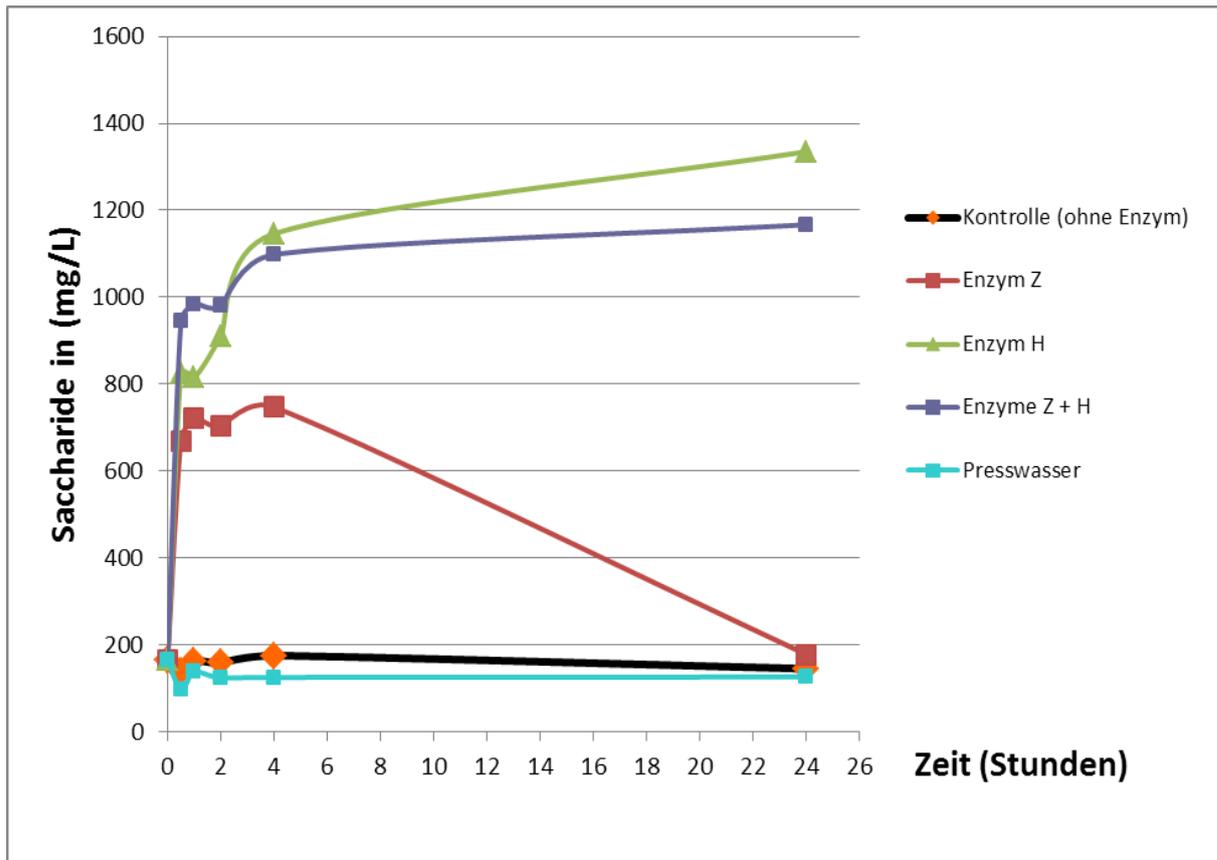


Abbildung 15: Enzymatische Freisetzung von Zuckern (Mono- und Oligosaccharide) aus pasteurisierter Silage. Die Enzyme Z und H zeigten hohe Aktivitäten in den ersten 1-4 Stunden, danach verringerte sich die Rate stark. In einem Fall (Enzym Z) nahm die Konzentration der freien Zucker wieder ab, was auf eine Wiederbesiedelung mit Mikroorganismen durch Auskeimen von Sporen hindeutet. Einer Variante wurde so genanntes „Presswasser“ (flüssige Gärgutfraktion) einer Biogasanlage anstatt Enzymen zugegeben, welches natürliche Enzyme enthalten kann.

In thermophilen und mesophilen Gasbildungsversuchen mit Grüngut wurden verschiedene Enzymprodukte getestet (Abbildung 16 und

Abbildung 17). Da eine kombinierte physikalisch-enzymatische Vorbehandlung oder eine längere Einwirkungszeit der Hilfsstoffe im Betriebsablauf schwierig zu integrieren sind, wurde das Versuchsdesign in den Laborversuchen folgendermassen geändert: Die Enzymzugaben erfolgten unmittelbar vor der Zugabe des Inokulums, das passend aus einer thermophil betriebenen Grüngutvergärungsanlage stammte. Zusätzlich wurde für ein Enzym (Enzym E) eine zusätzliche Variante mit einer Einwirkungszeit von 6 Stunden getestet. Die meisten der verwendeten Enzyme tolerieren laut Hersteller Temperaturen bis ca. 65 °C.

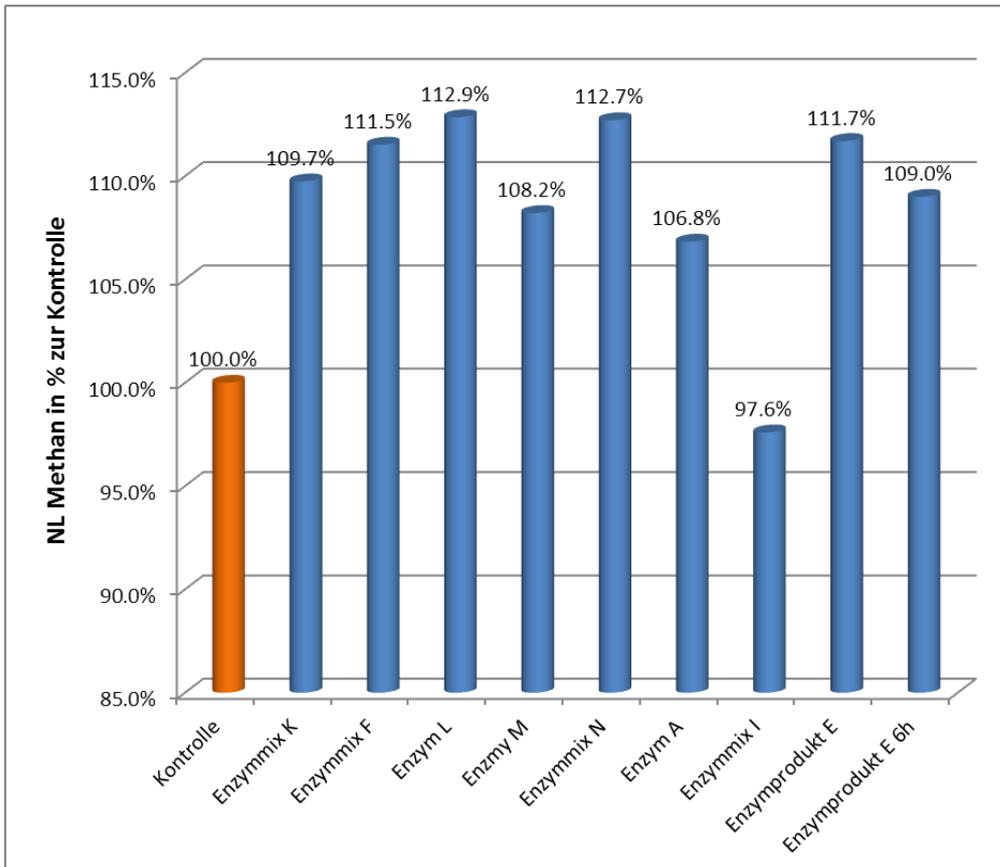


Abbildung 16: Auswirkung der Enzymvorbehandlung auf den Methanertrag der thermophilen Grüngut-Vergärung. In Orange ist die Kontrolle ohne Enzyme dargestellt = 100 %. Der Absolutwert der Kontrolle beträgt hier 166.1 NL Methan / kg OTS.

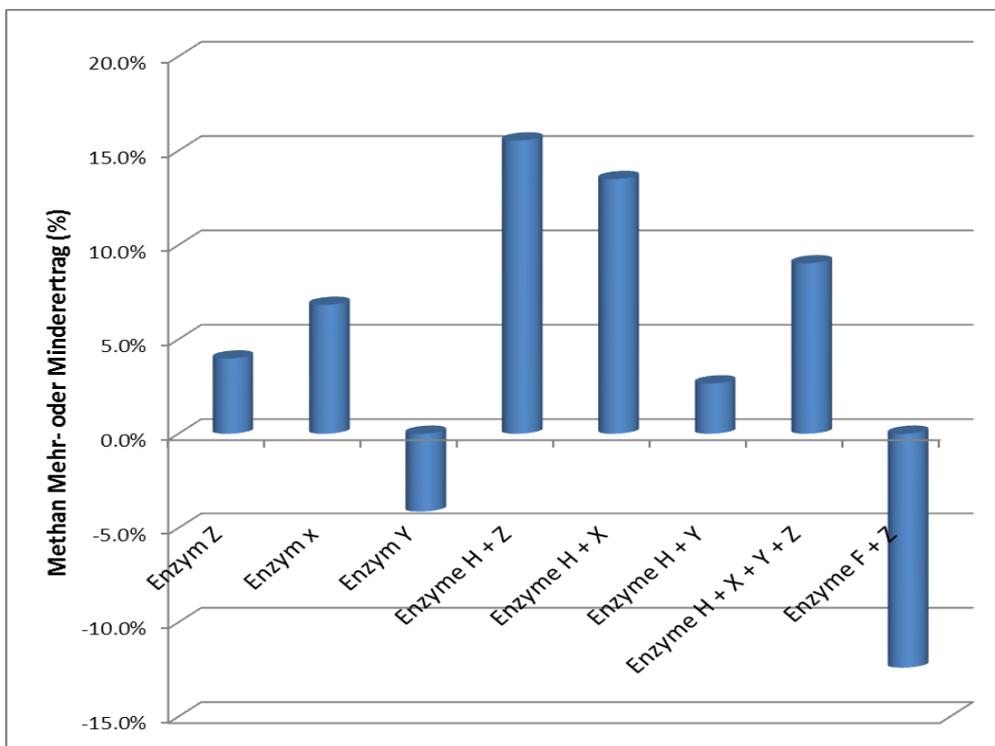


Abbildung 17: Mesophile Vergärung von Grüngut nach Vorbehandlung mit ausgewählten Enzymen und Enzymkombinationen. Es wurde ein maximaler Methanmehrertrag von bis zu +15 % erzielt.

Zur Veranschaulichung der Enzymwirkung sind in **Abbildung 18** zwei Ansätze mit Grassilage mit und ohne Enzymzugabe dargestellt.



Abbildung 18: Inkubation von Gras-Silage mit hydrolytischen Enzymen (eingesetzte Produkte: H, Cellulase + Y Hemicellulase). Nach 15 h Inkubationsdauer mit hydrolytischen Enzymen bei 50 °C ist bereits mit dem blossen Auge ein Unterschied von den behandelten zu den unbehandelten Ansätzen sichtbar.

Veränderungen der Gaszusammensetzung durch enzymatische Vorbehandlung

Wird der Methanertrag über die Versuchsdauer von drei Wochen betrachtet, so zeigte sich bei zwei Enzymen K und F in der ersten Woche eine deutliche Steigerung des Methanertrags, was auf eine Wirksamkeit der Enzyme besonders in diesem Zeitraum zu erklären ist. Bei anderen Ansätzen mit Enzymzugabe war der Methan-Mehrertrag gleichmässig über die Versuchsdauer verteilt, siehe **Abbildung 19**. Das Fazit lautet, dass einige Enzymprodukte nicht nur den Methanertrag sondern auch die Gasqualität (Methananteil) verbessern können. Dies deutet auf eine deutlich Aktivität der Enzyme hin, die in diesem Batch-Versuch mit der Zeit wieder nachliess.

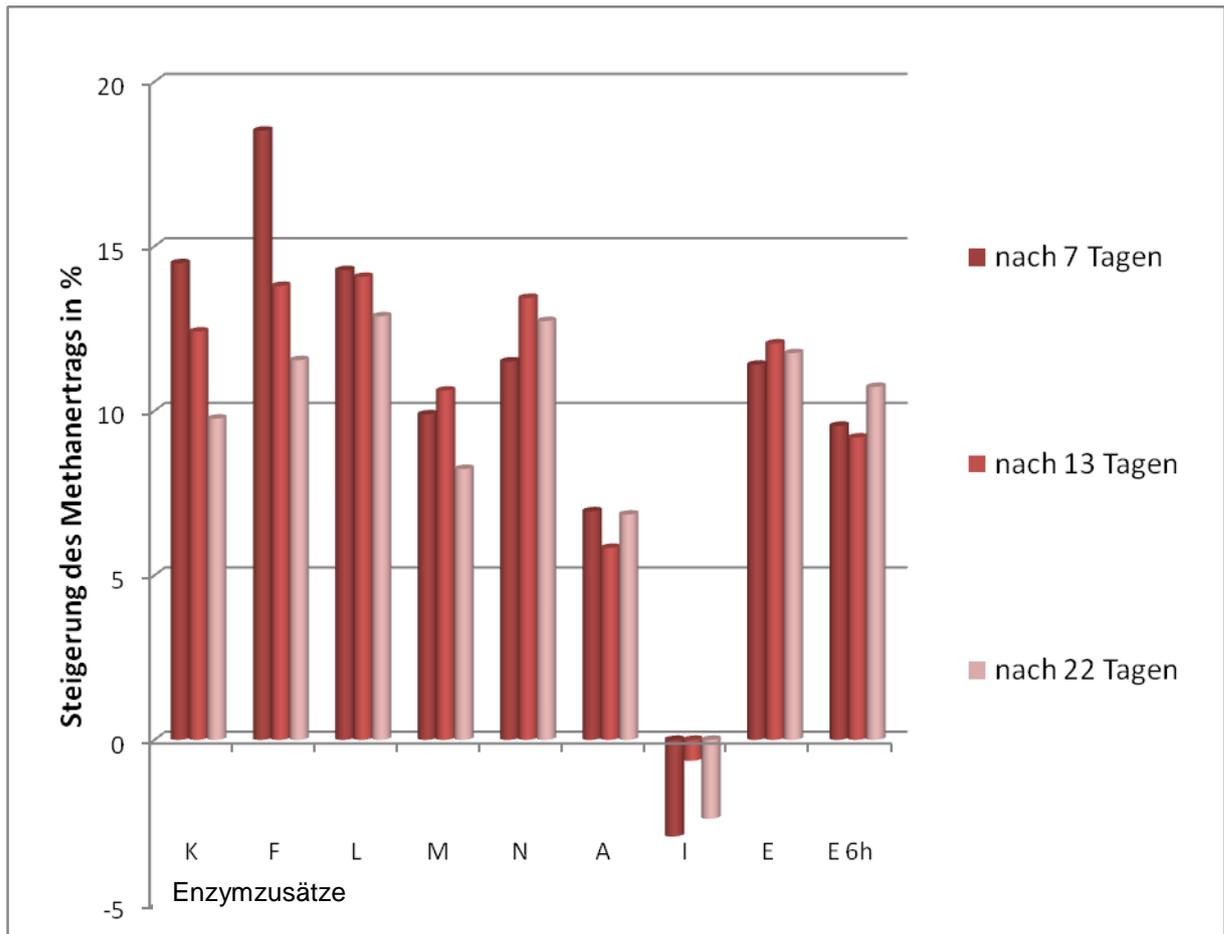


Abbildung 19: Auswirkungen verschiedener Enzymprodukte auf den Methanertrag beim thermophilen Abbau einer Grüngut-Silage-Mischung nach 7, 14 und 22 Tagen (Laborversuch GB21). Bis auf ein Enzym (I), zeigten alle Ansätze eine positive Wirkung auf den Methanertrag im Vergleich zur Kontrolle. Der Methan-Mehrertrag war mit Ausnahme der Ansätze K und F relativ gleichmässig über die gesamte Versuchsdauer verteilt. Der Absolutwert der Kontrolle (0 %) betrug 166.1 NL Methan / kg OTS

Die Resultate zeigen, dass unter Laborbedingungen ein Methan-Mehrertrag von 10 bis 15 Prozent durch Enzymzugabe realisierbar ist. Einige Enzyme hatten vor allem in der Anfangsphase eine positive Wirkung, was mit den Ergebnissen der CSB- und Zuckeranalysen in Einklang steht. Andere Enzympräparate zeigten einen über die gesamte dreiwöchige Versuchsdauer in etwa gleichbleibenden Methan-Mehrertrag. Insgesamt versprechen die Enzyme E, K, F, L und M einen nennenswerten Gas- resp. Energiegewinn. Die längere Vor-Einwirkungszeit bei Enzym E erbrachte keine Verbesserung des Gasertrags.

5.3 Mikroorganismenzusätze

In einer Serie wurde ein Produkt, welches lebende Mikroorganismen enthält, mit drei Substratgruppen untersucht. Das Produkt (M2) ist speziell für die Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Mais) entwickelt worden. Die Ergebnisse mit Schweizer Abfallsubstraten ist im Folgenden dargestellt.

5.3.1 Mikroorganismenzusätze zu Rindergülle

Der zeitliche Verlauf der kumulierten Methanbildung aus frischer Rindergülle mit verschiedenen Konzentrationen von Produkt M2 ist in **Abbildung 26** dargestellt (Anhang). Der maximale Methanertrag von 260 NL CH₄/kg OTS nach 50 Tagen Vergärdauer liegt im oberen Bereich im Vergleich mit Literaturdaten (FNR, 2009; Meier and Hersener, 2010). Der Zusatz von Produkt M2 ergab keinen nennenswerten Unterschied zur Kontrolle im Gasertrag. Die Gasproduktionsraten zeigten zwei markante Phasen. In der ersten Phase wird Methan konstant mit einer Rate von ca. 10.2 NL CH₄/kg OTS * d⁻¹ produziert, nach 19 Tagen nimmt in allen Ansätzen die Gasbildungsrate deutlich auf etwa 1.8 NL CH₄/kg OTS * d⁻¹ ab.

5.2.2 Mikroorganismenzusätze zu Klärschlamm

Der maximale Methanertrag von 241 NL CH₄ / kg OTS nach 50 Tagen Vergärdauer liegt in dem zu erwartenden Bereich. Der Zusatz von Produkt M2 ergibt keinen nennenswerten Unterschied zur Kontrolle im Gasertrag. Die Gasproduktionsraten mit und ohne Produkt-Zusatz laufen praktisch parallel, siehe **Abbildung 27** im Anhang.

5.2.3 Mikroorganismenzusätze zu Grüngut-Silage

Nach 50 Tagen Versuchsdauer ergab sich kein nennenswerter Methan Mehrertrag im Vergleich zu der Kontrolle ohne Zusätze, siehe **Abbildung 28** im Anhang.

Fazit: Das Produkt mit lebenden Mikroorganismen zeigte im Experiment keine Steigerung der Biogasausbeute oder der Kinetik der Gasproduktion. Die Gründe hierfür sind unklar. Möglicherweise konnten die Mikroorganismen des Produkts keine stabile Biozönose mit den Mikroorganismen des Inokulums eingehen. Ferner erreichte die Gasproduktion aus frischer Rindergülle (im Gegensatz zu gelagerter Gülle) bereits relative hohe Ausbeuten, was bedeutet, dass bereits gut ablaufende Prozesse schwer zu optimieren sind.

5.3 Proteinreiche Bioabfälle am Beispiel Fisch (Vergärung von TNP)

Fisch ist ein proteinreiches Substrat und besteht zu etwa 76 % aus Wasser, 20 % Protein, 3 % Fett und 1 % Mineralstoffen (Karl, 2003). Ein mögliches Problem bei der Vergärung von Proteinabfällen ist die Freisetzung hoher Konzentrationen von Ammonium bzw. Ammoniak. Für die Mikroorganismen in Vergärungsanlagen kann sich Ammoniak bereits in geringen Mengen hemmend auswirken. Durch den Anstieg des pH-Wertes oder eine Temperaturerhöhung kommt es zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zugunsten von Ammoniak. Für den Biogasprozess liegen die Hemmschwellen in den Bereichen 80 – 500 mg * L⁻¹ für Ammoniak und bei 1.7 – 4 g * L⁻¹ für die Gesamtkonzentration an Ammoniak und Ammonium (Bauer, 2009; Kaiser, 2007).

Der Methanertrag bei rohem Fisch wurde durch die Zugabe des Enzyms Trypsin nur gering und durch die Zugabe von Waschmittel negativ beeinflusst. Drucksterilisierter Fisch erzielte mehr Methan als roher Fisch, konnte aber weder durch die Zugabe des Trypsins noch eines Protease-haltigen Waschmittels verbessert werden. 70°C behandelte roher Fisch erzeugte sehr viel weniger Methan als roher

Fisch. Durch die Zugabe von Trypsin konnte der Methanertrag gegenüber der Kontrolle (Fisch roh) nicht signifikant verbessert werden .

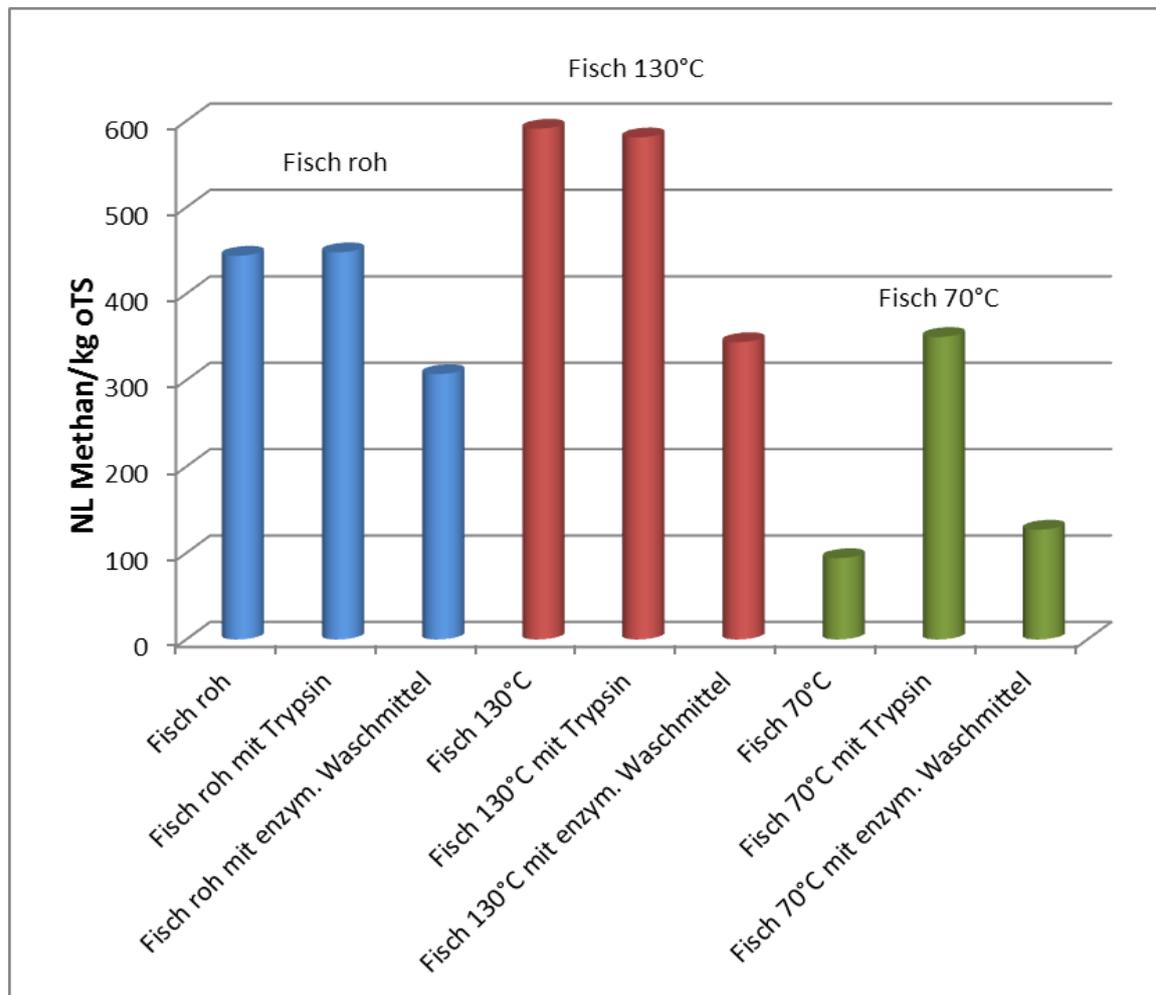


Abbildung 20: Thermisch-enzymatische Vorbehandlung von Proteinsubstraten: Dargestellt ist die kumulierte Methangasmenge in 35 Tagen aus Fischabfällen nach thermischer und enzymatischer Vorbehandlung. Neben dem Enzym Trypsin wurde zusätzlich ein Protease-haltiges Waschmittel eingesetzt, welches eine Hemmwirkung verursachte. Trypsin zeigte ausser dem Ansatz, der bei 70 °C vorbehandelt wurde, kaum einen Effekt in Bezug auf die Gasbildung .Neben dem Methanertrag war die Kinetik der Gasbildung bei 130 °C stark beschleunigt, siehe auch die Originaldaten im Anhang, **Abbildung 29**. Angaben in Normliter Methan pro Kilogramm organischer Trockensubstanz (NL CH₄ / kg OTS). Abb. aus Manser (2011).

Fazit: Enzymzusätze bei der Vergärung von Proteinsubstraten zeigten kein klares Bild. Während Trypsin aus dem Pankreas eine fördernde Wirkung auf den Biogasertrag hatte, konnten die pflanzlichen Proteasen Bromelain und Papain in der Praxis nicht überzeugen. Thermische Vorbehandlung von 70 °C kann eine Verminderung des Methanertrags bewirken, wogegen bei Hygienisierungstemperaturen von 133 °C, eine verbesserte Vergärung zu beobachten war.

5.4 Restgaspotential

Eine relativ einfache verfahrenstechnische Optimierungsmethode in der Biogasproduktion ist eine zeitliche Anpassung der Vergärungsphase an die jeweiligen Substrate und Bedingungen, um das Gaspotential möglichst vollständig zu nutzen. In der Zeit nach der betrieblich festgesetzten

Vergärungsdauer wird das so genannte „Restgaspotential“ freigesetzt, welches zwei wichtige Auswirkungen hat: Ökonomisch wäre eine höhere Gasausbeute ein zusätzlicher Gewinn, der mit dem benötigten grösseren Reaktorvolumen verrechnet werden muss. Ökologisch ist die Nutzung des Restgaspotentials vorteilhaft, da dadurch weniger klimaschädliches Methan in die Umwelt gelangt, falls das Gärgut nach der Vergärung offen gelagert wird. Technisch kann die Nutzung des Restgaspotentials durch zwei Varianten erfolgen; -entweder durch einen vergrösserten Vergärungsreaktor mit längerer durchschnittlicher Aufenthaltsdauer oder durch einen zweiten Nachgärtank mit separater Gasfassung.

Das Restgaspotential verschiedener Substrate wird oft kontrovers diskutiert. Im folgenden werden Restgaspotentiale verschiedener Substrate dargestellt, die im Rahmen der vorliegenden Produkttests ermittelt und ausgewertet werden konnten, siehe **Abbildung 21**.

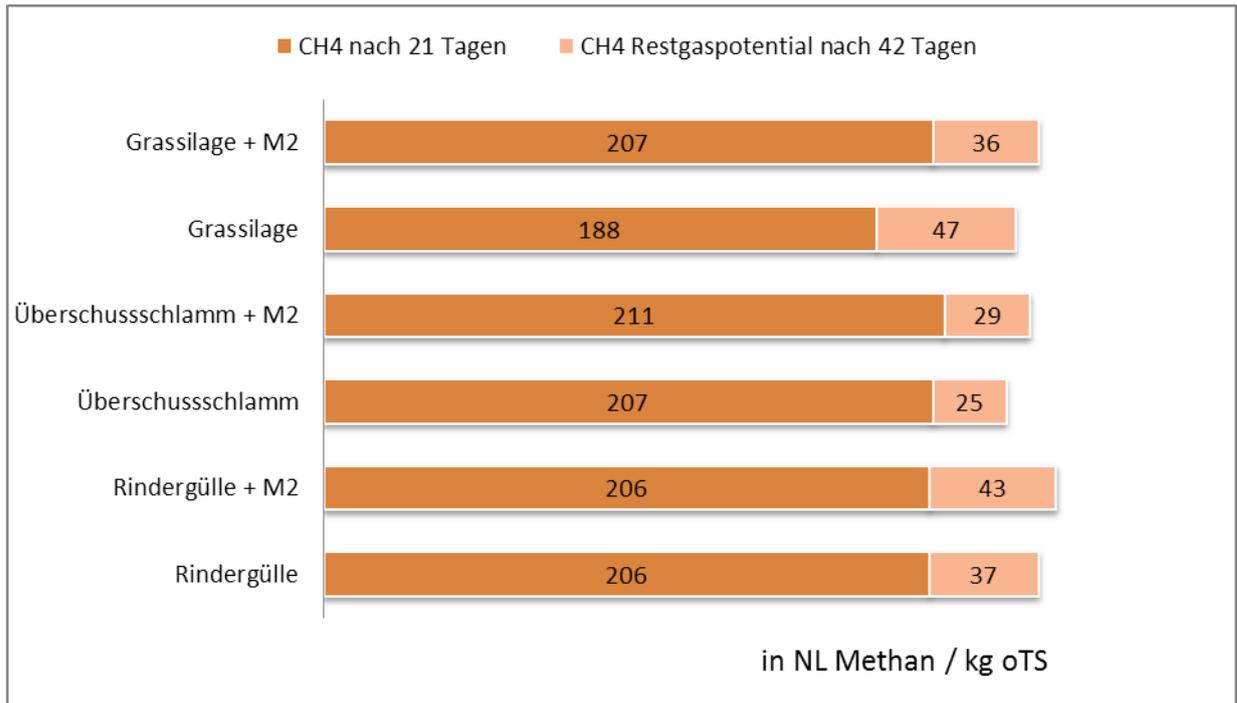


Abbildung 21: Restgaspotentiale die im Rahmen von Tests des Produkts M2 mit verschiedenen Substraten ermittelt wurden. Es zeigt wie viel Methan in 3 Wochen nach der eigentlichen mesophilen Vergärungsphase von 21 Tagen produziert wurde. Die Werte in dieser Grafik sind in Normliter Methan / kg OTS angegeben. Originaldaten siehe Abbildungen 26-28 im Anhang.

Es zeigte sich, dass bei allen untersuchten Substraten das Restgaspotential sich in der selben Grössenordnung befindet. In **Abbildung 21** liegt das durchschnittliche Restgaspotential bei knapp 20 %. Ob sich die Nutzung des Restgaspotentials durch eine Verdoppelung des Reaktorvolumens für eine doppelte durchschnittliche Aufenthaltsdauer ökonomisch rechnet, kann hier nicht beurteilt werden. Das Potential klimaschädlicher Emissionen ist jedoch klar vorhanden. Zu ähnlichen Aussagen kommt auch die Bayerische Studie von Gronauer and Lehner (2009).

5.5 Energiebedarf für die physikalische Vorbehandlung

Ein physikalischer Aufschluss organischer Feststoffe zur Steigerung der Biogasausbeute ist nur dann sinnvoll, wenn weniger Energie in das System eingebracht wird, als die resultierende Steigerung der Gasausbeute wettmacht. In der Literatur finden sich hierzu relativ wenige Daten, wie viel Energie für die Vorbehandlung von typischen Schweizer Biogassubstraten aufgewendet werden muss. Der Grossteil der Literaturdaten bezieht sich auf Klärschlamm und Zellstoffabwässer (Climent et al., 2007;

Elliott and Mahmood, 2007; Hendriks and Zeeman, 2009; Nah et al., 2000). Energieaufwändige Methoden wie z.B. das Dampfexplosions-Verfahren zum Aufschluss von Zellstofffasern (Teghammar et al., 2010) kommen bei stark wasserhaltigen und dadurch relativ energiearmen Substraten aus energetischen Gesichtspunkten nicht in Frage.

Der Energieinhalt von stark wasserhaltigen Substraten wie Gülle und Klärschlamm wurde im Folgenden bilanziert und der maximal sinnvolle Energieeintrag abgeschätzt. Die Resultate wurden bei den Entscheidungen für das experimentelle Design der Vorbehandlungsversuche berücksichtigt. Gülle und ähnliche Biomassen enthalten einen Energieinhalt (Unterer Heizwert H_u) von 15.8 MJ/kg organischer Trockensubstanz (OTS), was 4.392 kWh_{th} entspricht.

Der Energieeinsatz der Vorbehandlung muss zwangsläufig kleiner als der Mehrertrag sein. Nach (Weemaes et al., 2000) wird empfohlen, maximal 1/3 des zu erwartenden Mehrertrags für eine Vorbehandlung einzusetzen. Das sind **max. 1.4 kWh/m³** für das Substrat Klärschlamm und **1.6 kWh/m³** für Rinderrohgülle. Dem Bereich des sinnvollen Energieeinsatzes für die physikalische Vorbehandlung sind somit enge Grenzen vorgegeben.

Abschätzung des Energiebedarfs für die chemisch physikalische Vorbehandlung

Zur Veranschaulichung wurde die Energieaufnahme der verwendeten Geräte zur chemisch-physikalische Vorbehandlung gemessen und in Relation zum möglichen Nutzen gesetzt, siehe **Tabelle 7**. Somit können grobe Anwendungsempfehlungen für einen sinnvollen Energieeinsatz der chemisch-physikalischen Vorbehandlung kalkuliert werden. Wir möchten betonen, dass es sich hierbei mit Ausnahme des Ultraschall-Generators um Laborgeräte handelt. In grosstechnischen Anlagen kann das Verhältnis Input zu Output wesentlich günstiger liegen, insbesondere bei der mechanischen Zerkleinerung.

Tabelle 7: Abschätzung des Energieinputs für die physikalisch-mechanische Vorbehandlung und die daraus abgeleitete Anwendungsdauer für eine energetisch sinnvolle Vorbehandlung (Laborversuche).

Laborgerät	Anwendungsdauer	Berechneter Energieinput	Stromverbrauch an der Steckdose	Sinnvolle Einsatzzeit des Geräts*
	sec	kWh / m ³	kWh / m ³	sec
Mikrowelle	30	10.4	16.3	1
Schärfmixer	30	3.5	7.5	6
Ultraschall	30	11.3	15.0	3
Ozonierung	60		0.8	128

Der Energieinput wurde aufgrund der Temperaturerhöhung in einem Volumen von 0.5 L Wasser berechnet. Die Werte stellen Mittelwerte aus mehreren Messungen dar. Sinnvolle Einsatzzeit bedeutet, dass maximal 1/3 des energetischen Mehrertrags in Form von Methan in die chemisch-physikalische Vorbehandlung investiert wird. *Gilt für das Substrat Klärschlamm und Rinder-Dünngülle.

6. Diskussion

Diskussion Enzymprodukte

Die in dieser Studie untersuchten Enzyme und Enzymmischungen zeigten in **Kurzzeitexperimenten hohe Aktivitäten**, die jedoch rasch nachliessen. Beim Substrat Gülle war die Aktivität nach 30 min gehemmt, bei Grüngut nach maximal 4 Stunden. Diese Hemmeffekte zeigen das generelle Problem der Enzymbehandlung auf, was auch von anderen Wissenschaftlern erkannt, aber jedoch noch nicht

gelöst werden konnte (Levine et al., 2010). Die rasche Inaktivierung der Enzyme spiegelt sich auch in der Gasausbeute wieder. Bei der Güllevergärung waren die Enzymprodukte in Bezug auf den Gasertrag praktisch unwirksam, bei Klärschlamm wirkten Enzymprodukte erst nach vorhergehender Pasteurisierung, was darauf hindeutet, dass zugegebenen Enzyme von den Mikroorganismen als „Nahrung“ aufgenommen und verstoffwechselt wurden, oder durch Proteasen anderer Organismen zerstört wurden. Auch Lignin, welches in Substraten vorhanden ist, bzw. beim Abbau von Lignocellulose freigesetzt wird, kann hydrolytische Enzyme hemmen (Berlin, 2006).

Die grösste Wirkung der Enzyme in Bezug auf den Biogasertrag konnte bei der thermophilen Vergärung von Grüngut-Silage gezeigt werden. Es wurde eine **Methanmehrertrag von bis zu +13 %** erzielt. Möglicherweise kommt das Substrat Grüngut den typischen NAWARO Substraten sehr nahe, für welche die meisten Enzyme entwickelt werden. Bei den zur Verfügung stehenden Enzymen und Hilfsstoffen besteht das generelle Problem, dass sie nicht speziell für die in der Schweiz wichtigen Reststoff-Substrate entwickelt und optimiert wurden, sondern für den globalen weitaus umfangreicheren NAWARO Markt.

Eine beschleunigte Kinetik der Methanproduktion konnte bei den untersuchten Substraten und Enzymprodukten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Somit kann die hydraulische Verweilzeit nicht verkürzt, bzw. die Raumbelastung erhöht werden.

Ob der Enzyemeinsatz ökonomisch rentabel ist, kann nicht generell beantwortet werden. Das liegt zum einen daran, dass die Preisgestaltung intransparent ist. Es gibt zunehmend Kostenmodelle, bei denen ein vereinbarter Teil des Strom-Mehrertrags dem Enzymlieferanten vergütet wird. Andererseits ist ein Mehrertrag auf einer Grossanlage aufgrund der natürlichen Schwankungen schwerlich eindeutig nachzuweisen. Bei der Vergärung von **Hofdünger und Klärschlamm** ist nach den vorliegenden Daten kein nennenswerter Gasmehrertrag zu erwarten und daher ist ein Enzyemeinsatz fragwürdig, solange die positive Wirkung nicht eindeutig und unabhängig bestätigt werden kann.

Mögliche positiven Nebeneffekte von Enzymen und Zusätzen, wie Verringerung der Viskosität des Reaktorinhalts oder ein stabilerer Betrieb der Anlage sind möglich, aber waren nicht Bestandteil der vorliegenden Untersuchungen.

6.1. Substrat Rindergülle

In unserer Untersuchung wurde Rindergülle aus der Praxis eingesetzt. Der TS-Gehalt lag zwischen 3.5 und 6.2 % mit einem OTS-Anteil von ca. 70-78 %. Unverdünnte Milchviehgülle weist im Vergleich dazu einen TS-Gehalt von 9 % mit einem OTS-Anteil von 78 % auf. Bei Kalkulationen in Beziehung mit der Menge in m³ oder Tonnen Frischsubstrat, ist die Verdünnung zu berücksichtigen.

Vergleich der Resultate mit aktuellen internationale Studien

Eine physikalisch-chemische Vorbehandlung von Rinderdünggülle (unbehandelt ca. 260 l CH₄/kg OTS) mit Mikrowelle (ca. 260 l CH₄/kg OTS), Ultraschall (ca. 255 l CH₄/kg OTS) oder Ozon (ca. 275 l CH₄/kg OTS) erbrachte keine Steigerung des Methanertrags. Dies zeigen auch Daten von Jin et al. (2009), die den Einfluss einer Mikrowellenbehandlung zur Steigerung des Abbauprozesses bei Milchviehgülle mit rund 14 % TS untersuchten. Mikrowellenbehandlung allein brachte keine Verbesserung der Vergärung. Erst die Vorbehandlung mittels Mikrowelle kombiniert mit einer Chemikalienzugabe führte mit NaOH zu einer Methanproduktion von etwa 450 l (ca. 520 l/kg OTS) und mit HCl zu rund 400 l (ca. 460 l/kg OTS) gegenüber unbehandelter Rohgülle mit etwa 300 l/kg TS (ca. 340 l/kg OTS). Die Ergebnisse von Jin (2009) stehen im Einklang mit unseren Beobachtungen.

Bei Rindergülle erzielten Enzyme eine deutliche Zunahme an freigesetzten Zuckern, aufgrund ihrer nur kurzfristigen Wirkung aber keine signifikante Steigerung des Methanertrags. In einer Untersuchung von Vintiloiu (2009) zur Behandlung von Maisstroh mit Enzymzusätzen wurden die höchsten Zuckergehalte bei pH 4.5 und 55 °C erzielt, was einer Steigerung von bis 40 % entspricht. Die Autoren empfehlen, die Vorbehandlung mittels Hitze und Zugabe von Säure bzw. Lauge zu erweitern um die Wirkung der Enzyme noch weiter zu steigern (Vintiloiu A., 2009).

Brulé et al. (2011) konnten anhand von Messungen an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage zeigen, dass mit einer Zugabe von aus Pilzen extrahierten Enzympräparaten weder eine signifikante Ertragssteigerung noch eine schnellere Methanbildung erreicht wurden. Die Autoren führen u.a. die prozessbiologischen Bedingungen, die Raumbelastung lag bei 6.5 kg OTS/m³ * d, oder auch den pH-Wert (7.8) sowie die hohen Ligningehalte als mögliche Gründe auf.

Wen et al. (2004) behandelten Kuhmist (14.6 % TS) mit Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen (1 – 5 %) und Temperaturen (100 – 130°C) sowie anschliessendem Einsatz von zwei verschiedenen Enzympräparaten (Celluclast, Novozyme). Sie fanden heraus, dass im Kuhmist etwa 50 % der TS als Lignocellulose (Hemicellulose, Cellulose, Lignin) vorliegen und die Vorbehandlung mit 3 %iger H₂SO₄ bei 110°C während 1 h zur vollständigen Auflösung der Hemicellulose führt. Insgesamt konnte mit optimierter Hydrolyse der Glucoseertrag bis 11.32 g/100 g Gülle erhöht werden, was rund 40 % Anteil der Cellulose entspricht.

Mühlhausen (2009) berichtet, dass in der Praxis oft Kalk, Zeolithe, Mikronährstoffe, Algenpräparate oder Enzyme in Biogasanlagen Verwendung finden. Laut einer Studie (D. Telschow, Energieplus Service GmbH) an 30 landwirtschaftlichen Anlagen sei die Biogasausbeute durch eine Kombination verschiedener Vorbehandlungsmassnahmen zwischen 3 und 35 % (Ø 18 %) erhöht worden. In unseren Versuchen erwies sich die Rindergülle gegenüber Enzymen, Mikroorganismen oder Zusätzen sehr resistent. Die Biogasmehr- bzw. Mindererträge lagen bei + 3 bis – 2 %.

Die besten Resultate aus der Vorbehandlung von Rindergülle wurden mit der thermischen Behandlung bei 121 °C mit einer Steigerung um +47 % entsprechend 171 NL Biogas pro kg OTS erzielt. Die alkalische Hydrolyse und thermische Behandlung bei 121°C erbrachte eine Steigerung um + 39 %. Die Behandlung bei 70°C hingegen führte zu einem Minderertrag von - 7.6 %. Carriere et al. (2009) behandelten Schweinegülle thermisch und chemisch/thermisch. Die thermische Behandlung erbrachte Steigerungen der Biogasausbeute von über 100 % bereits im Bereich von 70 – 90 °C. Eine saure oder alkalische Hydrolyse brachte dagegen teilweise Mindererträge. Möglicherweise sind die divergierenden Ergebnisse auf die unterschiedliche Gülle zurückzuführen.

6.2. Substratgruppe Grüngut / Silage

Silagen von Grüngut zeigen ein nutzbares Optimierungspotential. Enzymzusätze zeigten unter Laborbedingungen eine anfangs hohe Rate in der Freisetzung von Zuckern aus Cellulose-haltiger Biomasse, welche einige Stunden anhält. Das ist fast eine Grössenordnung mehr, als bei anderen Substratgruppen. In der anschliessenden thermophilen Vergärung, die gewählt wurde weil Grüngut in der Schweiz meist thermophil vergärt wird, zeigte sich bei den meisten Enzymzusätzen eine moderate aber eindeutige Erhöhung des Biogasertrags um bis zu 13 %. Silagen, die oft als Wintersubstrat für Vergärungsanlagen eingesetzt werden sind jedoch sehr heterogen in ihrer Zusammensetzung und Ergebnisse können deswegen nicht pauschal verallgemeinert werden. Die Silierung an sich kann ebenfalls als ein mikrobiologischer Vorbehandlungs-Prozess angesehen werden, bei dem Mikroorganismen Cellulose-haltige Substanzen vorverdauen und somit für die Vergärung zu Biogas einen Vorteil darstellen. Systematische Untersuchungen zur Vorbehandlung durch Silierung wurden in dieser Studie jedoch nicht durchgeführt.

In einer Untersuchung zur Behandlung von Maisstroh mit Enzymzusätzen (Cellulase, Cellobiase, Xylanase, β-Glucosidase, Arabinase, Hemicellulase) wurde das Stroh vorgängig gemörsert (Faserlänge < 3 mm). Die Zugabemengen der Enzyme lagen bei 3 % bezogen auf die OTS. Zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur (20 bis 60°C) und des pH (3.5 bis 8) analysiert. Maisstroh ohne Enzyme weist einen Gehalt an löslichen Zuckern von 22 – 23 % der OTS auf. Die besten Enzymgehalte mit 33 % wurden bei pH 4.5 und 55°C erzielt, was einer Steigerung von bis 40 % entspricht. Die Autoren empfehlen, die Vorbehandlung mittels Hitze und Zugabe von Säure bzw. Lauge zu erweitern, um die Wirkung der Enzyme noch weiter zu steigern (Vintiloiu A., 2009).

Anmerkung: Eine Enzymzugabe von 3 % der OTS ist ein sehr hoher Wert und ist sehr wahrscheinlich nicht ökonomisch vertretbar.

6.3. Substratgruppe Klärschlamm

Viele umfangreiche Forschungsarbeiten untersuchen Vorbehandlungs-Technologien, um die Vergärung von Klärschlamm zu verbessern und dabei wirtschaftlicher zu arbeiten. Die Ultraschall-Technologie ist eine vielversprechende Technik für die Klärschlamm-Desintegration, welche wenig anfällig für technische Störungen ist und mehrere Vorteile zugleich miteinander vereint. Zu erwähnen sind die Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit, eine verbesserte Qualität und Entwässerbarkeit des Klärschlammes (Khanal et al., 2007), eine Erhöhung des Methananteils im Biogas (Barber, 2005), keine Verwendung chemischer Zusätze, kürzere Aufenthaltsdauer im Vergärungsraum, und eine signifikante Schlammvolumen-Reduktion (Onyeche et al., 2002). Rechnerisch kann mit einem energetischen Einsatz von 1 kW Ultraschall-Energie bis zu 7 kW an elektrischer Energie aus der Gasmehrproduktion erzeugt werden, einschließlich der Übergangs-Verluste (Barber, 2005). Stellt man eine Reihenfolge der effizientesten Vorbehandlung-Methoden für Klärschlamm in Bezug auf Biogasproduktion auf, so ergibt sich nach Wang et al. (1999) folgendes Bild: Ultraschall-Lyse > thermische Vorbehandlung durch Autoklaven (120° C, 30 min) > thermische Vorbehandlung bei 70 °C > Einfrieren (bei -10° C, 15 h).

In der vorliegenden Studie zeigten Wärme und Kombinationen mit ausgesuchten Enzymen die besten Erfolge (**Abbildung 22**).

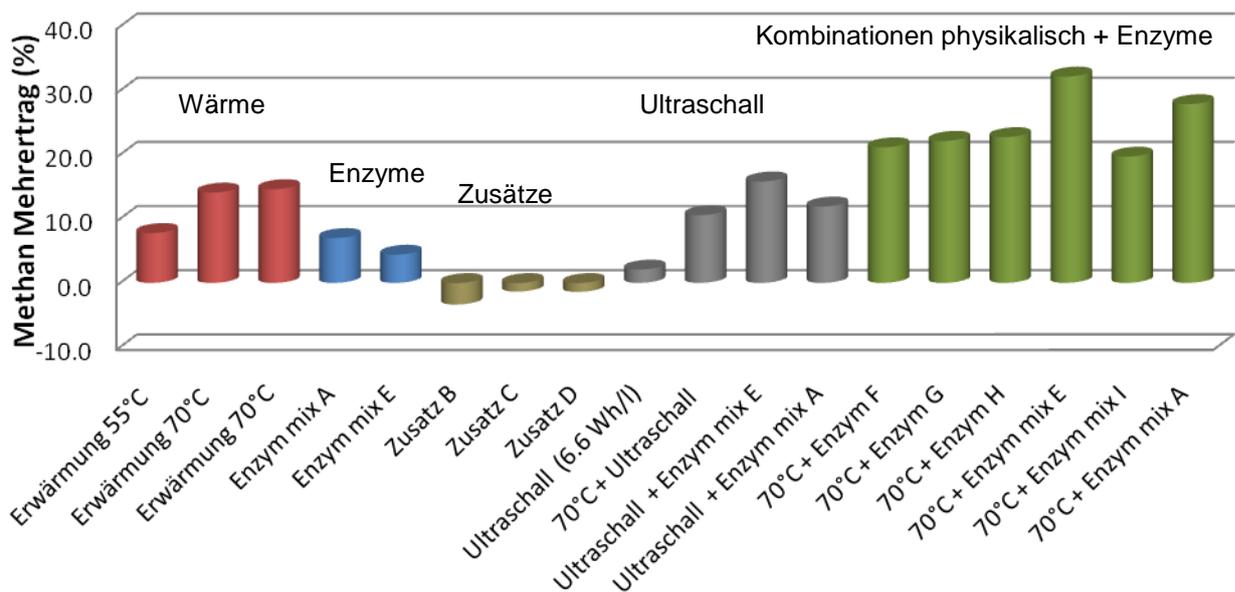


Abbildung 22: Zusammenfassung der Ergebnisse Vorbehandlung und Zusätze bei der Substratgruppe Klärschlämme. Bei Klärschlamm stellen Erwärmung und Ultraschallbehandlung geeignete Lösungen dar, um den Methanertrag zu steigern. Enzyme und Zusätze allein ergeben in den vorliegenden Untersuchungen nur geringe Vorteile, wogegen Kombinationen von Wärme mit Enzymen die besten Erfolge brachten. Ob sich diese Lösungen auch ökonomisch rentieren, kann abgeschätzt werden, siehe Kapitel 7.1.

6.4. Proteinsubstrate

Aus der Fischverarbeitung fallen Fischabfälle an, die beseitigt werden müssen. Es wird geschätzt, dass über 50 % des übriggebliebenen Materials aus dem Fischfang nicht als Lebensmittel benutzt wird. Dies entspricht nahezu 32 Millionen Tonnen Abfall weltweit (Arvanitoyannis, 2008). Laut der Verordnung über die Entsorgung von tierischen Nebenprodukten (VTNP) können Nebenprodukte von

Wassertieren an Nichtwiederkäuer oder Fischmehl an Kälber verfüttert werden. Für eine Verwertung in der Biogas- oder Kompostierungsanlage muss das Material der Kategorie 3 drucksterilisiert werden. Von dieser Pflicht ausgenommen sind tierische Nebenprodukte von Wassertieren, wenn sie während einer Stunde bei 70°C Kerntemperatur einer Hitzebehandlung unterzogen werden (Bundesrat, 2011).

Proteinsubstrate tierischer Herkunft gehören meist zu Rest- und Abfallstoffen aus der Fleischindustrie, welche unter eine der in der VTNP genannten Kategorien (1-3) fallen (Bundesrat, 2011). Nach einer Hygienisierung sind die Kategorie 2 und 3 zur Vergärung freigegeben. Deshalb wurden die vorliegenden Untersuchungen mit thermisch behandelten Proteinsubstraten durchgeführt. Auffallend war, dass bei Pasteurisierungs-Temperaturen von 70 °C sich der Gasertrag bei der Vergärung verminderte. Erst bei 130 °C wurde der Gasertrag der unbehandelten Kontrolle deutlich überboten. Dieser Effekt kann durch eine Gerinnung der Eiweiße hervorgerufen werden, wodurch die Proteine nicht mehr so gut zugänglich für den Vergärungsprozess sind (ähnlich wie beim Erhitzen von Eiern). Derselbe Hemmeffekt durch Pasteurisierung bei 70 °C wurde auch bei Rindergülle, welche einen gewissen Proteinanteil enthält, festgestellt. Erst bei Temperaturen über 120 °C ist Wärme bei diesen Substraten förderlich für die Gasausbeute der Vergärung. Es wird deshalb empfohlen bei höheren Temperaturen als bei VTNP Kat. 3 mindestens vorgeschriebenen 70 °C zu hygienisieren.

Enzymzusätze bei der Vergärung von Proteinsubstraten zeigten kein klares Bild. Während Trypsin aus dem Pankreas eine fördernde Wirkung auf den Biogasertrag hatte, konnten die pflanzlichen Proteasen Bromelain und Papain im Laborexperiment nicht überzeugen. Das ausgewählte Proteinsubstrat Fisch ist nicht repräsentativ für alle Proteinsubstrate, da diese sehr unterschiedliche Formen und Strukturen aufweisen können (z.B. Haare, Borsten, Federn).

Methanemissionen durch Ausgasung, Nutzung des Restgaspotentials

Verschiedene Studien kommen zum Schluss, dass Werte von 1 % bis max. 26 % Methanemissionen in die Atmosphäre beim gesamten Biogas-Prozess ökologisch zu vertreten sind, abhängig von der Anwendung und Verwertung des Methans (Baum et al., 2007). Die in der vorliegenden Studie ermittelten Methanmengen, die nach einer 21-tägigen Vergärung in einem Gärrestelager emittiert werden können, sollten auf keinen Fall in die Atmosphäre gelangen, sondern gefasst und verwertet werden, da sie durchschnittlich bei knapp 20 % liegen. Zu diesen potentiellen Restgasemissionen addieren sich noch weitere Methanverluste in der Gasaufbereitung sowie in der Umwandlung zu Strom. Eine spezifische Anpassung der Vergärdauer und ein gasdicht abgedecktes Gärlager / Nachgärer sind hier unbedingt gefordert. Eine Substratvorbehandlung verkürzt vermutlich die Dauer der Restgasfreisetzung. Dieser Aspekt war jedoch kein Schwerpunkt der vorliegenden Studie.

7. Schlussfolgerungen

Enzymzusätze zeigen allgemein eine vor allem anfänglich gute Aktivität, die jedoch nach relativ kurzer Zeit nachlässt und die spezifischen Gasausbeuten über die gesamte Vergärdauer nicht wesentlich ansteigen lässt. Die Ertragsverbesserung ist jedoch stark vom Substrat abhängig. **Hofdünger zeigte sich sehr resistent**, wogegen Klärschlamm und Grüngut zugänglicher für physikalische und hydrolytische Behandlungen sind.

Am besten funktionierten Kombinationen von physikalischen mit nachfolgenden enzymatischen Methoden, wie z.B. Erwärmen mit nachfolgender Zugabe von Cellulasen. Hier sind **Ertragssteigerungen von bis zu 30 %** möglich. Dies gestaltet den Vergärungsprozess jedoch technisch anspruchsvoll. Erwärmung resp. Pasteurisation ist vorteilhaft, auch um die Vorgaben der neuen VTNP für die Vergärung von Speiseresten zu entsprechen. Die Vorbehandlungstemperatur sollte für eine effiziente Vorbehandlung jedoch höher liegen als die mindestens geforderten 70 oder 100 °C (je nach Fall). Generell gilt, je höher die Temperatur, desto besser ist die Biogasausbeute. Eine **effiziente** Wärmenutzung und Rückgewinnung ist unabdingbar, wenn mit Wärme vorbehandelt wird. Die Wärme

für interne Prozesse wie die Substrat-Vorbehandlung sollte aus der Abwärme des BHKW gewonnen werden, wie es auch das Energiegesetz (EnG (2012)) Art. 13 empfiehlt. Generell sollte darüber nachgedacht werden, ob vermehrt andere Substrate als derzeit Grüngut effizient **thermophil** vergärt werden können.

Zugabe von lebenden **Mikroorganismen** erbrachten keine erkennbaren Vorteile bei den untersuchten Substraten. Wahrscheinlich können sich die Mikroorganismen im Fermenter unter den gegebenen Bedingungen nicht durchsetzen. Zusätze, welche aus Pilzkulturen gewonnen werden, können vergärungsfördernde Enzyme beinhalten, eine positive Wirkung konnte jedoch experimentell nicht eindeutig bestätigt werden.

Zusammenfassend ist die Aussage, dass **differenziert für jede Substratgruppe** eine andere Vorbehandlungsmethode angewendet und optimiert werden muss, um beste Erfolge zu erzielen. Eine generelle Methode gib es nicht, ausser den Methoden, welche einen **hohen Einsatz an Energie oder Chemie** verlangen. Diese „harten“ Methoden scheinen jedoch nicht zielführend und **nicht praxistauglich**. Kombinationen von Behandlungen ergeben die besten Ergebnisse, wie z.B. Wärme + Enzymbehandlung bei Klärschlamm und Grüngut. In Zukunft sollten Verfahren **mit getrennten Linien für Feststoffe und Flüssigkeiten** etabliert werden, welche dann getrennt vorbehandelt und angepasst vergärt werden können. Die technische Umsetzung dieser Optimierungsstrategien sollte in Zukunft konkret und substratspezifisch angegangen werden.

7.1 Energetische und ökonomische Betrachtung von Vorbehandlungsmethoden

Substrate vorzubehandeln benötigt Energie und kostet Geld für Zusatzstoffe und Infrastruktur. Der energetische und ökonomische Nutzen der Vorbehandlung hängt von mehreren Parametern ab, die in die Berechnung einfließen. Dabei soll der Nutzen den Aufwand um Faktor 3 übersteigen um rentabel zu wirtschaften (Weemaes et al., 2000).

Grössen für eine Abschätzung der Ökonomie der Vorbehandlung sind Folgende:

- 1) Biologische Umwandlungseffizienz zu Methan (η_{bio})
- 2) Energiegehalt der organischen Substanz ΔG
- 3) Gehalt an organischer Trockenmasse (OTS)
- 4) Energiegehalt von Methan (H_u)
- 5) Elektrischer Wirkungsgrad (η_{el}) eines BHKW (WKK Anlage)
- 6) Einspeisevergütung für Strom aus Biomasse nach KEV (BFE, 2011).

Parameter:

η_{bio} , variabel, typisch für eine Substratgruppe

η_s , Steigerung von η_{bio}

OTS, variabel, substratabhängig (kg/m^3)

$H_u = 10 \text{ kWh} / \text{m}^3$ Methan unter Normbedingungen

$\eta_{\text{el}} = 0.35$ (dimensionslos)

KEV = 0.403 CHF / kWh Stromspeisung

$\Delta G = 4.4 \text{ kWh} / \text{kg OTS}$

Rechenbeispiel:

1 Tonne Rindergülle mit 3 % OTS ergibt bei der konventionellen Vergärung einen Methanertrag von ca. $7.5 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$. Durch eine gezielte Vorbehandlung kann der Methanertrag um 10 % gesteigert werden. Die 0.75 m^3 Methan-Mehrertrag entsprechen 7.5 kWh Energie und werden in einem BHKW zu 2.6 kWh Strom umgewandelt, welcher bei einer kostendeckenden Einspeiseverhütung einen Ertrag von 1.05 CHF erzielt. Nimmt man den Faktor $1/3$ der für eine Vorbehandlung ökonomisch erscheint, dürfen die Aufwendungen für Vorbehandlung 0.35 CHF / Tonne nicht übersteigen.

Wie das Beispiel zeigt, fällt der ökonomisch vertretbare Aufwand der Vorbehandlung bei verdünnten Substraten relativ niedrig aus.

Nach dieser Überlegung sind die Kosten der Vorbehandlung in Abhängigkeit vom Substrat wie folgt abschätzbar:

$$\text{kg OTS} * \eta_{\text{bio}} * H_u * \eta_{\text{el}} * \text{KEV} - (0.33 * \eta_s * \text{kg OTS} * H_u * \eta_{\text{el}} * \text{KEV}) \geq 0$$

OTS, η_{bio} , η_{el} , H_u und KEF werden als konstant für ein bestimmtes Substrat angenommen.

In **Abbildung 23** sind die maximalen Aufwendungen für die Vorbehandlung (CHF) für definierte Substrate in Abhängigkeit vom erzielten Methan-Mehrertrag grafisch dargestellt. Liegt der in der Praxis ermittelte Wert über der jeweiligen Linie, so ist die Massnahme unrentabel.

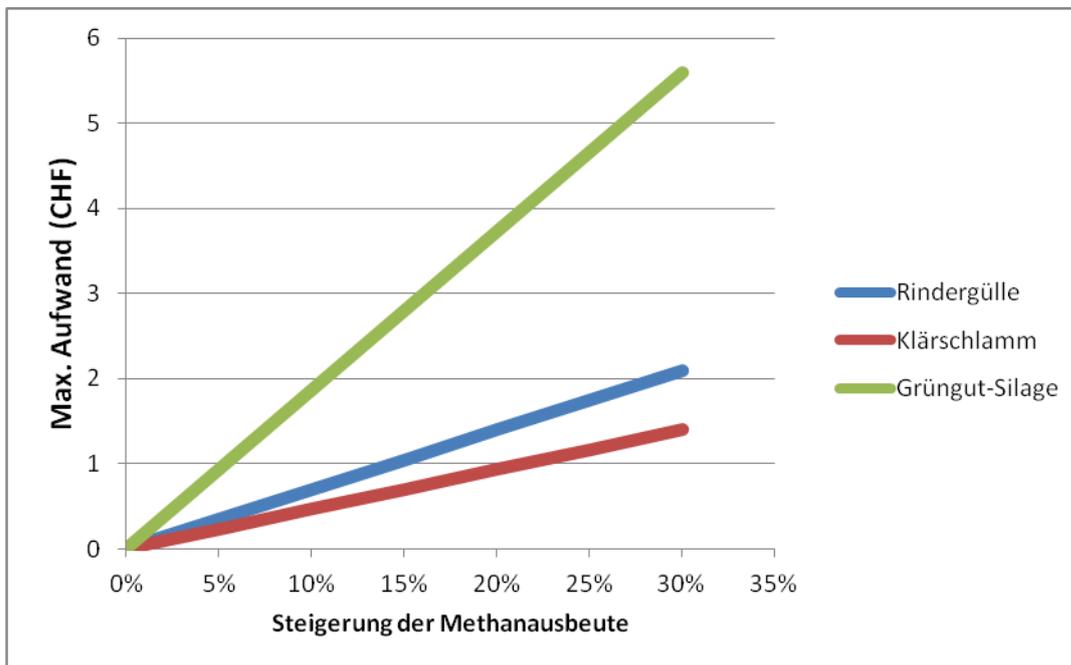


Abbildung 23: Diagramm zur Abschätzung der Aufwandskosten für die Vorbehandlung in Abhängigkeit von der erzielten Effizienzsteigerung in (%). Für den Gehalt an Organik der Substrate wurden Abschätzungen aufgrund von Erfahrungswerten gemacht: Rindergülle (6 % OTS), Klärschlamm (2 % OTS) und Grüngut-Silage (10 % OTS).

Fazit ökonomische Betrachtung:

Enzyme und Zusätze

Wie aus **Abbildung 23** ersichtlich ist, ist der finanzielle Spielraum für die Substratvorbehandlung abhängig von der Art des Substrats. Je geringer der Gehalt der organischen Trockenmasse, desto geringer ist auch der Methanertrag. Massnahmen zur Ertragssteigerung bei der Vergärung von Rinderdünggülle von z.B. 10 % sollten nicht mehr als ca. 0.35 CHF / t kosten, um rentabel zu sein.

Obwohl für die Enzymprodukte oft keine genauen Preise vorliegen, erscheint es ambitioniert, mit diesen Produkten eine Biogasanlage rentabel betreiben zu können. Die Enzymprodukte müssen sehr kostengünstig produziert werden können, um in der benötigten Menge den gewünschten Mehrertrag erzielen zu können. Es gibt bei Enzymzusätzen zwei Kategorien; Low-cost Produkte im Bereich bis ca. 10 CHF / kg, welche bei nachgewiesener Wirkung für eine Substratgruppe rentabel sein können. Hiervon befanden sich nur wenige Produkte in den untersuchten Produkten, welches diese Bedingungen näherungsweise erfüllten (z.B. die Enzymprodukte F, K, L, N und U). Bei aufgereinigten, teuren Enzymprodukten (z.B. Produkte H, X, Y und Z), die in aufwändigen biotechnologischen Prozessen gewonnen werden, ist der Einsatz für die genannten Abfallsubstrate sehr wahrscheinlich ökonomisch nicht sinnvoll.

Die Dosierung von Enzymen ist oft intransparent gestaltet, da Enzym- und Zusatzprodukte selten auf dem freien Markt angeboten werden, sondern in komplette Biogasanlagen-Betreuungsverträge integriert sind. Es gibt in der Praxis Kostenmodelle, bei denen Enzyme und Zusätze nach Strom-Mehrertrag verrechnet werden, oder es gibt eine Preis-Dosierung (z.B. CHF/Monat), was eine direkte Vergleichbarkeit des Nutzens und der ökonomischen Dosierung erschwert. In Forschungsarbeiten werden oft Enzym-Konzentrationen eingesetzt, die um mehrere Grössenordnungen höher sind (bis zu 3 % der TS), als bei Praxisanlagen.

Wärme als Vorbehandlung

Beim Einsatz von Wärme als Vorbehandlung gilt einerseits der Grundsatz, dass nicht mehr Wärme investiert werden soll, als Energie in Form von Methan-Mehrertrag gewonnen werden kann. Andererseits muss im Fall von Abwärmenutzung aus einem WKK (BHKW) etwas anders betrachtet werden, da überschüssige Wärme praktisch gratis verfügbar ist, bzw. die Wärme der Vorbehandlung zur Fermenterheizung beitragen kann. Abwärme kann und soll laut Energiegesetz (EnG(2012)) für interne Prozesse wie die Hygienisierung verwendet werden, um die Mindesteffizienz einer Anlage zu gewährleisten. Ist bei hygienerelevanten Substraten eine thermische Vorbehandlung vorgeschrieben (VTNP Kat. 2, 20 min 133 °C und Kat. 3, 1h bei 70 °C), erübrigt sich die Entscheidung ob vorbehandelt werden soll. Grundsätzlich gilt, je wärmer die Vorbehandlung, desto besser der Gasertrag. Es sollte jedoch auf jeden Fall auf eine effiziente Nutzung der Abwärme geachtet werden. Als Standard hat sich bei thermischen Hygienisierungsverfahren von Co-Substraten das 3-Tank System etabliert, bei dem über Wärmetauscher ein Grossteil der Wärme quasikontinuierlich zurückgewonnen wird. Solche Systeme bieten sich idealerweise auch für die thermische Vorbehandlung zur Effizienzsteigerung an.

8. Bewertung

Im aktuellen Stadium des Projekts ergeben die gewonnenen Daten und Erkenntnisse ein Bild, was im Bereich chemisch-physikalischer und biologisch-enzymatischer Substratvorbehandlung möglich ist und wo die Grenzen liegen. Auch die Eignung der verschiedenen Substrate für die unterschiedlichen Methoden bildet sich heraus.

Enzymzusätze zeigen allgemein eine vor allem anfänglich gute Aktivität, die jedoch schnell nachlässt und die spezifischen Gasausbeuten nicht wesentlich ansteigen lässt. Die Ertragsverbesserung ist und stark vom verwendeten Substrat abhängig ist. Gülle zeigt sich sehr resistent für jegliche Art der Vorbehandlung, wogegen Klärschlamm und Grüngut zugänglicher für physikalische und hydrolytische Behandlungen sind. Am besten wirken Kombinationen von physikalischen- mit nachfolgenden enzymatischen Methoden, z.B. Erhitzen mit nachfolgender Enzymzugabe. Dies gestaltet den Vergärungsprozess jedoch technisch anspruchsvoll.

Die chemisch-physikalischen Vorbehandlungsmethoden können in zwei Klassen eingeteilt werden: Die „milden“ Methoden, die bei den untersuchten Substratgruppen wenig bis nichts erbrachten und die „harten“ Methoden unter hohem Energie- und Chemieeinsatz. Im Sinne einer nachhaltigen Energieproduktion und unter Gesichtspunkten der praktischen Handhabbarkeit machen letztere eher wenig Sinn. Eine differenzierte Betrachtung der Ökobilanz von Vorbehandlungsmethoden (wie z.B. von eingesetzten Chemikalien) steht noch aus.

Proteinreiche Substrate fallen in der Schweiz hauptsächlich bei der Fleischverarbeitung resp. in Schlachthöfen und Verarbeitungsbetrieben von tierischen Nebenprodukten (TNP) an. Geringere Mengen stammen aus der Milchverarbeitenden Industrie, der Fischverarbeitung oder aus der Fermentationsindustrie (z.B. Hefen). Die Verwertung tierischer Nebenprodukte unterliegt der Verordnung über die Entsorgung von tierischen Nebenprodukten (VTNP, 2004), in der für die meisten Substrate eine thermische Sterilisation der Ausgangsstoffe vorgeschrieben ist. Damit wird eine sehr effektive Vorbehandlungsmethode bereits standardmässig angewandt. Optimierungsbedarf gibt es in den Bereichen Temperatur (70 °C bewirkte mitunter einen Gas-Minderertrag), der Stabilität des nachfolgenden Vergärungsprozesses und der Problematik der Ammoniumhemmung.

Übertragbarkeit der Resultate auf technische Grossanlagen

In zukünftigen Studien sollten Zusätze und Enzyme in Bioreaktoren kontinuierlich zudosiert und getestet werden, um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit technischen Grossanlagen zu erreichen. Diese Experimente dauern jedoch relativ lange und es können nur wenige ausgewählte Substanzen und Substrate getestet werden. Weitere Forschungsvorhaben sind diesbezüglich in Planung.

9. Ausblick

9.1 Thermische Verfahren

Das Potential der thermischen Vorbehandlung, bzw. Kombinationen von Wärme mit zusätzlichen Methoden ist in dieser Studie angesprochen worden. Um praxisnahe Aussagen über thermische Vorbehandlungsmethoden zu treffen, sind weitere Untersuchungen notwendig, um die spezifische Behandlungsdauer bei den jeweiligen Substraten zu optimieren. Die Einwirkzeit der Wärmebehandlung ist wahrscheinlich ein entscheidender Parameter, welcher weiter optimiert werden sollte (je länger desto besser) und in eine Nutzen-Aufwand Betrachtung mit einbezogen werden sollte. Ferner sind anspruchsvolle technische Lösungen gefragt, um die Wärme effizient zurückzugewinnen und zu übertragen (Stichwort Wärmeaustauscher für feststoffhaltige Substrate).

9.2 Neuartige Enzymtechnologien

Das Potential der enzymatischen Vorbehandlung ist noch nicht ausgeschöpft. Während in der EU und den USA intensiv an der Entwicklung von neuen Enzymen für die Biogas- und Biotreibstoffindustrie aus Nawaro-Substraten geforscht wird, gibt es kaum Entwicklungen bezüglich Schweizer Abfallsubstrate, wie z.B. Gülle oder Grüngut. Diese Substrate enthalten höhere Gehalte an schwer aufspaltbarer Lignocellulose. Entwicklungen in diese Richtung wären auch international sehr interessant, da global grosse Mengen an solchen Substraten vorhanden sind (z.B. Reisstroh).

9.3 Mehrstufige Verfahren mit biologischer Hydrolyse

Der limitierende Faktor in der Vergärung ist meist die Hydrolyse. Die in dieser Studie untersuchten Hydrolyse-steigernden Verfahren und Produkte sind oft entweder energieintensiv, teuer, chemisch aggressiv oder nutzlos. Die Förderung der spontan einsetzenden biologischen Hydrolyse bei niedrigen pH-Werten sollte eingehend untersucht werden. Eine technische Umsetzung des Konzepts fordert ein mehrstufiges Verfahren (Vorbehandlungsreaktor – Vergärungsreaktor – Nachgärer). Ob der Aufwand dem ökonomischen Nutzen gerecht wird, soll in einer separaten Studie erörtert werden.

9.4 Ökobilanzen der Vorbehandlung

Nicht nur der Energieeinsatz der Substrat-Vorbehandlung ist ein Parameter für die Nachhaltigkeit der Biogastechnologie, sondern die gesamte Umweltbelastung eines Zusatzstoffs oder Vorbehandlungsverfahrens, welche nur mit professionellen Ökobilanzen erfasst werden kann. Es wird oft vernachlässigt, welche Umweltbelastung eingesetzte Chemikalien oder gar Enzyme verursachen. Diese Betrachtung steckt noch in der Anfangsphase (Carballa, Duran, and Hospido, 2011a; Carballa, Duran, and Hospido, 2011b) und sollte auf alle bestehenden und zukünftigen Verfahren angewandt werden.

9.5 Substrat-Separierungsverfahren

Mit den gewonnenen Erkenntnissen aus der Vergärung verschiedener Fraktionen der Rindergülle in Kombination mit geeigneten Vorbehandlungs-Methoden ergeben sich Vorschläge für eine separate Verarbeitung der Teilströme. Flüssigfraktionen können in speziellen Membranreaktoren vergoren werden, welche eine signifikant höhere Methanausbeute liefern als die konventionelle Vergärung in Rührkesseln. Aus den experimentellen Daten wurden modellhaft die Stoffströme und Energieflüsse einer solchen fraktionierten Vergärung errechnet, siehe **Abbildung 24**.

Rohgülle wird mechanisch in Flüssig- und Festfraktion separiert (z.B. mittels Siebpressschnecke). Es ist vorteilhaft, einen möglichst grossen Anteil der organischen Substanz in die Flüssigphase zu bringen. Den Rest stellen die Feststoffe dar, mit einer Trockenmasse von ca. 20 %. Die Feststoffe werden mechanisch zerkleinert und anschliessend separat vergoren (Feststoffvergärung), wodurch die Methanausbeute um etwa 40 % ansteigt. Die Flüssigfraktion wird in einem Membranbioreaktor mit einer Effizienz von ca. 67 % zu Methan umgewandelt. Es resultiert daraus eine theoretische Effizienzsteigerung des Gesamtprozesses um bis zu 88 % im Vergleich zur herkömmlichen Vergärung von Gülle, siehe **Abbildung 24**. Die experimentellen Daten, die für die Berechnung der Stoff- und Energieflüsse herangezogen wurden, sind in **Tabelle 8** aufgelistet.

Tabelle 8: Gaserträge und Umwandlungseffizienz der Güllefraktionen

Substrat	Methode	OTS (%)	Biogasertrag (NL / kg OTS)	Umwandlungseffizienz in (%)
Rohgülle ¹⁾	unbehandelt	3.7	290	35.2
Dünngülle ²⁾	Membranreaktor	2.2	617	67.2
Feststoffe ¹⁾	homogenisiert	20.0	331	44.5

¹⁾ Daten aus GB21 Batchversuchen, ²⁾ Daten von Projekt Membran-Versuchsreaktor MBR-II (Meier and Hersener, 2010).

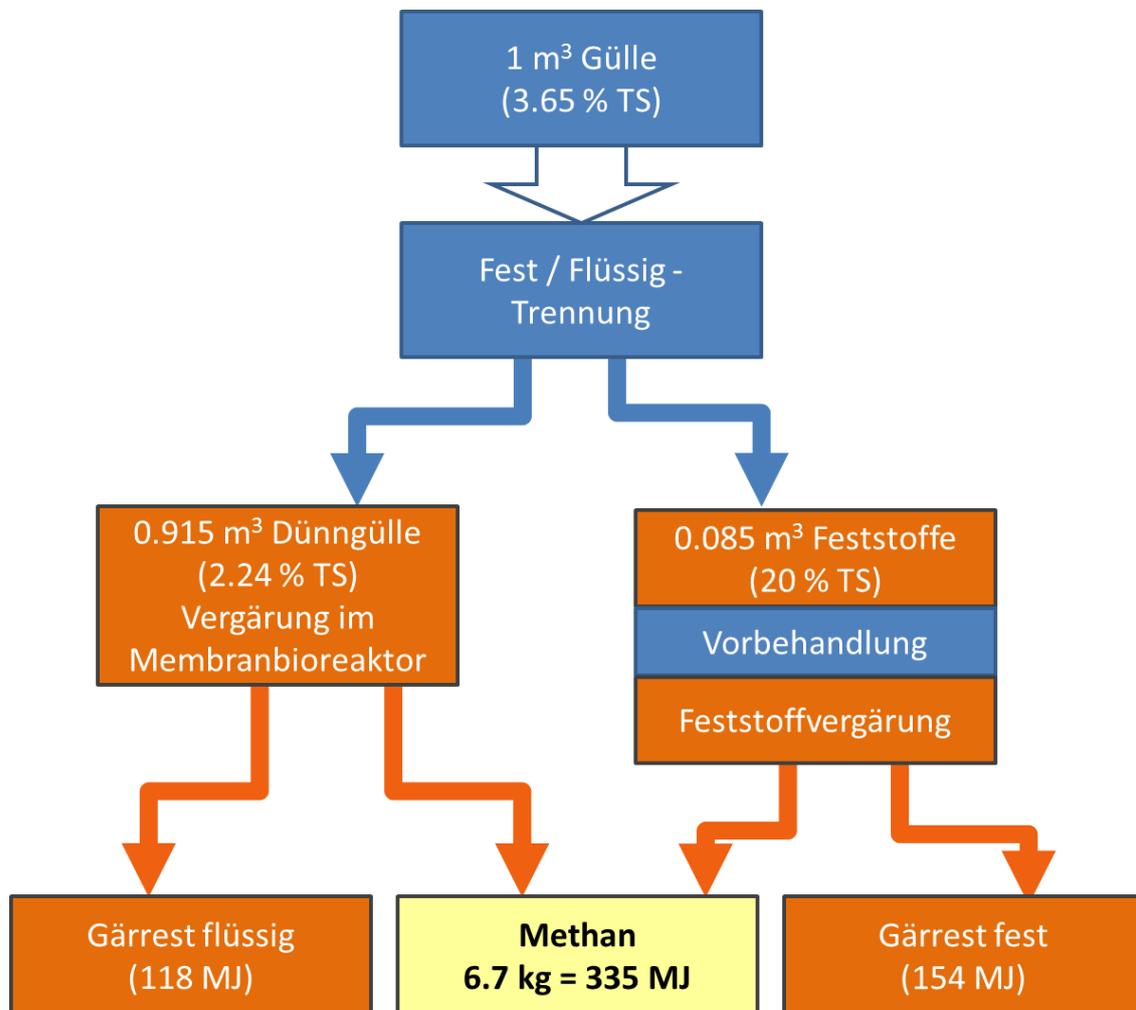


Abbildung 24: Hypothetisches Schema eines Trennverfahrens zur Optimierung der Vergärung von feststoffhaltigen Substraten. Da die Fraktionen biochemisch und von der Handhabung verschieden sind, bietet sich eine Separierung mit anschließender, auf die Substratfraktionen abgestimmte Vorbehandlung und Vergärung an.

10. Zusammenarbeit

National

Es erfolgte eine Absichtserklärung mit dem Betreiber der grosstechnischen Vergärungsanlage Wiedag AG in Oetwil am See zur Durchführung von Experimenten zur Vorbehandlung und Zusatz von Enzymprodukten. Eine konkrete Umsetzung der Vorhaben konnte wegen den technischen Gegebenheiten noch nicht angegangen werden. Es wären dazu Umbauten an der Anlage notwendig. Es besteht ein reger Informations-Austausch mit diversen Lieferanten und Herstellern von Enzymprodukten und Hilfsstoffen zur Optimierung von Biogasanlagen, sowie mit Wissenschaftlern und Fachleuten aus der Privatwirtschaft.

International

Es erfolgte ein reger Informationsaustausch mit Forschungseinrichtungen aus dem Ausland: (1) Mit der Universität für Bodenkultur Wien (BOKU) wurde ein Austausch in der Lehre vereinbart und gemeinsame Forschungsvorhaben im Bereich Optimierung des Biogasprozesses sind beabsichtigt.

(2) Mit der Universität Palermo (IT) ist ein Forschungsprojekt zur Entwicklung mikrobiologischer Methoden zur Optimierung der Vergärung in Vorbereitung.

(3) Ergebnisse aus dem Bereich physikalische Vorbehandlung durch Ultraschall konnten bereits erfolgreich in ein Forschungs- und Entwicklungsprojekt integriert werden. Zusammen mit den Firmen *Ultrawaves* (D) und *Centroprojeto do Brasil* (Br) wird ein Verfahren entwickelt, um Klärschlamm einer geplanten Papierfabrik in Brasilien für einen besseren Abbau vorzubehandeln.

(4) Ein neuartiges Verfahren, die „Elektrokinetische Desintegration“ von Biogassubstraten und Klärschlämmen wird im Rahmen eines Forschungsprojekts und von studentischen Arbeiten zusammen mit der Firma Innovum, Hoechst (A) untersucht.

(5) Im Rahmen eines DEZA Projekts zur Forschungszusammenarbeit mit Entwicklungs- und Schwellenländern wird die ZHAW Fachstelle Umweltbiotechnologie in Zusammenarbeit mit lokalen Wissenschaftlern die Vergärung von Grüngut, Proteinsubstraten und Hofdünger in Indonesien untersuchen. Ziel ist eine nachhaltige dezentrale Stromgewinnung aus Biomasse in ländlichen Regionen.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich ausdrücklich bei allen Lieferanten und Herstellern von Produkten, welche für das Gelingen dieser Studie beigetragen haben, sowie den Anlagenbetreibern Kompogas Oetwil am See, Kompogas Samstagern und der ARA Wädenswil für Ihre freundliche Zusammenarbeit.

Referenzen

- [1] Arvanitoyannis, I. S., Kassaveti, A. (2008). Fish industry waste: treatments, environmental impacts, current and potential uses. *International Journal of Food Science and Technology*, 43, 726-745.
- [2] Baier, U., and Baum, S. (2012). Biogene Güterflüsse in der Schweiz, Update 2009. Herausgeber: Bundesamt für Umwelt, (BAFU), Bern.
- [3] Barber, W. P. (2005). The effects of ultrasound on sludge digestion. *J. Chart. Inst. Water Environ. Manage.* 19, 2-7.
- [4] Bauer, C., Lebuhn, M., Gronauer, A. (2009). Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Schriftenreihe ISSN 1611-4159*. 12/2009.
- [5] Baum, S., Baier, U., Biollaz, S., Judex, J., and Schneebeli, J. (2007). Methanverluste bei der Biogas-Aufbereitung. *gwa*, 9:689–696.
- [6] Berlin, A. B., M.; Gilkes, N.; Kadla, J.; Maximenko, V.; Kubo, S.; Saddler, J. (2006). Inhibition of cellulase, xylanase and β -glucosidase activities by softwood lignin preparations. *Journal of Biotechnology* 125, pp. 198-209.
- [7] BFE (2004). Potentiale zur energetischen Nutzung von Biomasse in der Schweiz. Autoren: Bernhard Oetli (Projektleitung), Martina Blum, Martin Peter, Othmar Schwank, INFRAS, Denis Bedniaguine, Arnaud Dauriat, Edgard Gnansounou, Institut LASEN/EPFL, Joël Chételat, Francois Golay, Institut LASIG/EPFL, Jean-Louis Hersener, Ingenieurbüro HERSENER, Urs Meier, MERITEC GmbH, Konrad Schleiss, Umwelt- und Kompostberatung. *Bericht im Auftrag des Bundesamt für Energie BFE, 3003 Bern*.
- [8] BFE (2011). Richtlinie kostendeckende Einspeisevergütung (KEV), Art. 7a EnG, Biomasse Anhang 1.5 EnV, Version 1.4 vom 1. Oktober 2011. *Bundesamt für Energie BFE*.
- [9] BLW (2009). Agrarbericht 2009 des Bundesamtes für Landwirtschaft, Herausgeber: Bundesamt für Landwirtschaft (BLW).
- [10] Brulé M., V. J., Lemmer A., Oechsner H. und Jungbluth T. (2011). Einfluss einer Enzymzugabe auf die Methanerträge von Gärsubstraten einer Praxis-Biogasanlage. *Landtechnik* 1, 50 – 52.
- [11] Bundesrat (2011). Verordnung über die Entsorgung von tierischen Nebenprodukten (VTNP) vom 25. Mai 2011 (Stand am 1. Juli 2011).
- [12] Carballa, M., Duran, C., and Hospido, A. (2011a). Environmental comparison of different solids pre-treatments prior to anaerobic digestion using life cycle assessment. *Abstracts of the ADSW&EC Conference, Vienna, Austria, August 28th – September 1st*.
- [13] Carballa, M., Duran, C., and Hospido, A. (2011b). Should We Pretreat Solid Waste Prior to Anaerobic Digestion? An Assessment of Its Environmental Cost. *Environ. Sci. Technol.* 45: 10306–10314.
- [14] Carrère, H., Sialve, B., and Bernet, N. (2009). Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments. *Bioresource Technology* 100(15), 3690-3694.
- [15] Climent, M., Ferrer, I., Baeza, M. d. M., Artola, A., Vázquez, F., and Font, X. (2007). Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions. *Chemical Engineering Journal* 133(1-3), 335-342.
- [16] Dünnebeil, A. (2005). Verfahren und Vorrichtung zum Zellaufschluss in Schlämmen. In "Deutsches Patent und Markenamt", Vol. Pat. No. DE10347476A1, Germany.
- [17] EEG (2011). Entwurf eines Gesetzes zur Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien (EEG). *Gesetzentwurf der Bundesregierung (D)*.
- [18] Elliott, A., and Mahmood, T. (2007). Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Research* 41(19), 4273-4286.
- [19] EnG (2012). Energiegesetz (EnG) Fassung vom 26. Juni 1998 (Stand am 1. Juli 2012), Der Schweizerische Bundesrat.
- [20] FNR (2009). Biogas – an introduction. *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Hofplatz 1, 18276 Gülzow · Germany*.
- [21] Gronauer, A., and Lehner, A. (2009). Optimierung der Verfahrenstechnik landwirtschaftlicher Biogasanlagen - Abschlussbericht. *Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Ludwigstr. 2, 86179 München*.

- [22] Hendriks, A. T. W. M., and Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* **100**(1), 10-18.
- [23] Hersener, J.-L., and Meier, U. (1999). Energetisch nutzbares Biomassepotential in der Schweiz sowie Stand der Nutzung in ausgewählten EU-Staaten und den USA, im Auftrag des Bundesamtes für Energie (BFE), 1999.
- [24] Jin Y., H. Z., Wen Z. (2009). Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research* **43**, 3493-3502.
- [25] Kaiser, F., Metzner, T., Effenberger, M., Gronauer, A. (2007). Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, LfL-Information, Freising-Weihenstephan*.
- [26] Karl, H., Rehbein, H., Manthey-Karl, M., Meyer, C., Ostermeyer, U., Lehmann, I., Schubring, R., Kroeger, M., Hilge, V. (2003). Biofisch – Qualitätsvergleich zwischen konventionellen und ökologisch produzierten Forellen, Ressortforschung für den ökologischen Landbau. *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA), Kleinmachnow*.
- [27] Khanal, S. K., Grewell, D., Sung, S., and Leeuwen, J. V. (2007). Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **37**, 277–313.
- [28] Levine, S. E., Fox, J. M., Blanch, H. W., and Clark, D. S. (2010). A mechanistic model of the enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology and Bioengineering* **107**(1), 37-51.
- [29] Manser, N. (2011). Optimierung des anaeroben Stoffumsatzes durch enzymatische Vorbehandlung oder durch Ultraschall. *Bachelorarbeit ZHAW Wädenswil, Institut für Biotechnologie*.
- [30] Meier, U., and Hersener, J.-L. (2010). Der Membran-Bio-Reaktor: Ein neues Verfahren zur Steigerung der Effizienz bei der Vergärung von Gülle. *Electrosuisse Bulletin 11 / 2010*, p. 32-36.
- [31] Mühlhausen, C. (2009). Prozesshilfen für Biogasanlagen – Turbo für den Fermenter. *Neue Landwirtschaft 1*.
- [32] Nah, I. W., Kang, Y. W., Hwang, K.-Y., and Song, W.-K. (2000). Mechanical pretreatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Water Research* **34**(8), 2362-2368.
- [33] Oettli, B., Bedniaguine, D., Dauriat, A., Gnansounou, E., Chételat, J., Hersener, J.-L., Meier, U., and Schleiss, K. (2004). Potentiale zur energetischen Nutzung von Biomasse in der Schweiz, im Auftrag des Bundesamtes für Energie (BFE).
- [34] Onyeche, T. I., Schläfer, O., Bormann, H., Schröder, C., and Sievers, M. (2002). Ultrasonic cell disruption of stabilised sludge with subsequent anaerobic digestion. *Ultrasonics* **40**(1-8), 31-35.
- [35] Teghammar, A., Yngvesson, J., Lundin, M., Taherzadeh, M. J., and Horváth, I. S. (2010). Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production. *Bioresource Technology* **101**(4), 1206-1212.
- [36] Tippe, H., and Mauch, W. (1998). Maximierung des Feststoffabbaus durch Ozonbehandlung vor der anaeroben thermophilen Hydrolyse lignocellulose-haltiger Reststoffe. *Chemie Ingenieur Technik* **70**, 753-757.
- [37] Vintiloiu A., B. M., Lemmer A., Oechsner H., Jungbluth Th. (2009). Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes auf die Aktivität von Enzymen im Biogasprozess. *Landtechnik* **1**, 22-24.
- [38] VTNP (2004). Verordnung über die Entsorgung von tierischen Nebenprodukten (VTNP) vom 23. Juni 2004 (Stand am 1. Juli 2008). Der Schweizerische Bundesrat.
- [39] Wang, Q., Kuninobu, M., Kakimoto, K., Ogawa, H. I., and Kato, Y. (1999). Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by ultrasonic pretreatment. *Bioresour. Technol.* **68**, 309–313.
- [40] Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., and Verstraete, W. (2000). Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Research* **34**(8), 2330-2336.
- [41] Wellinger, A. (1991). "Biogas-Handbuch: Grundlagen, Planung, Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen; 2. Auflage." Verlag Wirz, Aarau 1991.
- [42] Wen, Z., Liao, W., and Chen, S. (2004). Hydrolysis of animal manure lignocellulosics for reducing sugar production. *Bioresource Technology* **91**(1), 31-39.

Anhang

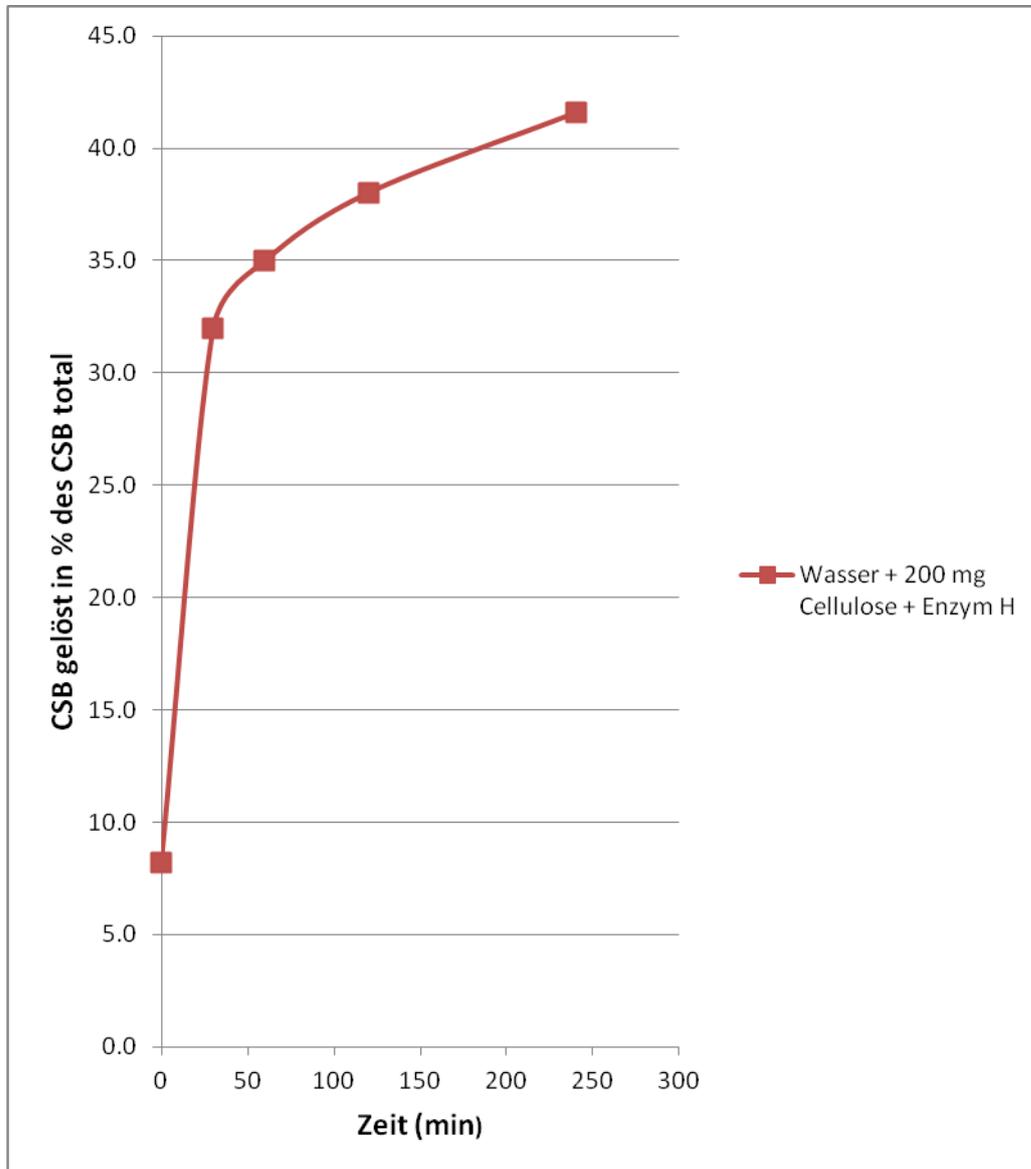


Abbildung 25: Die Enzymaktivität der Cellulase H in Wasser nimmt nach 30 – 60 min ab, jedoch geht die Aktivität nicht auf Null zurück wie im Substrat Rindergülle. Substrat für das Enzym war Cellulose.

1) Vorbehandlung von Rindergülle mit Produkt M2

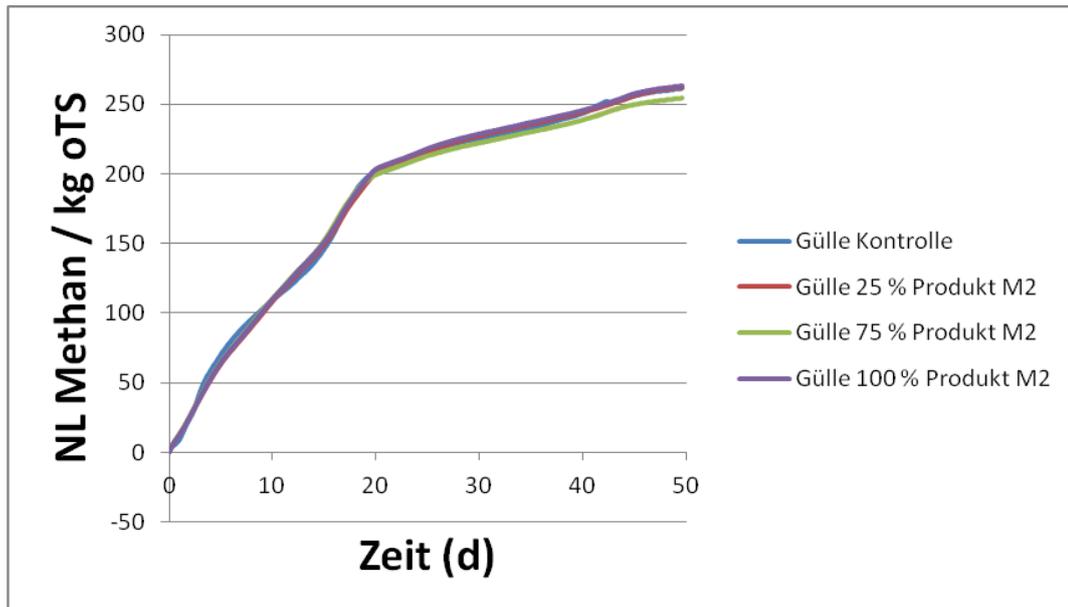


Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der der Methanbildung aus Rindergülle mit verschiedenen Konzentrationen von Produkt M2.

2) Vorbehandlung von Überschussschlamm einer kommunalen ARA mit Produkt M2

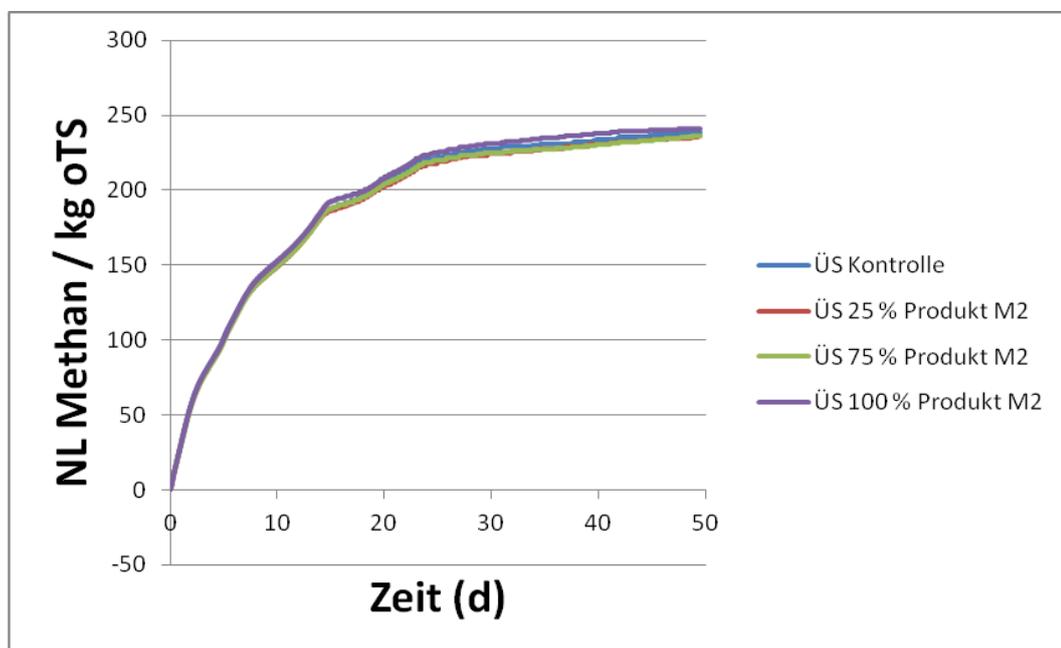


Abbildung 27: Vorbehandlung von kommunalem ARA Überschussschlamm mit Produkt M2.

3) Vorbehandlung von Grassilage einer kommunalen ARA mit Produkt M2

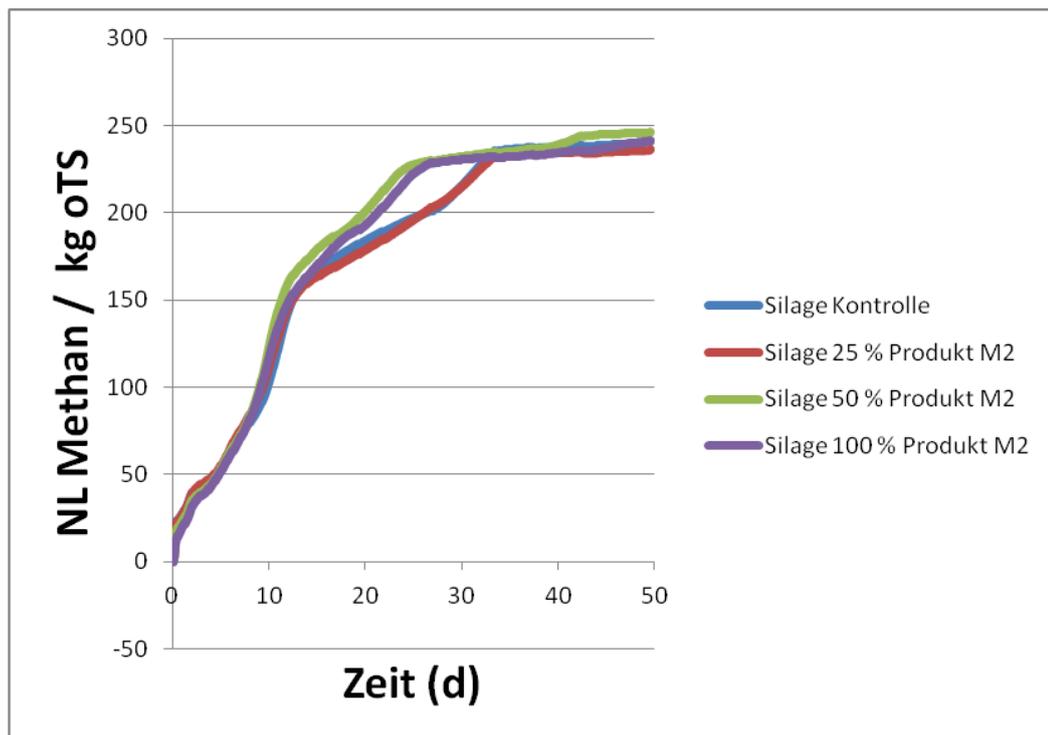


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der der Methanbildung aus Grassilage mit verschiedenen Konzentrationen von Produkt M2.

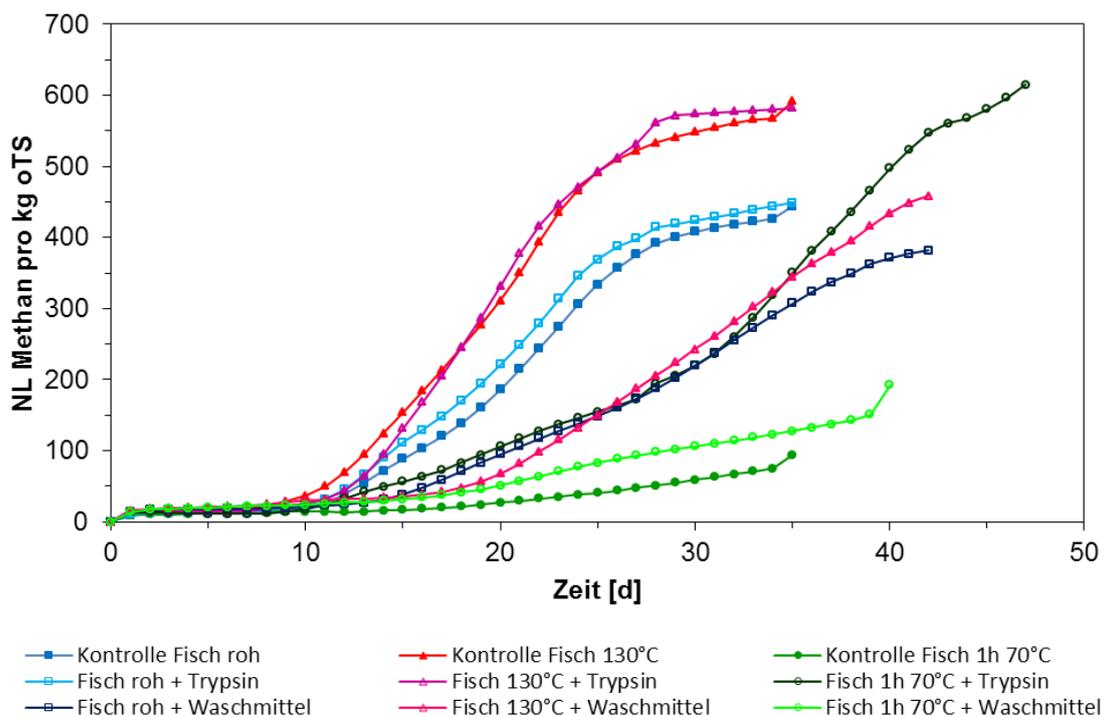


Abbildung 29: Verlauf der Methanproduktion bei der Vergärung von Fischabfällen mit thermischer Vorbehandlung in Kombination mit enzymhaltigen Zusätzen. Die thermische Vorbehandlung von 130 °C steigert die Kinetik der Gasbildung signifikant. Aus (Manser, 2011).