



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und
Kommunikation UVEK

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung

Schlussbericht Juni 2016

LEVER

Leistungssteigerung der Vergärung von Rinder-
gülle zu Biogas durch innovative Vorbehandlung
und neuartige Reaktorsysteme



Datum: Juni 2016

Ort: Bern

Auftraggeberin:

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

Auftragnehmer/in:

ARGE LEVER
c/o Ingenieurbüro HERSENER
untere Frobergstrasse 1
CH-8542 Wiesendangen
info@agrenum.ch

Autoren:

Alex Treichler, trec@zhaw.ch; Rolf Warthmann, wart@zhaw.ch; Urs Baier, burs@zhaw.ch;
Fachstelle Umweltbiotechnologie, ZHAW Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

Jean-Louis Hersener, Projektleiter, Ingenieurbüro HERSENER, hersener@agrenum.ch
Urs Meier, MERITEC GmbH, urs.meier@meritec.ch
Elmar Büeler, Methanofix GmbH, elmar@methanofix.ch
Gregor Hommes, COMET AG, Gregor.Hommes@comet.ch

Unter Mitarbeit von:

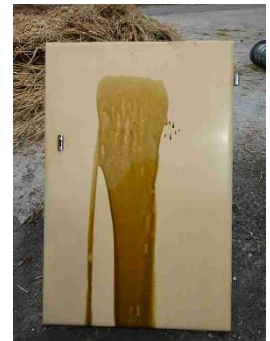
Michael Studer, BFH Berner Fachhochschule, michael.studer1@bfh.ch
Nicolas Meier, ZHAW Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

BFE-Bereichsleiterin:	Sandra Hermle
BFE-Programmleiterin:	Sandra Hermle
BFE-Vertragsnummer:	SI/501069-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern
Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Die Abbildungen zeigen links das Fließverhalten von Rohgülle, einen Separator in der Mitte und rechts das Fließverhalten von Dünngülle nach der Separierung. Die Dünngülle fließt im Gegensatz zur Rohgülle ab, ohne auf der Fläche sichtbare Grobstoffe zu hinterlassen. Rechts oben sind die separierten Feststoffe aus der Rohgülle zu sehen.



Zusammenfassung

Schweizer Rindergülle besitzt ein hohes nachhaltiges Primärenergiepotential (ca. 30 PJ), welches in Biogasanlagen aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der Feststofffraktionen nur zu ca. 35 % genutzt wird. 2014 – 2016 wurden im vorliegenden Forschungsprojekt LEVER unterschiedliche Ansätze zur Abtrennung und separaten Vorbehandlung von Rindergüllefeststoffen untersucht und bewertet. Zur Anwendung kamen thermisch-mechanische (Trocknen / Mahlen), elektro-physikalische (Elektronenstrahlung), thermochemische (Steam explosion) sowie biochemische (enzymatische Hydrolyse) und mikrobiologische Vorbehandlungsmethoden.

50 % des Primärenergiepotentials (4.6 kWh/kg TS) von Rindergülle ist in den Feststoffen fixiert. Die separate Feststoffvorbehandlung offeriert also ein massgebliches Potential, wenn sie dem Biogasfermenter schwer abbaubare Komponenten zugänglich macht. Zwei Vorbehandlungsmethoden eröffnen die Möglichkeit, dieses Potential abzuschöpfen. Die Steam explosion Methode bei 160 – 170 °C führt zu einer um 20 %, kombiniert mit einer enzymatischen Behandlung um bis zu 35 % erhöhten Methanproduktion. Die mehrwöchige essigsäure Co-Silierung von Güllefeststoffen führt zu einer Steigerung der Methanausbeute um bis zu 35 % mit Zuckerrüben. Als Grundsubstrat für die Silage ist z.B. auch Gras geeignet.

Die im Labormassstab erreichten Resultate (proof of concept) rechtfertigen eine Umsetzung im Pilotmassstab für eine realistische Erhebung der Energiebilanz und zur Bewertung zentraler und dezentraler Umsetzungen.

Résumé

En Suisse le potentiel de production durable d'énergie primaire à partir de fumier est élevé (approximativement 30 PJ par an). A cause de la difficulté d'accès à la fraction solide, seulement 35% du fumier environ, est actuellement exploité. Le projet de recherche LEVER a évalué, de 2014 à 2016, différentes stratégies de séparation de solides du fumier et de leur prétraitement. On a appliqué en particulier des méthodes de prétraitement thermomécanique (séchage et broyage), électro-physique (faisceaux d'électrons), thermochimique (explosion de vapeur), biochimique (hydrolyse enzymatique) et microbiologique.

50% du potentiel d'énergie primaire du fumier (4,6 kWh / kg sec) est contenu dans la partie solide des déchets. Les prétraitements pour la séparation des matières solides ont donc un potentiel important car ils rendent les composants de la fraction solide plus faciles à digérer en augmentant l'efficacité du processus de digestion anaérobie. Parmi les méthodes de prétraitement étudiées, deux sont prometteuses. Le substrat soumis au processus d'explosion de vapeur, réalisé dans la gamme de température de 160-170 °C, a montré une augmentation de la production de bio-méthane de 20%. Ce montant est passé à 35% lorsque le processus d'explosion de vapeur a été couplé avec le prétraitement enzymatique. Le co-ensilage de fumier pendant 6 semaines a entraîné une augmentation de la production de bio-méthane de 35 % avec betterave à sucre. L'herbe est aussi un substrat approprié pour le co-ensilage avec le fumier.

Ces résultats, qui ont apporté preuve de concept à l'échelle du laboratoire, justifient des études supplémentaires à l'échelle pilote. Ceci permettra de réaliser un bilan énergétique



dans des réalistes ainsi qu'une évaluation des concepts de déploiement, centralisé et décentralisé.

Riassunto

In Svizzera, i reflui zootecnici provenienti dal bestiame (essenzialmente bovini) hanno un grande potenziale per la produzione sostenibile di energia primaria (approssimativamente 30 PJ). Tuttavia solo il 35 % di questa quantità è sfruttata negli impianti di digestione anaerobica a causa della scarsa accessibilità alla frazione solida di tali reflui. Nel biennio 2014-2016, il progetto di ricerca LEVER ha studiato vari approcci per la separazione e il pre-trattamento dei solidi presenti nei reflui zootecnici da bestiame. Per questo scopo sono stati applicati i seguenti metodi: termo-meccanici (essiccazione/macinazione), elettro-fisici (irraggiamento con fasci di elettroni), termo-chimici (steam-explosion), biochimici (idrolisi enzimatica), trattamenti con microorganismi.

Il 50% di energia primaria potenziale dei reflui zootecnici (4.6 kWh/kg DS) è contenuto nella parte solida dei reflui. I pretrattamenti per la separazione dei solidi presentano quindi notevoli potenzialità perché rendono i componenti della frazione solida più facilmente digeribili aumentando l'efficienza del processo di digestione anaerobica. Dei metodi di pre-trattamento studiati, due hanno mostrato notevole interesse. Il substrato sottoposto al processo di steam-explosion, condotto nell'intervallo di temperatura di 160 - 170 °C, ha mostrato un incremento di produzione di biometano pari al 20 %. Tale valore è aumentato fino al 35 % quando il processo di steam-explosion è stato accoppiato con il pre-trattamento enzimatico. Il co-insilamento del letame per 6 settimane ha portato ad incremento della produzione di biometano del 35 %. Un substrato adatto per il co-insilamento con il letame è l'erba o la barbietola da zucchero.

I risultati ottenuti sviluppando il progetto in scala da laboratorio, giustificano ulteriori future indagini su scala-pilota. Ciò servirà per un realistico bilanciamento energetico, nonché l'implementazione futura, centralizzata e decentralizzata, del progetto.

Abstract

Swiss cattle manure has a high sustainable primary energy potential (approx. 30 PJ), of which only around 35 % is exploited in anaerobic digestion plants due to the low accessibility of its solid fractions. In 2014 – 2016 the research project LEVER investigated various approaches to separating and pre-treating solids from cattle manure. For this purpose, thermo-mechanical (drying / grinding), electro-physical (electron beaming), thermo-chemical (Steam Explosion), biochemical (enzymatic hydrolysis) and microbial pre-treatment methods were applied.

50 % of the primary energy potential of cattle manure (4.6 kWh/kg DS) is bound in the solid matter. Pre-treatment of separated solids therefore shows considerable potential if it enables difficult-to-degrade components of manure to be processed in a biogas fermenter. Of the pre-treatment methods tested, two showed promise. Steam Explosion at 160 – 170 °C resulted in a 20 % higher production of biomethane, which rose to as much as 35 % when combined with enzymatic treatment. Co-ensiling of manure solids for 6 weeks led up to a 35 % increase in methane as well. Grass or sugar beet is a suitable basic substrate for co-ensiling.



The results, which showed the general proof of concept at lab scale, justify further investigation at pilot scale. This would allow for realistic energy balancing as well as for assessment of centralized and decentralized implementation concepts.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	3
Résumé.....	4
Riassunto	5
Abstract	5
Abkürzungsverzeichnis	9
1. Ausgangslage.....	10
2. Ziele der Arbeit	10
3. Grundlagen / Vorgehen	11
4. Literaturrecherche	13
4.1. Biochemische Vorbehandlung	13
4.2. Thermochemische Vorbehandlung	13
4.2.1. Verfahrensprinzip.....	13
4.2.2. Anwendung für lignocellulosehaltige Biomasse	14
4.3. Chemische Hydrolyse	14
4.4. Elektronenstrahlung	15
4.4.1. Verfahrensprinzip.....	15
4.4.2. Anwendung der Elektronenstrahlung für lignocellulosehaltige Biomasse	15
4.4.3. Elektronenstrahlung von Feststoffen vergleichbarer Substrate.....	16
4.5. Silierung von Feststoffen aus Rindergülle	16
4.5.1. Verfahrensprinzip.....	16
4.5.2. Anwendungsbeispiele aus Literatur und Praxis	17
4.6. Biologische Vorbehandlung	17
4.6.1. Anaerobe Bakterien	17
4.6.2. Pilze	18
4.6.3. Insekten	18
5. Resultate und Diskussion	20
5.1. Charakterisierung verschiedener Rindergüllen.....	20
5.1.1. Spezifische Gasbildungspotentiale (gemessen & theoretisch)	22
5.1.2. Brennwert und Heizwert	23
5.1.3. Nährstoffbilanz N, P, K	23
5.1.4. Massenbilanz und TS / oTS-Frachten	24
5.1.5. Stoffliche Zusammensetzung über Futtermittelanalyse	25
5.2. Evaluation geeigneter Vorbehandlungsmethoden.....	26
5.2.1. Bewertungsmethodik	26
5.2.2. Thermisch-mechanische Vorbehandlung	27
5.2.3. Elektro-physikalische Vorbehandlung	29
5.2.4. Thermochemische Vorbehandlung.....	31
5.2.5. Biochemische Vorbehandlung.....	39
5.2.6. Biologische Vorbehandlung mit aeroben Pilzen	42
5.2.7. Biologische Vorbehandlung durch Silierung.....	45
5.3. Separierung.....	48
5.3.1. Trennwirkung	48
5.3.2. Elektrischer Energiebedarf	50
5.4. Gesamtenergiebilanz	51



5.4.1.	Berechnungsgrundlage.....	51
5.4.2.	Bilanzierung des Status Quo aus energetischer Sicht	53
5.4.3.	Betrachtung der prozentualen Optimierungsgrade in Bezug auf die Gesamtenergieausbeute	55
5.4.4.	Modellierung der Gesamtenergieausbeute der verschiedenen Betriebe	56
5.5.	Detailanalyse der organischen Zusammensetzung der untersuchten Güllen	58
5.6.	Rahmenbedingungen für verbesserte Energieausbeute	60
5.6.1.	Lagerdauer der Gülle	60
5.6.2.	Verweilzeit der anaeroben Vergärung	60
5.6.3.	Futtermittelanalytik zur Optimierung der anaeroben Vergärung	60
5.7.	Machbarkeit erhöhter Methanerträge aus Rindergülle	61
5.7.1.	Nutzen einer vorgängigen Separierung	61
5.7.2.	Methanpotential und anaerober Abbau von Lignin.....	62
5.7.3.	Machbarkeit	63
5.7.4.	Technologie	63
5.8.	Kosten– Nutzenschätzung	64
6.	Schlussfolgerungen.....	65
7.	Ausblick	68
8.	Literaturverzeichnis	70
A 1	Ausführliche Literaturrecherche	79
A 2	Ergänzungen Laborversuche	86
	Inokulum für anaerobe Vergärung	86
	Methanbildungspotential mittels Methode AMPTS	86
	Methanbildungspotential mittels Methode Druckflaschen.....	86
	Vorgehensweise zur enzymatischen Behandlung von Substraten	87
	Kompensation Methanerträge durch enzymatische Behandlung	87
	Herstellung der Silagemischungen	87
	Messmethodik	88
A 3	Ergänzungen Resultate Charakterisierung	89
	Spez. Gasbildung der Güllen und deren Fraktionen.....	89
	Gehalte TS / oTS	89
	Futtermittelanalytik: Gehalte org. Fraktionen	90
	Elementaranalytik.....	90
	Übersicht und Bewertung der durchgeführten Laborversuche	91
A 4	Ergänzungen Resultate zu den Vorbehandlungsmethoden	92
	Physikalisch- mechanische Vorbehandlung	92
	Thermo-chemische Vorbehandlung.....	92
	Biochemische Vorbehandlung	94
	Biologische Vorbehandlung mit aeroben Pilzen	96
	Biologische Vorbehandlung mit Laktobazillen (Silage)	96
A 5	Bilddokumentation.....	98



Abkürzungsverzeichnis

α	Statistisches Vertrauensintervall
AMPTS	Automatic Methane Potential Test System, Testsystem für die Bestimmung der spez. Methanbildung
BA	Bachelorarbeit
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMP	Biologisches Methanpotential, spezifische Gasbildung
CSTR	Volldurchmischer Reaktor (Continuous Stirred Tank Reactor)
d	Tag
DG	Dünngülle
ES	Elektronenstrahlung
FM	Frischmasse
FPU	Filter Paper Units, empirische Einheit für Cellulaseaktivität
GFS	Güllefeststoffe
GM	Gärmaische
GRUDAF	Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau
GVE	Grossvieheinheiten
HAc	Essigsäure
H _o	Oberer Heizwert = Brennwert [MJ/kg TS] [kWh/kg TS]
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
H _u	Unterer Heizwert [MJ/kg TS] [kWh/kg TS]
kGy	Kilo Gray = Energiedosis, 1 Gy=1 Joule pro kg
kWh	Kilowattstunde
kWh _{el}	Kilowattstunde elektrisch
M	Molare Konzentration [mol/l]
MBR	Membranbioreaktor
NIRS	Nahinfrarotspektroskopie
Nl	Normliter Gas (bei 0°C und 1013 Hektopascal)
oTS	Organische Trockensubstanz
PJ	Petajoule
RG	Rohgülle
RpM	Rotation per Minute, Drehzahl
StEx	Steam-Explosion Methode
t	Tonne
TS	Trockensubstanz



1. Ausgangslage

Hofdünger stellt nach Holz mit 43 PJ (~12 TWh) das zweitgrösste nachhaltige Biomassepotential der Schweiz dar (Oettli, et al. 2004). Die technische anaerobe Vergärung ist für diese feuchte Biomasse bestens geeignet und bietet diesbezüglich die Voraussetzungen dieses energetische Potential abzuschöpfen (Kaufmann 1980).

Rindergülle erwies sich in der BFE Studie "Massnahmen zu Optimierung der Vergärung" (Warthmann, et al. 2012) als äusserst resistentes Substrat für die Vergärung. Die elektrische Energie, die in einer herkömmlichen, mesophil betriebenen Biogasanlage (CSTR) mit Rindergülle generiert wird, liegt pro Tonne Gülle zwischen etwa 20 bis 30 kWh_{el}. Die theoretisch erreichbare elektrische Energie liegt jedoch zwischen 70 bis 100 kWh_{el}.

Eine Separierung der Rohgülle vor der Vergärung könnte eine Massnahme darstellen, um eine leichter abbaubare Fraktion Dünngülle und eine schwerer abbaubare Fraktion Feststoffe bereitzustellen. Im Projekt "Vergärung von Gülle und Cosubstrat im Membran-Bio-Reaktor" (U. Meier, et al. 2013) wurde gezeigt, dass mit Dünngülle in einem MBR eine mehr als doppelt so hohe Biogasausbeute im Vergleich zu herkömmlichen Rührkesselreaktoren erreicht werden kann.

Eine gezielte Vorbehandlung der separierten Feststoffe zur Steigerung der Biogasausbeute könnte zusätzlich den Gesamtwirkungsgrad der Vergärung von Gülle erhöhen. Die Feststoffe weisen pro Tonne einen deutlich höheren Energieinhalt als Rohgülle auf, weshalb ein überbetrieblicher Einsatz einer mit Feststoffen betriebenen Biogasanlage in Betracht kommt.

2. Ziele der Arbeit

- Mittels Literaturrecherche geeignete Vorbehandlungsmethoden evaluieren.
- Rindergülle bzw. deren separierte Fraktionen bezüglich Heizwertes, TS, oTS, stofflicher Zusammensetzung und Methanpotential charakterisieren.
- Ausgewählte Vorbehandlungsverfahren für Güllefeststoffe im Labor auf ihr Potential untersuchen und Steigerungsmöglichkeiten erarbeiten.
- Erstellen einer Massen- und Energiebilanz bezüglich des anaeroben Abbaus der beprobten Güllen.
- Empfehlung geeigneter Massnahmen, um das energetische Potential des Hofdüngeranfalls in der Schweiz verbessert auszunutzen.



3. Grundlagen / Vorgehen

Die vorgängige Separation der Gülle wurde als grundlegende Herangehensweise festgelegt. In dieser Arbeit soll auch die Zweckmässigkeit einer Separierung evaluiert werden.

Die positiven Erfahrungen im Zusammenhang mit der Dünggüllevergärung lassen den Fokus auf eine verbesserte Nutzung der Güllefeststoffe schwenken. Die Optimierung der Dünggüllevergärung wurde bereits vorgängig genauer betrachtet (U. Meier, et al. 2013). Im Rahmen dieser Studie soll nur die feste Fraktion genauer untersucht werden.

Die Abbildung 1 zeigt eine allgemeine (nicht abschliessende) Übersicht für Vorbehandlungsmassnahmen der aus Gülle separierten Feststofffraktion.

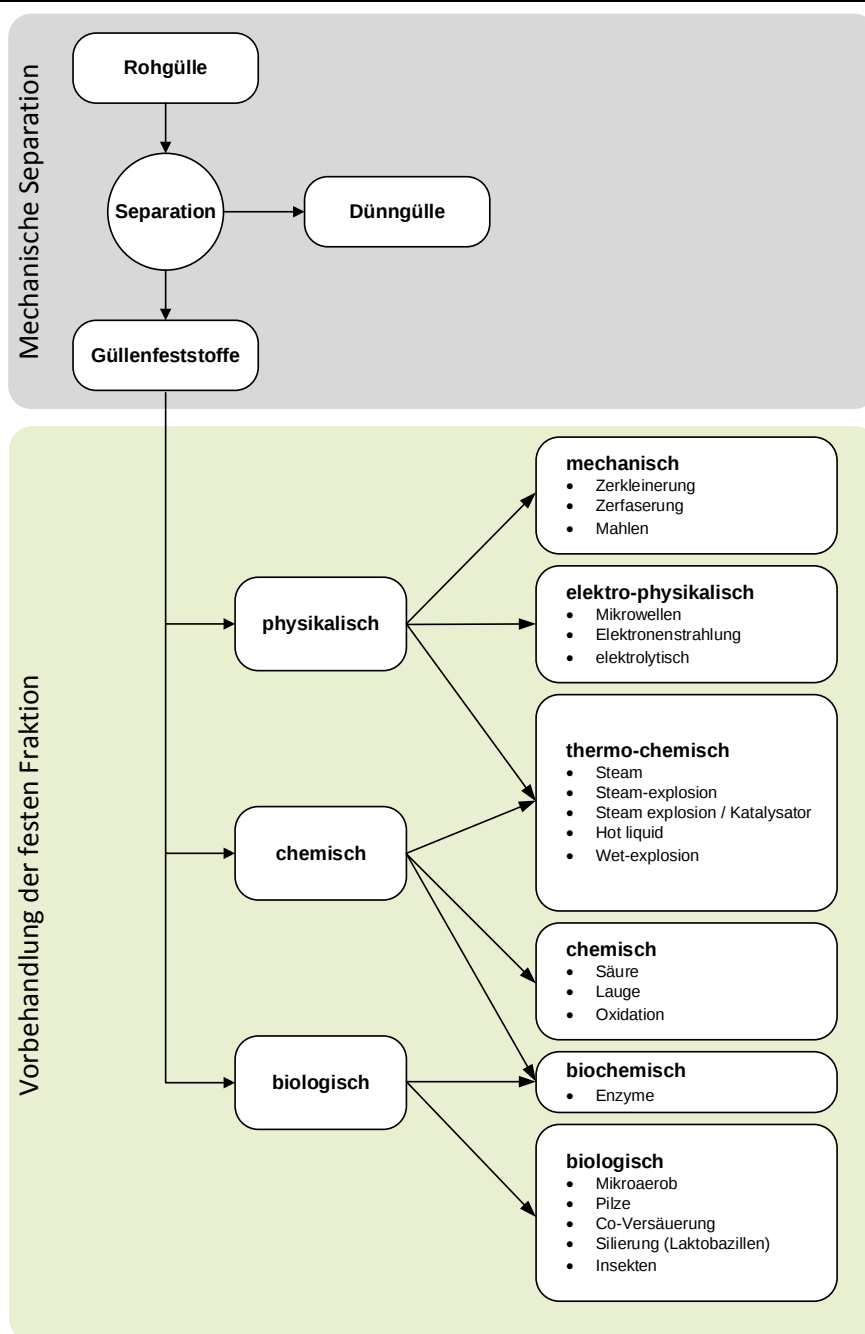


Abbildung 1: Übersichtsschema möglicher Vorbehandlungsmassnahmen für Güllefeststoffe.



Die grundsätzlichen Anforderungen an eine effektive Vorbehandlungsmethode werden nach (Mosier, et al. 2005) folgendermassen definiert:

Eine übermässige Zerkleinerung soll vermieden werden. Das schützt die Hemicellulosefraktion in der Biomasse vor Degradation zu Hemmstoffen und vermindert die Hemmstoffbildung im Allgemeinen. Es minimiert den Energieaufwand und hält die Kosten tief.

Diese Definition entstammt den Anforderungen der Bioethanolproduktion, ist aber weitgehend auf die technische anaerobe Vergärung übertragbar. Die Problematik der Hemmstoffbildung ist im Zusammenhang mit der anaeroben Vergärung zu Biogas weniger kritisch.

Unter diesen genannten Aspekten sollen mittels Literaturrecherche für Güllefeststoffe (GFS) geeignete Vorbehandlungsmethoden evaluiert und dementsprechend Laborversuche durchgeführt werden.

Im Labor wurden folgende Vorbehandlungsmethoden untersucht:

- Physikalisch-mechanisch: Zerkleinern und Trocknen von GFS
- Elektro-physikalisch: Elektronenstrahlung getrockneter und frischer GFS
- Thermo-chemisch: *Steam-Explosion* frischer GFS
- Biochemisch: Kombinierte enzymatische Behandlung von frischen und behandelten GFS
- Biologisch: Vorbehandlung durch aerobe Pilze, Silierung von GFS mit verschiedenen Cosubstraten

Parallel dazu wurden Güllen fünf verschiedener Betriebe näher untersucht und charakterisiert.

Eine Bilanzierung der Massenströme und Energiepotentiale der untersuchten Güllen schuf Klarheit über die energetischen Gegebenheiten.

Der Zusammenzug der Erkenntnisse aus Literaturrecherche, Laborversuchen und Bilanzierung ermöglicht eine Empfehlung geeigneter Massnahmen zur verbesserten Energiegewinnung aus Güllefeststoffen im Besonderen und aus Gülle im Allgemeinen.



4. Literaturrecherche

4.1. Biochemische Vorbehandlung

Schwerpunkt der Forschung & Entwicklung von hydrolytischen Enzymen im Bioenergiesektor liegt auf der Gewinnung von Bioethanol aus Cellulose und lignocellulosehaltigen landwirtschaftlichen Reststoffen, wie Stroh von Weizen, Reis und Raps, sowie Rohrzucker-Bagasse. In 2014 wurden in den USA 14.3 Milliarden Gallonen Bioethanol hergestellt, was eine Menge von 53 Milliarden Litern Erdöl ersetzte (RFA 2015). Mehrere wissenschaftliche Studien beschäftigen sich mit der positiven Wirkung von Accellerase auf die Hydrolyse-Kinetik und Zuckerausbeute von vorbehandelten Strohprodukten wie Reisstroh (Lin, et al. 2010). Physikalisch vorbehandelte Rutenhirse (*Switchgrass*) ergab nach Hydrolyse mit Accellerase 1500 hohe Ethanol ausbeuten bei Enzymdosierungen von 0.7 ml / g Polysaccharid (Pessani, et al. 2011). Holzbestandteile liessen sich mit Accellerase in hoher Ausbeute via Zucker zu Ethanol umwandeln. (K. D. Ramachandriya, et al. 2014) beschreibt 95 % der theoretischen Ethanol ausbeute von Sulfat-vorbehandeltem Splintholz der Rot-Zeder bei Verwendung von 0.5 ml Accellerase/g Polysaccharid. In Bezug auf Gülle finden sich keine Literaturdaten über die Anwendung von Accellerase, bis auf (Warthmann, et al. 2012) (Prado Garcia-Aparicio, et al. 2006), in dem keine nennenswerte Steigerung der Biogasausbeute aus Rindergülle gezeigt werden konnte. Bekannte Probleme bei der enzymatischen Behandlung sind die Produkt-hemmung durch Xylose oder Cellobiose (Zhang, Tang und Viikari 2012) und Hemmeffekte durch aromatische Verbindungen, die bei der vorgängigen physikalischen Vorbehandlung von Lignocellulose entstehen (Li, Qi und Wan 2014) (Ximenes, et al. 2010) (Prado Garcia-Aparicio, et al. 2006).

4.2. Thermochemische Vorbehandlung

4.2.1. Verfahrensprinzip

Steam-Explosion (deutsch Dampfexplosion) ist eine thermisch-chemische Methode zum Aufschluss von lignocellulosehaltiger Biomasse. Durch Dampf wird in einem Reaktor Biomasse definierten Bedingungen von Temperatur und Druck ausgesetzt, was zu einer chemisch induzierten Hydrolyse der Biopolymere führt. Die rasche Entspannung des aufgebauten Drucks durch ein Ventil bewirkt einen mechanischen Aufschluss von pflanzlichen strukturenbildenden Biopolymeren wie Cellulosefasern (Wang, et al. 2015). Freigesetzte Säuren, wie Essigsäure begünstigen die Hydrolyse der Faserstoffe.

Die Temperaturerhöhung bewirkt Änderungen in der Chemie; so laufen Reaktion gemäss der van-'t-Hoff'schen Regel schneller ab, und die Thermodynamik ändert sich in der Weise, dass endergone Reaktionen ermöglicht werden, die bei Raumtemperatur nicht ablaufen (Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Zudem erhöht sich bei zunehmender Temperatur die H_3O^+ -Ionen Konzentration des Wassers durch Autoprotolyse. Bei 170 °C liegt der pH von reinem Wasser bei 5.7, was die chemische Hydrolyse von gewissen Biopolymeren fördert (Weil, et al. 1997).

Die *Steam-Explosion* Methode ist eine Funktion aus Temperatur, Druck und Einwirkzeit. Sie wird als *Severity factor* (deutsch „Schweregrad“) beschrieben (Iroba, et al. 2014) und soll die Versuchsbedingungen, die in den verschiedenen Labors verwendet werden, vergleichbar



machen. Der *Severity factor* berechnet sich nach (Pedersen und Meyer 2010) (Vivekanand, et al. 2012) folgendermassen:

$$\text{Severity factor } S = \log_{10} \left(t * \exp \left[\frac{T-100}{14.75} \right] \right)$$

wobei S = Severity factor, t = Behandlungszeit (min); T = Temperatur (°C)

4.2.2. Anwendung für lignocellulosehaltige Biomasse

Die Anwendung der *Steam-Explosion* Methode wurde bereits an einer grossen Anzahl von organischen Reststoffen aus der Landwirtschaft beschrieben. Typische Substrate sind Reis-, Raps-, Weizen-, und Gerstenstroh z.B. (Iroba, et al. 2014) (Sharma, et al. 2015) (Theuretzbacher, Lizasoain, et al. 2015) (Vivekanand, et al. 2012). Der Focus der Forschung im Bereich *Steam-Explosion* lag bisher im Bereich Biotreibstoffe, wobei meist eine Kombination von chemisch-physikalischem Aufschluss mit enzymatischem Aufschluss zur Anwendung kommt (Lindorfer, et al. 2010). Über den Einsatz der *Steam-Explosion* Methode in der Vorbehandlung von Rindergülle-Feststoffen ist in der Literatur wenig beschrieben. Zwei Artikel beschreiben die Vorbehandlung mit Dampf von reiner Schweinegülle bzw. Mischgülle (Rind/Schwein) mit Co-Substraten. (Ferreira, et al. 2014) beschreiben die *Steam-Explosion* Methode mit dem Substrat Feststoffe der Schweinegülle, die mittels Zentrifugation gewonnen wurden. Die Ergebnisse zeigen einen eindeutigen positiven Effekt auf die Gasbildungskinetik (3.6-fache Umsatzrate) und Gasausbeute (+107 %). Ein Optimum zeichnete sich bei einem *Severity factor* von 3.54 ab, konkret einer Inkubation von 30 min bei 170 °C, ohne Zusatz von jeglichen Chemikalien.

4.3. Chemische Hydrolyse

In der Papier- und Zellstoffindustrie wird Lignocellulose seit langem mechanisch-chemisch aufgeschlossen. Nach einer groben Zerkleinerung werden Pflanzenstängel oder Holzschnitzel, die praktisch aus reiner Lignocellulose bestehen, mit einer alkalischen Lösung bei erhöhter Temperatur im so genannten „Kraft Prozess“ bzw. Sulfat-Verfahren genannt, hydrolytisch aufgeschlossen (Anonym 2013). Der so genannte *White Liquor* enthält die chemisch aktiven Substanzen Natronlauge, Natriumsulfid und Natriumcarbonat, neben inaktiven Substanzen wie Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, Natriumchlorid und Calciumcarbonat. Bei einer mehrstündigen Inkubation unter einer Temperatur von 170-176 °C und 8-10 bar Druck werden die Ligninbestandteile abgelöst und Hemicellulosen zu Zuckern hydrolysiert, wobei die zu gewinnenden Cellulosefasern weitgehend erhalten bleibt. Nachteile des Verfahrens sind neben seinem enormen Wärmeenergiebedarf der Einsatz grosser Mengen von Chemikalien und dass ausser der Cellulose keine anderen Produkte stofflich genutzt werden. Das freigesetzte Lignin wird verbrannt, um einen Teil der benötigten Wärmeenergie bereitzustellen. Die alkalische Aufarbeitung von Lignocellulose nach dem Kraft Prozess stellt aktuell keine nachhaltige Lösung für die Aufarbeitung von Lignocellulose dar (Tapas und Houtman 2004) und steht damit nicht im Fokus der Studie zur Verwertung der Rindergülle-Feststoffe.



4.4. Elektronenstrahlung

4.4.1. Verfahrensprinzip

Beschleunigte Elektronen (Elektronenstrahlung) sind negativ geladenen Elementarteilchen, die im Vakuum unter Einsatz einer hohen Spannung (Beschleunigungsspannung) und mittels einer erhitzten Kathode, meist bestehend aus Wolfram, erzeugt werden. Diese beschleunigten Elektronen können durch ein geeignetes Austrittsfenster aus dem Vakuum heraustreten und in die Atmosphäre übergehen. Treffen die Elektronen dann auf Materie, ionisieren die Elektronen bestimmte Molekülstrukturen durch Interaktion mit der Materie. Weiterhin werden Elektronen aus den Atomen des behandelten Materials herausgelöst. Diese Sekundärelektronen rufen dann wiederum unterschiedliche Effekte hervor. Es kommt zur Bildung weiterer reaktionsfreudiger Ionen und auch freier Radikale, die ihrerseits miteinander bzw. mit den Inhaltsstoffen des behandelten Materials reagieren und so zu einer Vernetzung oder einer Spaltung der Molekülstrukturen führen. Die Bildung reaktiver Ionen sowie freier Radikale kann prozesstechnisch genutzt werden. Elektronenstrahlung ist eine energieeffiziente Radikalerzeugungsmethode und wird als nichtthermisches Verfahren für Sterilisation sowie die Material-/ oder Oberflächenmodifikationen in diversen Applikationen industriell eingesetzt. Eine vielversprechende Anwendung beschleunigter Elektronen ist die Sterilisation und/oder Modifikation von Biomasse mit dem Ziel die behandelte Ressource haltbarer und besser prozessierbar zu machen.

4.4.2. Anwendung der Elektronenstrahlung für lignocellulosehaltige Biomasse

Die Behandlung von Lignocellulose mittels Gamma-, Röntgen oder Elektronenstrahlung (ES), oder Mikrowellen kann die enzymatische Hydrolyse des Materials verbessern. In Kombination mit anderen Vorbehandlungsmethoden wie z.B. die Behandlung mittels Säuren, kann sie die enzymatische Hydrolyse noch weiter beschleunigen (Kumakura und Kaetsu 1984), (Mamar und Hadjadi 1990). Zudem konnte gezeigt werden, dass Strahlung die enzymatische Hydrolyse von Cellulose hin zu Glucose verbessert. Die Gamma-Strahlung ist als Vorbehandlungsmethode ("pre-irradiation") effektiver, wenn sie unter Luft durchgeführt wird, als wenn sie in einer sauren Lösung erfolgt (Mamar und Hadjadi 1990). Die Wirtschaftlichkeit der Behandlung mit hohen Dosen ist hingegen fraglich. Jedoch konnten schon (Kumakura und Kaetsu 1983) den Effekt der Gamma-Strahlung von Bagasse vor dessen enzymatischem Abbau mit einer doppelt so hohen Ausbeute an Glucose, verglichen mit der unbehandelten Probe zeigen. Bei sehr hohen Dosen von mehreren 100 kGy ist eine Degradation der Cellulose allein durch die Strahlung möglich. Die Fasern werden zerbrechlich und es werden Oligosaccharide von geringer Molekülgrösse und sogar Cellobiose freigesetzt. Dies könnte durch die Dissoziation der glucosidischen Bindungen der Cellulosemolekülketten in Gegenwart von Lignin bedingt sein. Sehr hohe Dosen führen zu Brüchen der Oligosaccharide und des Glucosegerüsts. Der enzymatische Abbau von Filterpapier ohne Lignin war nach ES-Behandlung nicht verbessert, wohingegen der Abbau von Zeitungspapier mit sehr geringen Mengen Lignin leicht verbessert war. Anscheinend korreliert die Verbesserung des enzymatischen Abbaus mit der Anwesenheit von Lignin, der Kristallinität und der Dichte der Struktur (Kumakura und Kaetsu 1983) (Kumakura and Kaetsu 1978) (Kumakura and Kaetsu 1982) (Kumakura, Kojima und Kaetsu 1982) (Drisoll, et al. 2009). ES wurde von (Shin und Sung 2008) von Hanf zur Steigerung der Hydrolyse eingesetzt. Mittels Nachweis des angestiegenen Gehalts an Carbonylverbindungen konnte gezeigt werden, dass Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufgespalten wurden. ES führt zu einer gesteigerten Wirkung der enzymati-



schen Hydrolyse bei Einsatz auf dem Markt erhältlicher Cellulase (Celluclast 1.5L und Novozymes 342). Für die enzymatischen Hydrolyse von Zuckerrohrbagasse wurden drei verschiedene Methoden; ES (50 kGy), ES mit hydrothormaler Nachbehandlung und ES mit Säurebehandlung untersucht (Duarte, et al. 2012). Die Hydrolyse wurde während 40 bzw. 60 Minuten bei 180 °C durchgeführt. Die Hydrolyse von Cellulose wurde um 20 % bzw. 30 % durch die hydrothermale bzw. Säurebehandlung gesteigert.

Die Wirkung einer ES-Behandlung bei 30 kGy auf Cellulose, Hemicellulose und Lignin in Zuckerrohrbagasse zeigten eine Veränderung der chemischen Struktur und Zusammensetzung durch den Teilaufschluss von Cellulose und Hemicellulose. Als Hauptprodukt konnte Essigsäure durch Deacetylierung der Hemicellulose nachgewiesen werden (Ribeiro, et al. 2013).

4.4.3. Elektronenstrahlung von Feststoffen vergleichbarer Substrate

(W. Park, et al. 2009) untersuchten die Wirkung von ES auf Klärschlamm. Es wurden verschiedene Strahlendosen, Schlammdecken und Behandlungszeiten gewählt. Dabei stellte sich heraus, dass die Schlammdecke den grössten Einfluss ausübt. Eine Steigerung der Biogasproduktion im Vergleich zu unbehandeltem Schlamm von 22 % bei einer Schichtdicke von 0.5 cm und 7 kGy ergab die besten Resultate. Hybridgrass wurde mit 0, 75, 150 und 250 kGy behandelt und anschliessend enzymatisch mit *Trichoderma reesei* ATCC 26921 Cellulase mit 15 bzw. 30 FPU/g Biomasse während 144 Stunden hydrolysiert. Der Ertrag an reduzierten Zuckern und Glucose konnte bei 250 kGy um 79 % gesteigert werden (Karthika, Arun und Rekha 2012). Eine Kombination von saurer (1 %ige H₂SO₄) und alkalischer (1% NaOH) Behandlung mit ES (75 und 150 kGy) mit folgender Hydrolyse mit Cellulase (15 FPU/g Biomasse) während 120 Stunden von Gras erbrachte eine Zunahme des Glucoseertrags von 40 % bei der Variante mit alkalischer Behandlung und 150 kGy (Karthika, Arun and Melo, et al. 2013).

4.5. Silierung von Feststoffen aus Rindergülle

4.5.1. Verfahrensprinzip

Die Silierung ist die Konservierung von Futter für die Tierfütterung oder von Substraten für Biogasanlagen. Für die Biogasproduktion ist das Ziel, ein Substrat zu erzeugen, das eine hohe Gasausbeute ermöglicht. Milchsäurebakterien wandeln hierbei unter Luftabschluss leicht abbaubare pflanzliche Kohlenhydrate in organische Säuren um. Sie senken dadurch den pH-Wert in einen Bereich, der konkurrierende Mikroorganismen und die meisten Enzyme inaktiviert, bzw. hemmt. (Gerighausen 2011)

Für diese Studie wurde in der Literatur recherchiert, ob sich die Silierung auch für die Feststoffe aus Rindergülle eignet. Neben der Lagerhaltung soll die Silierung vor allem auch einen Voraufschluss der schwerer abbaubaren Substanzen ermöglichen, was zu einer höheren Gasausbeute führen sollte.

Wesentliche Grössen für die Siliereignung sind der Gehalt an wasserlöslichen Kohlenhydraten und die Pufferkapazität. Der Z/PK-Quotient, der das Verhältnis von Zucker zur Pufferkapazität beschreibt, die wiederum definiert ist als die Menge Milchsäure (in g Milchsäure/kg TS), die benötigt wird für die Absenkung des pH-Wertes im Siliergut auf 4,0 stellt ein wichtiges und bewährtes Kriterium zur Beurteilung der Siliereignung des Ausgangsmaterials dar.



Der Z/PK-Quotient sollte $> 3,0$ sein, mindestens aber $2,0$ betragen (Gerighausen 2011). Der Z/PK-Quotient für die Feststofffraktion aus Rindergülle wird als tief eingeschätzt. Einerseits liegt der Restzuckergehalt tief. Andererseits ist von einer bedeutenden Pufferkapazität durch Ammonium und Ammoniak auszugehen.

Der fehlende Restzuckergehalt könnte durch Zugabe von Melasse ausgeglichen werden, wie dies zum Teil auch bei anderen Substraten gemacht wird. Im Praxishandbuch Futter- und Substratkonservierung (Gerighausen 2011) wird die Silierung von Pressschnitzel aus der Zuckerindustrie als gut silierbares Futtermittel beschrieben. Der Restzuckergehalt der Schnitzel beträgt oft nicht mehr als $4 - 5 \%$. Es muss gegebenenfalls ein gesteuerter Melassezusatz erfolgen, um das Zuckerdefizit auszugleichen.

4.5.2. Anwendungsbeispiele aus Literatur und Praxis

Es wurden verschiedene Studien zur Silierung mit sehr unterschiedlichen Substraten durchgeführt. Bisher wurden keine Feststoffe aus Rindergülle siliert. Hühnermist wurde zusammen mit Sudangras und Melasse siliert. In den 1970-er Jahren wurde Hühnermist zusammen mit Gras siliert (mündl. Mitteilung von Ueli Wyss, Experte für Silierung am Agroscope Posieux 2014). Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass Hühnermist und Schweinemist in diversen Mischsilagen erfolgreich siliert wurde. Die Silierung kann als Vorbehandlung dienen.

Es gibt diverse Biogasanlagenbetreiber, die in ihrem Eigeninteresse Silierversuche mit verschiedenen, eher schwierigen Substraten durchführen. Grüngut wird in Folienschläuche, Rundballen und Fahrsilos einsiliert. Gemäss Anlagebetreiber verläuft die Biogasproduktion deutlich stabiler und es wird quantitativ mehr Biogas produziert, wenn das silierte Grüngut eingesetzt wird. Auf einer weiteren Anlage wird eine Mischsilage mit Getreideabgang und Kartoffeln produziert. So wird die Feuchtigkeit der Kartoffeln genutzt, um den Silierungsprozess im Getreide zu starten. Die im Getreideabgang enthaltenen Körner werden dadurch aufgeweicht und zumindest teilweise hydrolysiert.

Der detaillierte Bericht zur Literaturrecherche und den Praxisbeispielen befindet sich im Anhang A1.

4.6. Biologische Vorbehandlung

4.6.1. Anaerobe Bakterien

Anaerobe Bakterien wie thermophile Clostridien bieten sich für Hydrolyse von Lignocellulose Substraten an, da sie als natürliche *Destruenten* in Biogasanlagen vorkommen (Wirth, et al. 2012). Einige von Ihnen produzieren Exoenzyme mit hoher cellulolytischer Aktivität, die im Bereich der Aktivität von Pilzen liegt. Aus Rutenhirse (*Panicum virgatum*), liessen sich mit dem Bakterium *Clostridium thermocellum* bis zu 65% der vorhandenen Zucker in Lösung bringen (Paye, et al. 2016). Costa et al. untersuchten die Bioaugmentation mit drei verschiedenen cellulolytischen Bakterien auf die Hydrolyse und Methanproduktion aus Hühnermist. Einer der drei untersuchten Stämme, *Clostridium cellulolyticum* zeigte eine signifikant positive Wirkung auf die Biogasproduktion, einen 15% igen Anstieg der kumulativen Methanproduktion im Vergleich zu einer nicht behandelten Probe. Die Konzentration der freien Fettsäuren (VFA) war ebenfalls erhöht, was die cellulolytische Aktivität dieser Bakterien bestätigte. Nachteil der Verwendung von Clostridien ist ihre Humanpathogenität.



4.6.2. Pilze

Aerobe Pilze sind eukaryotische Lebewesen, die beim Abbau komplexer organischer Materie in der Natur eine wichtige Rolle als *Destruenten* von Biomasse spielen. Sie zeichnen sich durch einen vielfältigen biochemischen Stoffwechsel und Fähigkeit sekundäre Metaboliten wie z.B. Penicillin zu produzieren aus (Requena und Reinhard 2008). Sie sind die einzigen Organismen, die in der Lage sind, Biopolymere wie Lignin abzubauen. Man kennt heute etwa 10'000 Arten, jedoch wird die Gesamtzahl auf etwa 5 Mio. Arten geschätzt (Blackwell 2011). Es handelt sich somit um einen enorm grossen, aber wenig erforschten Genpool für zukünftige biotechnologische Anwendungen. Kommerziell verfügbar ist das Standard Enzym *Cellulase* 1.5 aus *Trichoderma reesei*.

Anaerobe Pilze wurden im Verdauungstrakt von Wiederkäuern entdeckt, wo sie einen festen Bestandteil der verdauungsunterstützenden Biozönose darstellen (C. G. Orpin 1975). Anaerobe Pilze hydrolysieren komplexes organisches Material nicht nur mit ihrem reichhaltigen Inventar an Cellulasen und Hemicellulasen; - es wurden bis zu 357 Glycosyl-Hydrolasen pro Species nachgewiesen (Youssef, et al. 2013), sondern auch mechanisch mit ihren Hyphen und Rhizoiden (wurzelähnliche Fortsätze), die aktiv in das pflanzliche Gewebe hineinwachsen und damit einen bio-mechanischen Aufschluss bewirken (Dollhofer, et al. 2015). Der Einsatz von anaeroben Pilzen für biotechnologische Anwendungen wie die Biogasproduktion ist zwar erkannt (Gruninger, et al. 2014), jedoch in der Praxis noch kaum untersucht.

4.6.3. Insekten

Die Feststoffe der Gülle bestehen aus faserreichen Stoffen und anhaftendem Kot. Sie stammen aus Stroh oder anderem Einstreumaterial, welche sich in der Rohgülle befinden. Die separierten Feststoffe weisen einen Feuchtegehalt zwischen 25-35 % TS auf. Wird unseparierte Rohgülle in einer Biogasanlage vergoren, werden die Kotpartikel schneller als das Stroh abgebaut. Es entsteht eine Ungleichgewichts zwischen den unterschiedlichen Inhaltsstoffen. Da der Strohanteil einen relativ hohen Energieinhalt beinhaltet (siehe Abbildung 27), ist seine effiziente energetische Nutzung wünschenswert. Um den Biogasprozess optimal ablaufen zu lassen, sollen daher, aus rein verfahrenstechnischer Sicht, die Strohanteile separat genutzt werden.

Insekten werden vermehrt zum Abbau von Grüngut oder Speiseabfällen eingesetzt. Sie selber dienen zur Produktion von Futter-, Nahrungs- oder Ergänzungsmitteln (Harinder P.S. Makkara) . Sie können organische „Abfallstoffe“ umsetzen und daraus hochwertigere Ausgangsstoffe schaffen. Ebenso können sie Kot von verschiedenen Tierarten in wertvolle Zwischenprodukte umwandeln. Untersuchungen auf Kuhmist wurden von (Myers, et al. 2008) durchgeführt. Da Insekten wechselwarm sind, ist ihre Produktivität von der Umgebungswärme abhängig.

Da Biogasanlagen oftmals mit Blockheizkraftwerken ausgestattet sind und damit einen zeitweisen Wärmeüberschuss produzieren, liegt eine Kombination von Insektenproduktion und Abwärmenutzung nahe. Erste Umsetzungsprojekte werden in Deutschland gefördert. Idealerweise sollten diese Insekten die in der Biogasanlage langsam abbaubaren Feststoffe verwerten. In der Grüngut- und Speiseresteverwertung werden vor allen Soldatenfliegen (*Hermetia illuscens*) genutzt (Diener, et al. 2011). Die Soldatenfliegen haben den Vorteil, dass sie sich nach einer gewissen Entwicklungsstufe aus dem Nährstoffteil zurückziehen und einen geschützten Platz für ihre Verpuppung aufsuchen (Tomberlin, Sheppard und Joyce 2002). Damit können diese Tiere von den noch Fressenden Tieren leicht getrennt und anschlies-



send verwertet werden. Sie können auch für die Verwertung von Hühnermist bzw. Schweinemist eingesetzt werden (Newton 2005). Auf Rindermist ist der Einsatz von Soldatenfliegen ebenso möglich (Heidi M. Myers 2008). Dabei wird der anhaftende Kot von den Insekten aufgenommen. Der Strohanteil kann hingegen nicht gefressen werden (Blanckenhorn 2014). Vom nicht strohhaltigen Material kann bis zu 12 % der Biomasse abgebaut werden (Lalander Cecilia H. 2015). Für die Biogasproduktion wurden die Residuen von Soldatenfliegen vergärt (Hühnerfauth 2014).

Aufgrund der Zusammensetzung ihrer Protein-, Fett-, und Kohlenhydratanteile werden unterschiedliche Insekten gezüchtet. Keine dieser nutzbaren Arten ist jedoch in der Lage, die Strohanteile der Feststoffe zu verwerten. Zum Abbau vom Strohanteil müssten Insekten genutzt werden, die in ihren Mägen mittels Pilz- oder Bakterienkulturen einen Aufschluss bewerkstelligen können. Dies wären Termiten oder Milben. Milben sind zwar einheimisch aber für eine sinnvolle Nutzung aufgrund ihrer Grösse ungeeignet. Termiten gehören nicht zu den einheimischen Arten und könnten daher nur mit einem unwirtschaftlich hohen Sicherheitsaufwand gehalten werden. Da die Insekten den Strohanteil der Feststoffe nicht verwerten können, würde ihre eigene Masse nur geringfügig zur Methangassteigerung beitragen. Aus Sicht der Wertschöpfung ist eine stoffliche Nutzung der Insekten vorteilhafter.



5. Resultate und Diskussion

5.1. Charakterisierung verschiedener Rindergüllen

Gülle ist eine Mischung aus Kot, Urin, Wasser, Futterresten und Einstreumaterial. Die Zusammensetzung variiert. In den Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau (GRUDAF) (Flisch R. 2009) wird mit einer durchschnittlichen Güllezusammensetzungen gerechnet. Für die Biogasgewinnung ist der oTS-Gehalt ausschlaggebend. Die oTS lässt sich generell in drei Gruppen unterteilen: Proteine, Kohlenhydrate und Fette. Mit der Lagerdauer steigt der oTS-Verlust. Dieser erklärt sich durch den mikrobiellen Abbau, der durch Lagerzeit und Temperatur begünstigt wird (Hersener, Meier und Liebermann 2014).

Um eine grobe Abschätzung der Schwankungsbreite von Rindergülle zu erhalten, wurden fünf Betriebe mit Rinderhaltung in der Ostschweiz beprobt. Alle Betriebe separieren ihre Rohgülle, entweder um die Feststoffe als Einstreu zu nutzen oder um eine flüssigere Dünngülle für den Einsatz des Schleppschlauchverteilers zu bekommen. Dünngülle dringt besser und schneller und in den Boden ein. Die fünf Betriebe sind in Tabelle 1 beschrieben.

Die Anzahl Tiere zeigt die unterschiedliche Grösse des Betriebszweiges, hat aber keinen direkten Einfluss auf die Güllequalität. Die Zusammensetzung der Gülle hängt vielmehr von dem Haltungssystem, der Nutzung (Milch/Mast), dem Wassereintrag, der Fütterung und dem Weideanteil ab. Alle Betriebe haben als Stallsystem einen Laufstall mit Liegeboxen. Der Auslauf im Freien ist befestigt oder mit Spaltenboden über der Güllegrube, so dass auch hier die Gülle gesammelt wird. Bei Spaltenböden ohne Überdachung gelangt Regenwasser in die Gülle und wird somit verdünnt. Bei gewissen Betrieben gelangen auch Waschwasser (Betriebe A, D) oder Fäkalien (Betrieb E) in die Güllegrube. In der Regel werden die Feststoffe auf einer Mistplatte vor der Ausbringung zwischengelagert. Der Betrieb C setzt die gesamte Feststoffmenge als Einstreumaterial ein. Alle Güllelager sind mit Rührwerken (stationär oder mobil) ausgestattet. Die Probennahmen der Rohgülle erfolgten immer erst nach mindestens einer halben Stunde Rühren, um eine homogene Mischung zu gewährleisten.

Es fällt auf, dass alle Rohgülleproben trotz gleicher Tierart und annähernd gleicher Haltung (Liegeboxen mit Stroheinstreu) in ihrer Zusammensetzung und Wassergehalt voneinander abweichen (Kapitel 5.1.5). Verglichen mit den GRUDAF-Werten von unverdünnter Rindergülle (9% TS und 7% oTS) sind absolute Abweichungen von maximal 4% beim TS-Gehalt und bis zu 3.4% bei der oTS zu verzeichnen. Diese grossen Schwankungen (relativ bis 60%) wirken sich direkt auf die mögliche Biogasausbeute aus.

Die Schwankungen innerhalb der Betriebe und die Abweichungen von der GRUDAF „Durchschnittsgülle“ zeigen, dass eine betriebsspezifische Gülleanalyse für die Planung bzw. den Betrieb einer Biogasanlage erforderlich ist.



Tabelle 1: Übersicht der beprobten Michwirtschaftsbetriebe bezüglich Gülle

Betrieb	A (Hinterthurgau)	B (Zürcher Oberland)	C (Rheintal)	D (Appenzell)	E (Seerücken)
Datum	Juni 2014	23.3.2015	2.4.2015	4.4.2015	18.5.2015
Tiere	52 Milchkühe	33 Milchkühe	140 Milchkühe	51 Milchkühe	55 Milchkühe
Güllelagerung /Mistplatte	Silo unter Laufhof mit Spaltenboden, nicht vor Regen geschützt Flüssigkeit von Mistplatte geht in Güllegrube	Gedecktes Silo mit Mistplatte / Mist von Pensionspferden separat	Geschlossen und befahrbar. Zwei Silos, eines nur für Dünngülle Separate Mistplatte	Gedecktes Silo, Auslauf mit Spaltenboden	Zwei Gruben getrennt für Rohgülle und Dünngülle hat noch wenig Mist
Alter der Gülle	3 Monate	4 Monate	5 Wochen	5 ½ Monate	2 Monate
Exposition bezüglich Regen, Verdünnung durch Regen oder Hausabwasser	Nur Stall überdacht, kein Dachwasser aber Regen durch Spaltenboden im Laufhof - Dachwasser separat	Nicht überdacht, kein Dachwasser, Boden befestigt (Teer auf Hofplatz, Beton im Liegestall) Dachwasser separat, Auslauf befestigt Regen auf Laufhof	Stall und Laufhof überdacht Dachwasser separat. Auslauf befestigt	Dachwasser separat in 30m ³ Wassertank Spülwasser Warteraum, Melkstand in Güllegrube ca. 190 m ² . Regen auf Spaltenboden	Dachwasser separat, Regen auf befestigten Laufhof, Hausabwasser geht auch in Güllegrube
Wieso Separierung?	Besser für Schleppschlauchverteiler	Als Einstreu für Liegeboxen, besser für Schleppschlauch	Primär für Einstreu, besser für Schleppschlauch	Besser für Schleppschlauch, braucht weniger Einstreu	wegen Schleppschlauchverteiler
Verwendung der Feststoffe	Düngung	Einstreu, etwas in Acker	Einstreu	Einstreu	Düngung
Stallsystem	Boxen-Laufstall mit Auslauf	Boxen-Laufstall mit Auslauf und überdachten Liegeboxen im Aussenbereich	Boxen-Laufstall mit Auslauf	Freilaufstall	Boxen-Laufstall mit Auslauf
Fütterung	Gras/Mais/Silage	Silage ganzjährig, Sommerweide halbtags	Ganzjährig gleiche Gras-Mais-Silage	Silage aus 50% Heu/Emd und 50% Grassilage mit Körnermais, Zuckerrübenschnitzel, Biertreber, Luzerne, Soja/Raps, Mineralstoffe, Salz	Silage aus Gras, Mais, Zuckerrübenschnitzel Sommer: Weide und wenig Heu Winter: nur Silage
Bemerkungen		Güllemixer mit Traktor	Grosser Milchproduzent Konstanter Jahresablauf, separiert immer wieder die Rohgülle für Einstreu	Wurde nicht selber beprobt	Hausabwasser fliesst in die Gülle



5.1.1. Spezifische Gasbildungspotentiale (gemessen & theoretisch)

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Methanbildung der untersuchten Rindergüllen und deren Fraktionen aus der Separierung nach einer Gärdauer von 21 und 42 Tagen. Eine Aufstellung der spez. Biogaserträge ist im Anhang A3 aufzufinden. Die Messmethodik ist im Anhang A2 beschrieben.

Im Mittel wurden bei Rohgülle 240 Nl, bei Dünngülle 257 Nl und bei Feststoff 201 Nl Methangas / kg oTS produziert. Eine Halbierung der Verweilzeit lässt die Methanerträge um ca. 14 bis 18 % sinken. Die Abbaugrade bezgl. dem theoretischen Potential liegen im Schnitt bei etwa 41 %.

Die Berechnung der theoretischen Methanerträge erfolgte nach Buswell mit den Werten der durchgeführten Elementaranalytik (Anhang A3).

Tabelle 2: Übersicht der spez. Methanerträge nach 21 / 42 d, durchschnittlicher Methangehalt, theoretisches BMP und den entsprechenden Abbaugrad.

Bezeichnung	Methanertrag @21d	Methanertrag @42d	Methan- gehalt	theoretische spez. Methan- ausbeute (nach Buswell)	Abbaugrad bzgl. theor. BMP Buswell
	Nl / kg oTS	Nl / kg oTS	%	Nl / kg oTS	
RG (A)	251± 3	269± 3	64	575	47%
DG (A)	241± 7	252± 9	73	580	43%
GFS (A)	176± 6	197± 7	58	488	40%
RG (B)	163± 23	198± 31	56	533	37%
DG (B)	192± 4	232± 2	56	582	40%
GFS (B)	148± 4	200± 8	53	453	44%
RG (C)	185± 1	226± 3	58	510	44%
DG (C)	178± 0	224± 1	60	561	40%
GFS (C)	161± 3	193± 6	52	471	41%
RG (D)	221± 21	259± 26	62	548	47%
DG (D)	217± 10	268± 14	66	587	46%
GFS (D)	154± 4	190± 6	51	463	41%
RG (E)	211± 2	250± 1	59	505	50%
DG (E)	257± 6	307± 8	67	567	54%
GFS (E)	183± 1	227± 3	54	462	49%
Durchschnitt RG	206± 10	240± 13	60		
Durchschnitt DG	217± 5	257± 7	65		
Durchschnitt GFS	165± 4	201± 6	54		



5.1.2. Brennwert und Heizwert

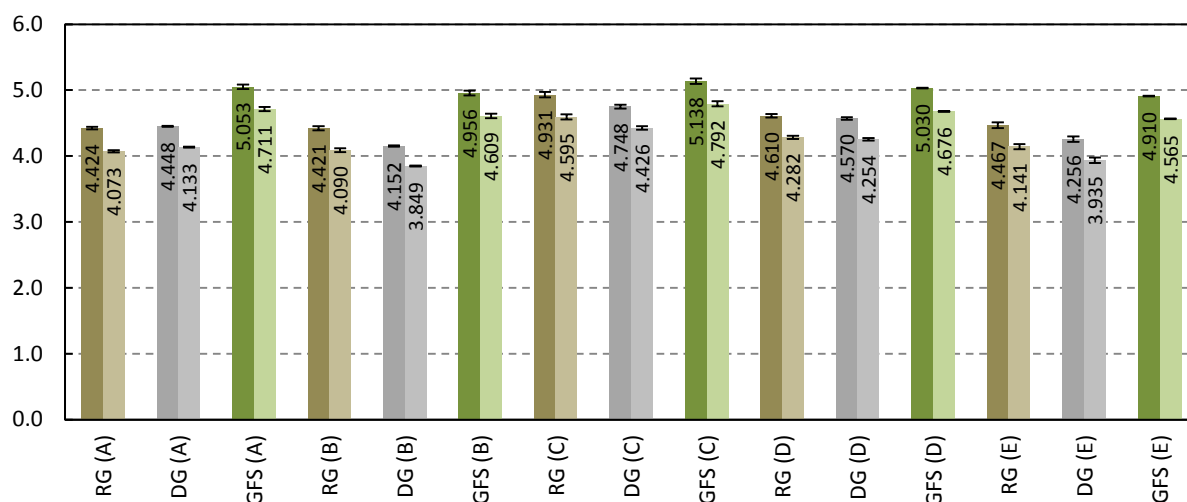


Abbildung 2: Brennwert (dunkel) und Heizwert (hell) [kWh / kg TS] sortiert nach Betrieben

In Abbildung 2 sind die Brennwerte (H_0) und die Heizwerte (H_u) der Rohgülle und deren Fraktionen aus der Separierung dargestellt. Die Werte liegen im Bereich von 4 bis 5 kWh/kg TS entsprechend etwa 16 MJ/kg TS, wobei alle Feststoff-Fractionen um 5 kWh/kg (18 MJ/kg) liegen.

5.1.3. Nährstoffbilanz N, P, K

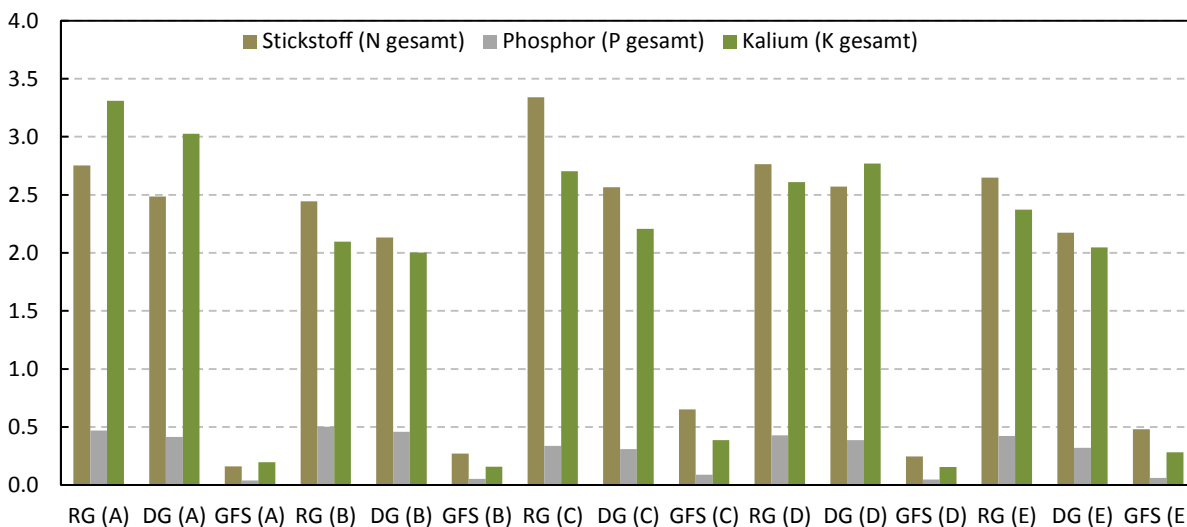


Abbildung 3: Nährstofffracht [kg / t RG] von N, P, K in den einzelnen Fraktionen. Die Ausgangsmenge ist jeweils eine Tonne Rohgülle, die Verteilung basiert auf der Massenbilanz.

In Abbildung 3 sind die Nährstofffrachten der Elemente Stickstoff, Phosphor und Kalium bezüglich einer Tonne Rohgülle abgebildet. Eine Tonne Rohgülle enthält knapp 3 kg Stickstoff, wobei nach einer Separierung der überwiegende Teil in der Dünggülle landet und die feste Fraktion nur einen Bruchteil enthält. Diese Nährstoffabreicherung in den Güllefeststoffen ist bei allen untersuchten Betrieben zu beobachten. Eine Übersicht der Nährstoffgehalte ist im Anhang A3 zu finden.



5.1.4. Massenbilanz und TS / oTS-Frachten

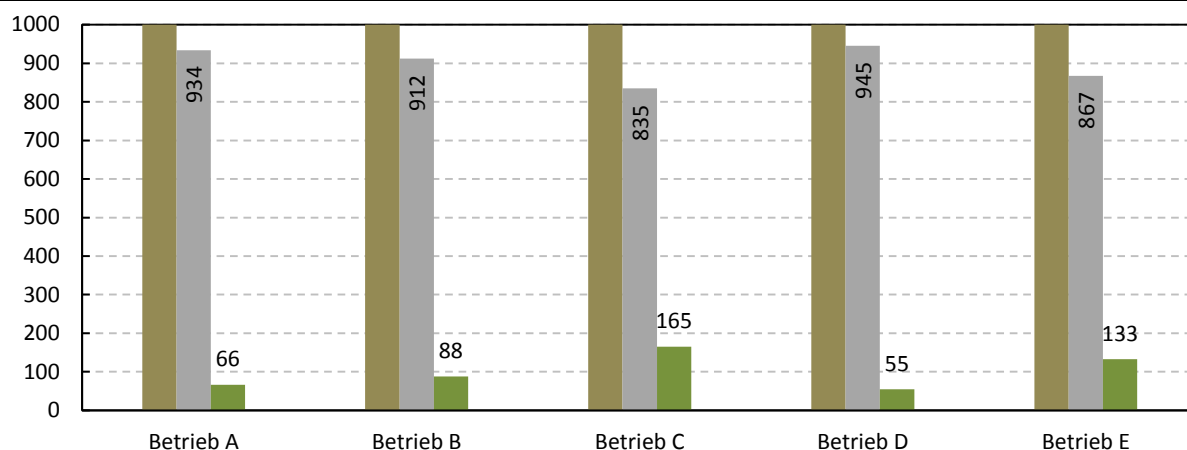


Abbildung 4: Verteilung der Massenanteile [kg] braun: RG, grau: DG, grün: GFS

Die Bestimmung der Massenverteilung erfolgte einerseits über die Nährstoffbilanz. Andererseits konnten diese Werte über die Energiefrachten (berechnet mit dem Heizwert H_u entsprechend Kap. 5.4.1) verifiziert und verfeinert werden. Es lässt sich eine gute Korrelation bezüglich der beiden Berechnungsansätze erkennen.

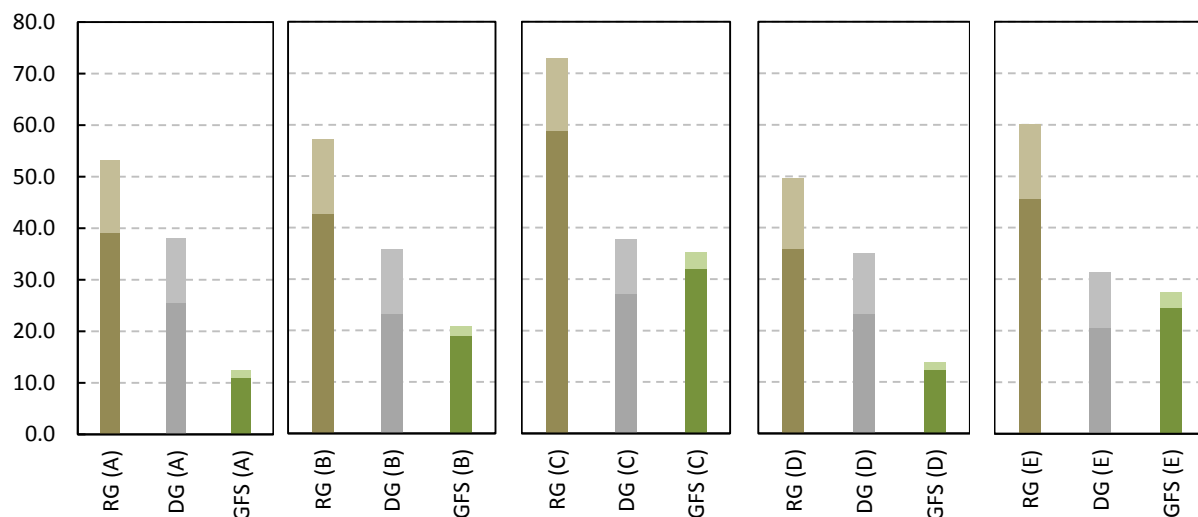


Abbildung 5: Frachten Trockensubstanz und org. Trockensubstanz [kg / t RG] pro 1000 kg Rohgülle
braun: RG, grau: DG, grün: GFS, dunkel: Anteil organische Substanz, hell: Trockensubstanz

Die Verteilung der Trockensubstanz und deren organischen Anteil bezogen auf eine Tonne Ursprungssubstrat Rohgülle ist in der obigen Abbildung dargestellt. In gewissen Fällen gehen durch Separierung nur 20 % der org. Trockensubstanz in die feste Fraktion über, in anderen Fällen sind es bis zu 50 %.

Der mineralische Anteil (Differenz TS und oTS) befindet sich nach Separation hauptsächlich in der DG, weshalb auch die Nährstoffe vermehrt in der DG aufzufinden sind.

Die TS / oTS-Gehalte sind im Anhang A3 aufgeführt.



5.1.5. Stoffliche Zusammensetzung über Futtermittelanalyse

Die nachfolgende Abbildung zeigt die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Güllefraktionen auf die Trockensubstanz bezogen. Die Differenz zu 1000 g/kg entspricht dem mineralischen Anteil. Ergänzungen zur angewendeten Messmethode sind im Anhang A2 aufgeführt. Der Ligningehalt der GFS des Betriebes A ist deutlich erhöht und wird auf einen Messfehler zurückzuführen zu sein.

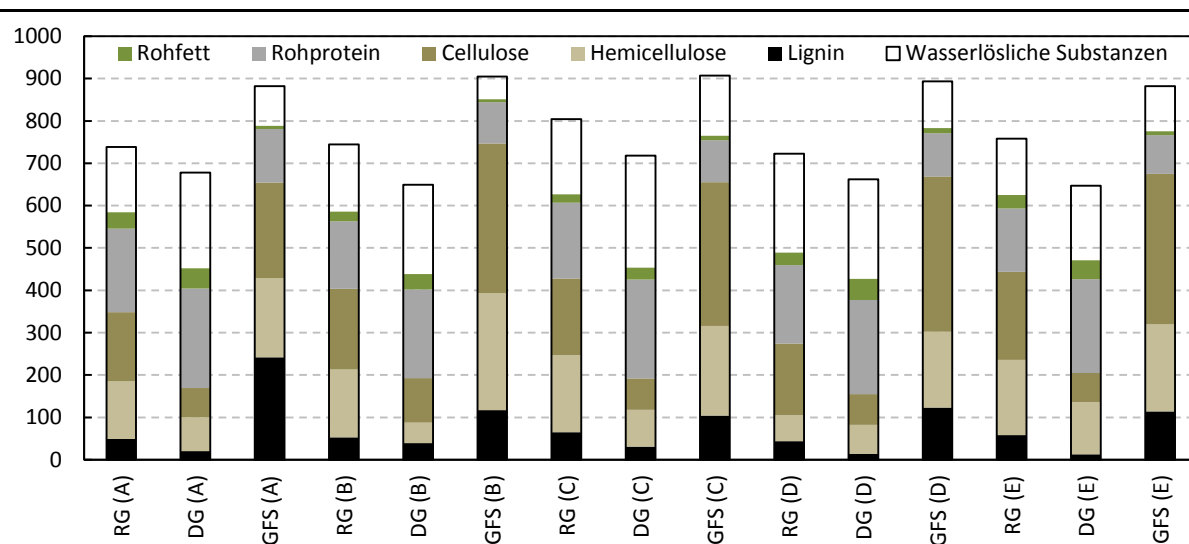


Abbildung 6: Zusammensetzung der organischen Fraktionen auf Basis des TS [g / kg TS]

Die in Abbildung 5 dargestellten org. Frachten sind im nachfolgenden Diagramm entsprechend ihrer stofflichen Zusammensetzung aufgeschlüsselt.

Die Anreicherung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in der Feststofffraktion anhand der beiden Abbildungen gut erkennbar. Die stark unterschiedliche Verteilung der leicht- und schwerabbaubaren Substanzen wird erst durch die Frachtenrechnung deutlich. Die DG wird überwiegend mit wasserlöslichen Substanzen, Rohfett und Rohproteinen angereichert, welche alle eher leicht abzubauen sind.

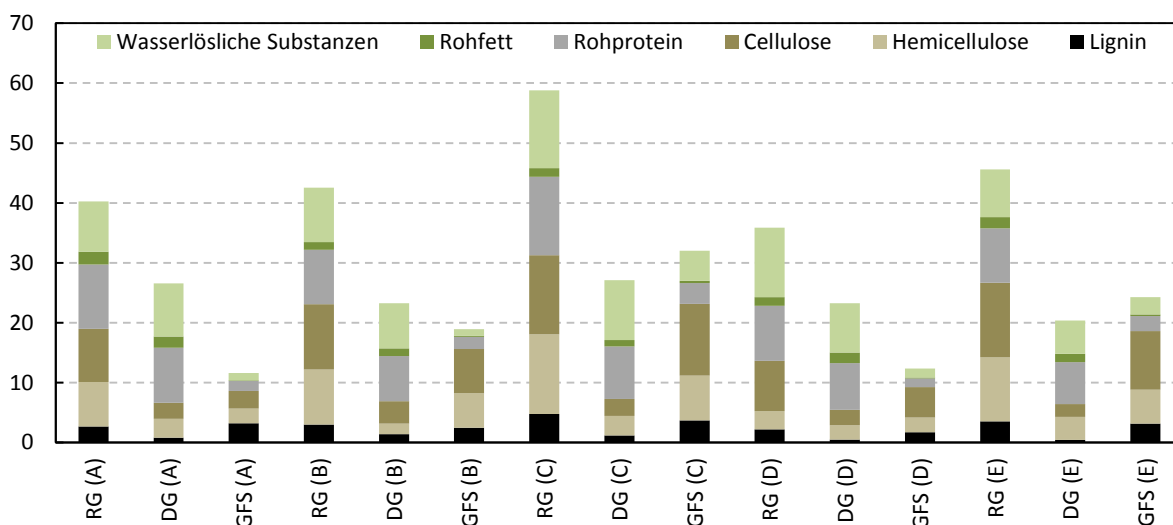


Abbildung 7: Bilanzierung der org. Fracht [kg / t RG] bezogen auf 1000kg Rohgülle und den daraus separierten Fraktionen



5.2. Evaluation geeigneter Vorbehandlungsmethoden

5.2.1. Bewertungsmethodik

Die nachfolgend beschriebenen Vorbehandlungsmethoden beziehen sich nur auf die Feststofffraktion (GFS). Grundsätzlich erfolgte die Bewertung der Wirkung einer Vorbehandlungsmethode über den spezifischen Methanertrag auf oTS bezogen.

Zur Bewertung der experimentellen Daten wurde die statistische Signifikanz als Bewertungsfaktor eingeführt. Die Gasbildungsdaten die mit dem AMPTS System gemessen wurden, zeigen allgemein eine sehr niedrige Signifikanz. Nur bei heterogenen Substraten wie Maissilage treten substratbedingte, grössere Schwankungen auf.

Beschreibung der statistischen Auswertung:

In einem Balkendiagramm werden der Mittelwert und die Standardabweichung der Referenz mit dem Mittelwert und der Standardabweichung des behandelten Substrates visuell verglichen. Überschneiden sich die Mittelwerte und Standardabweichungen, so ist kein signifikanter Einfluss der Vorbehandlung zu verzeichnen. Zur einfacheren Beurteilung erfolgt dies über die prozentualen Mehr- bzw. Mindererträge bzgl. der unbehandelten Variante.

Zur Signifikanzanalyse der Effekte der Vorbehandlungsmethoden auf den Methanertrag im Batch-Versuch wurde weiter der „zweiseitige heteroskedastische T-Test“ (Welch-Test) in MS Excel angewendet. Es wurden jeweils die geglätteten spez. Methanerträge der unverbundenen Stichproben einer behandelten Variante mit der unbehandelten Variante (roher GFS) verglichen. Die Glättung der Messwerte erfolgte mittels der kinetischen Funktion erster Ordnung. Die jeweiligen p-Werte sind in den Tabellen im Anhang aufgeführt.

Bei den durchgeführten Messreihen ist der Stichprobenumfang sehr klein ($n=3$), da nur die Endwerte verwendet wurden, was die statistische Verlässlichkeit des Welch-Tests einschränkt. Die Gültigkeit ist jedoch gewährleistet wenn das Signifikanzniveau hoch genug gewählt wird. In Zweifelsfällen wird die signifikante Wirksamkeit der Vorbehandlungsmethode als gesichert angenommen, wenn der p-Wert $\geq \alpha = 96 \%$ ausfällt und sich die Mittelwerte und Standardabweichungen nicht überschneiden.

In den nachfolgenden Balkendiagrammen sind signifikante Unterschiede grün markiert, nicht signifikante grau. Die schwarzen Markierungen entsprechen jeweils der Referenz.

Die Original-Messwerte, weiterführendes Material und die ausführlichere Beschreibung der Methoden ist im Anhang A4 bzw. A2 aufzufinden.



5.2.2. Thermisch-mechanische Vorbehandlung

Resultate der Laborversuche

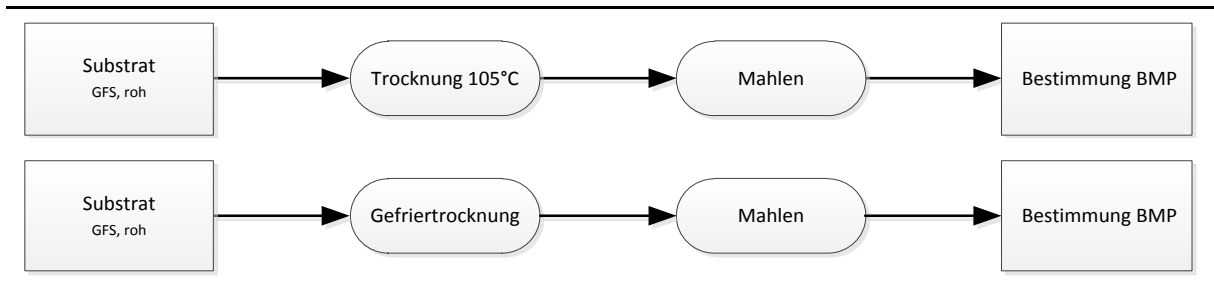


Abbildung 8: Methodisches Vorgehen zur Vorbehandlung getrockneter und gemahlener GFS

Die GFS wurden in zwei verschiedenen Varianten behandelt. Nach einer Trocknung im belüfteten Wärmeschrank erfolgte das Mahlen mit einer Schlagkreuzmühle (Sieb: 2 mm Maschenweite). Eine weitere Charge wurde gefriergetrocknet und mit derselben Mühle gemahlen. Von beiden Varianten wurde entsprechend der Beschreibung im Anhang A2 der spezifische Methanertrag gemessen, als Referenz dient der unbehandelte, feuchte GFS.

Zusammenfassung Laborresultate

- Trocknen der GFS bei 105 °C hat massive negative Auswirkungen auf den spezifischen Methanertrag. Bezogen auf die Referenz sinkt der spezifische Methanertrag um 31 % auf 134 Nl / kg oTS.
- Das Gefriertrocknen der GFS ist eine schonende Methode, welche keinen signifikanten Einfluss auf den Methanertrag hat (190 Nl / kg oTS vgl. mit 195 Nl / kg oTS der rohen GFS).
- Das Mahlen der GFS auf ca. 1 mm bietet keinen signifikanten Vorteil auf den spezifischen Methanertrag.

Vergleich mit Literaturdaten

Van Soest stellte bei der Trocknung von Futtermitteln bei Temperaturen höher als 50 °C einen signifikanten Anstieg von Fasern und Lignin fest (Van Soest 1965) (Goering, Van Soest und Hemken 1972). Feuchte und nasse Proben wiesen diesen Effekt verstärkt auf.

Bei der sogenannten Maillard-Reaktion kondensieren bei erhöhten Temperaturen die Abbauprodukte von Kohlenhydraten (z.B. Furfurale) mit Proteinen oder Aminosäuren in Anwesenheit von Wasser. Es resultieren dunkel gefärbte Polymere, welche schlecht löslich sind. Die Anwesenheit von Bisulfiten reduziert oder verhindert diesen Reaktionsmechanismus, siedendes Wasser verstärkt diesen beträchtlich.

In der Literatur ist ebenfalls der Effekt der "Hornification" (Verhornung) aufzufinden (Sun und Chen 2008) (Luo und Zhu 2011). Die Verhornung von Fasern kann irreversible strukturelle Veränderungen auslösen, welche die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Verformbarkeit und Quelfähigkeit negativ beeinflussen können.



Die Trocknung fördert durch das Kollabieren der Porenstruktur die Bildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken zwischen den Mikrofibrillen, was den Faserverbund verstärkt. Weiter bewirkt die Verkleinerung der Poren und die Reduzierung deren Anzahl im Falle einer Wiederbefeuchtung eine unvollständige Regeneration der Struktur.

Schumacher prüfte den Einfluss des Mahlens auf den spezifischen Methanertrag (Schumacher 2008, S.85). Luftgetrocknetes (50 °C) Triticale-Stroh, ob auf 10 mm zerkleinert oder gemahlen auf 1 mm, bot in beiden Fällen einen Methanertrag von ca. 300 Nl / kg oTS.

Das Mazerieren (Nassmahlen) von Rindergülle kann den Methanertrag im Gegensatz zum trockenen Mahlen erhöhen (Angelidaki und Ahring 2000). Ab einer gewissen Fasergrösse besteht ein signifikanter Einfluss auf die Abbaubarkeit. Je feiner (<2 mm) die Fasern gemahlen werden, umso höher ist das Methanpotential. Die Zerkleinerung von 20 mm auf 5 mm bewirkte keine signifikante Erhöhung.

Anwendungstauglichkeit dieser Vorbehandlungsmethode

Trocknen bzw. Erhitzen um die 100 °C ist für GFS nicht zu empfehlen. Einerseits ist die Bildung schwerabbaubarer Maillard- und Ligninpolymere und möglicherweise auch von Hemmstoffen problematisch. Andererseits kann die Porenstruktur verändert werden, was mit einer verminderten Quelfähigkeit einher geht, wodurch das Substrat für biochemische Abbauprozesse weniger zugänglich wird.

Das Mahlen der GFS auf ca. 1 mm bietet keinen signifikant besseren Methanertrag. Eine weitere Verminderung der Partikelgrösse kann positive Effekte haben, ist aber in der Praxis aufgrund des Verschleisses der Mahlapparatur und des z.T. hohen Energieeinsatzes hochwertiger elektrischer Energie, nicht empfehlenswert. Ebenfalls entscheidend ist die Art der Zerkleinerung. So bewirkt eine scherende (schneidende) Mahltechnik weniger als das schlagende Zerkleinern vom Substrat.



5.2.3. Elektro-physikalische Vorbehandlung

Resultate der Laborversuche

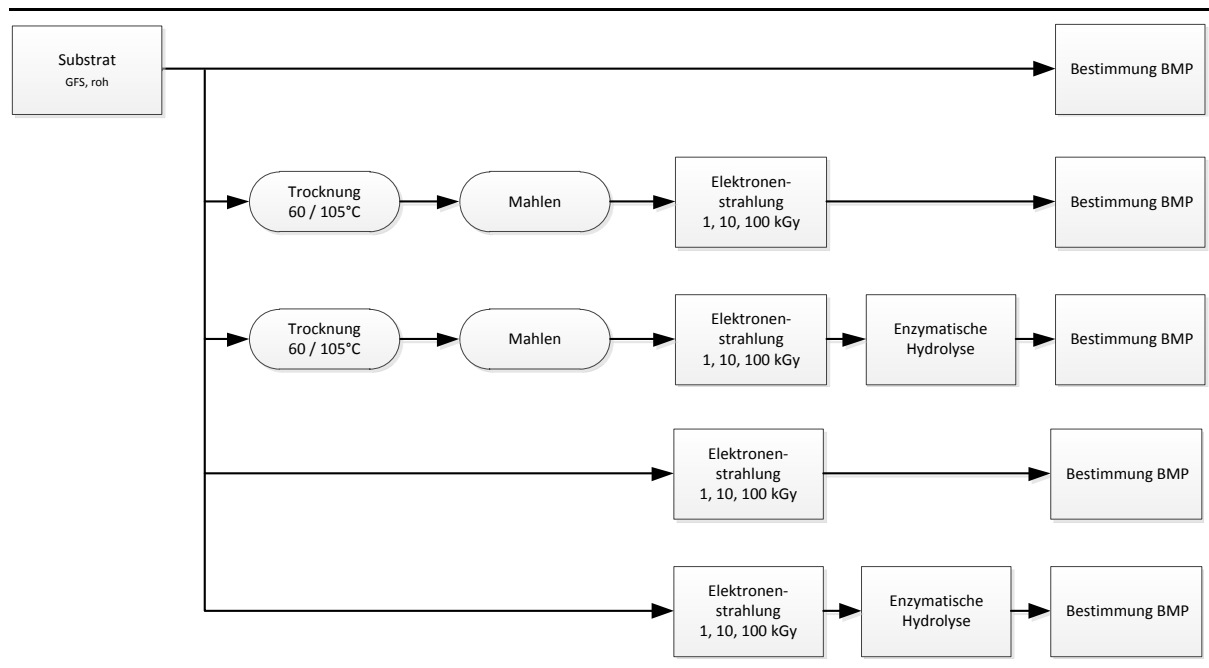


Abbildung 9: Methodisches Vorgehen zur elektro-physikalischen Vorbehandlung gemahlener GFS

In Abbildung 9: sind die GFS im Trockenschrank getrocknet und nachfolgend mit einer Schlagkreuzmühle fein zerkleinert worden. Die Proben wurden mittels Elektronenstrahlung (ES) in einer Praxisanlage behandelt. Die Schichtdicke betrug rund 10 mm. Zusätzlich wurden Versuche mit frischen GFS gemacht. Gärversuche (Tab. 4) erfolgten mit unterschiedlichen Energiedosen zwischen 1 und 100 kGy. Einige mit ES behandelte Proben sind mit dem Enzym Cellulase kombiniert vorbehandelt worden. Bezogen auf die GFS roh (Feb 2015) zeigen die getrockneten und zerkleinerten GFS Methan Mindererträge, wobei der Unterschied vor allem durch die Trocknung der Feststoffe mit rund 31 % Minderertrag begründbar ist. Die Mindererträge werden mit Einsatz von ES teilweise kompensiert. So führt die Behandlung mit 10 kGy zu einer Steigerung der Methanbildung um 44 Nl / kg oTS verglichen mit der unbestrahlten Referenz. Die kombinierte Behandlung mit Enzymen zeigt den Anteil der enzymatischen Hydrolyse zusätzlich zur ES-Behandlung mit 10 kGy. Dieser Betrag liegt bei ca. +8 %. Vergleicht man die Ergebnisse zum getrockneten, zerkleinerten Substrat mit den Ergebnissen des Rohmaterials (Aug 2015), so erkennt man, dass anders als bei getrockneten Feststoffen kein Vorteil bezüglich Methanbildung bei GFS (roh) durch die Behandlung mit ES mit 10 kGy zu verzeichnen ist. Jedoch ist auch hier ein Mehrertrag durch den Enzymeinsatz erreicht worden. Der Effekt durch ES, der bei getrockneten und zerkleinerten Feststoffen vorherrscht, war bei den Versuchen mit GFS nicht erkennbar. Bezogen auf getrocknete, zerkleinerte Feststoffe erzielt die ES in allen durchgeführten Versuchen Mehrerträge. Mehrerträge von bis zu 40 % bei 10 kGy und Hydrolyse mittels Cellulase zeigen ein mögliches Potential der ES hinsichtlich trockener, lignocellulosehaltiger Biomasse. Energiedosen von 100 kGy bewirken einen verminderten Methanertrag als geringere Dosen, insbesondere in Kombination mit enzymatischer Hydrolyse. Versuche mit GFS roh (Aug 2015) zeigten einen positiven Einfluss von knapp +7 % bei 10 kGy und einer Hydrolyse mit Cellulase. Jedoch fehlt der Referenzwert ohne ES nur mit Cellulase, sodass hier keine abschliessende Bewertung der Technologie gemacht werden kann.



Tabelle 4: Versuche mit Elektronenstrahlung

Substrat GFS (A)	spez. Methan- ertrag [NI / kg OTS]	Referenz GFS roh Feb 15	Referenz GFS getrocknet, zerkleinert	Referenz GFS roh Aug 15
roh, Feb 2015	194.6	100%		
getrocknet, zerkleinert	133.9	68.8%	100%	
getrocknet, zerkleinert, 10 kGy	177.8	91.4%	132.8%	
getrocknet, zerkleinert, 1 kGy, Enzym C	183.9	94.5%	137.3%	
getrocknet, zerkleinert, 10 kGy, Enzym C	188.4	96.8%	140.7%	
getrocknet, zerkleinert, 100 kGy, Enzym C	164.0	84.3%	122.5%	
roh, Aug 2015	186.3			100%
roh, 10 kGy	181.4			97.4%
roh, 10 kGy, Enzym C	199.0			106.8%

Vergleich mit Literaturdaten

Die Versuche mit ES zeigen ein Methansteigerungspotential bei Produkten wie getrockneten GFS. Die vorgängige Trocknung der GFS wirkt sich negativ auf den Methanertrag aus. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass eine Rehydrierung des trockenen Materials erschwert wird und es unter Umständen sogar zu Strukturveränderungen der Biomasse durch die Trocknungstemperatur von 105°C kommt. Dies bewirkt, dass die Molekülstrukturen für biochemische Prozesse weniger zugänglich sind. Durch den Einsatz von ES bei niedrigen Dosen scheint es, dass dieser Nachteil kompensiert werden kann. Da man davon ausgehen kann, dass es bei 1 bis 10 kGy nur zu geringfügigen Strukturveränderungen hinsichtlich Quervernetzungen im Substrat kommt, wird der vorrangige Effekt der ES eine Polarisierung der Biomasse sein, welche zur Erleichterung der Rehydrierung führt. Je höher die Energiedosis ist, desto stärker scheint der Quervernetzungsanteil zuzunehmen und umso schlechter zugänglich werden die Polymerketten für einen biochemischen Umsatz. Energiedosen über 100 kGy scheinen nicht zielführend zu sein, wohingegen die ES Behandlung mit geringen Energiedosen von 1-10 kGy und ggf. in Kombination mit einer enzymatischen Hydrolyse (z.B. Cellulase) eine erhöhte Methanproduktion aus trockenem Substrat erreichen werden kann. Aus der Literatur sind diverse Versuche mit ES und Klärschlamm dokumentiert. (Shin und Kang 2003) operierten mit Dosen von 1 bis 6 kGy und wiesen sowohl eine Steigerung der spezifischen Gasproduktion von bis zu 290 $\text{l/m}^3\cdot\text{d}$ gegenüber unbehandeltem Klärschlamm mit 95 $\text{l/m}^3\cdot\text{d}$ als auch eine Verkürzung der Verweildauer von 20 d auf 10 d nach. Dass geringe Energiedosen effizienter sind als hohe, konnten (W. Park, et al. 2009) durch Versuche mit 7 kGy aufzeigen, was zu einer Erhöhung der Biogasproduktion um 22 % gegenüber unbehandeltem Klärschlamm führte.

Anwendungstauglichkeit dieser Vorbehandlungsmethode

Die Versuche mit ES können nicht abschliessend beurteilt werden. Es fehlen Resultate zur Hydrolyse mit Cellulase ohne ES, die eine abschliessende Aussage zu einem möglichen Effekt der ES zulassen würden. Schliesslich würde eine detailliertere Untersuchung der Dynamik der Methanbildung eine weitere Aussage zulassen. Kommerzielle Anlagen mit ES zur Behandlung von Abwasser bzw. Klärschlamm stehen in Deutschland, Indien, Japan und Russland in Betrieb.



5.2.4. Thermochemische Vorbehandlung

Resultate der Laborversuche

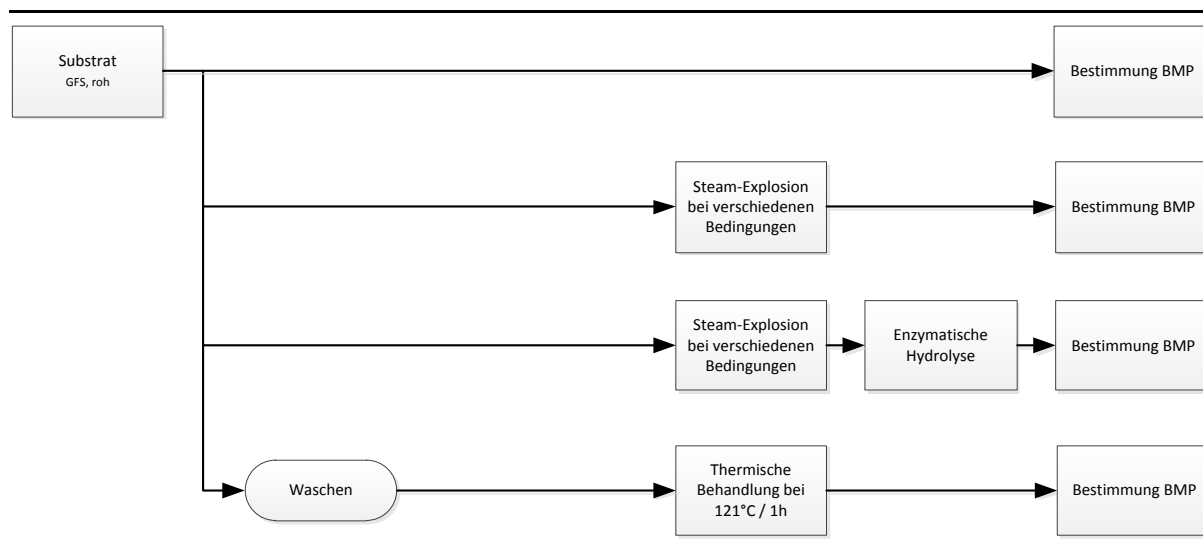


Abbildung 10: Methodisches Vorgehen zur Messreihe mit Steam-Explosion vorbehandelter GFS

Von einer frischen Charge GFS des Betriebes E wurden jeweils Portionen à 2 kg bei verschiedenen Bedingungen in einer sogenannten Steam-Gun vorbehandelt (Tabelle 3). Dabei wurden die GFS in einem druckfesten Gefäß vorgelegt, mit Dampf aufgepresst und nach einer bestimmten Verweilzeit (Haltezeit ab Erreichen der Solltemperatur) explosionsartig in das Auffanggefäß entlastet. Die thermochemische Wirkung wird so um eine physikalische Einwirkung erweitert, denn durch das schlagartige Entlasten entstehen Scherkräfte, welche die Lignocellulose weiter aufschliessen (Abbildung 12). Gewissen Ansätzen wurde Essigsäure zugegeben, wobei die Konzentration derart bemessen wurde, dass das Substrat einen pH von etwa 5 aufwies (wässrige Suspension).

Anschliessend wurden die spez. Gasbildungspotentiale von unbehandelten GFS (Referenz), den bei verschiedenen Bedingungen behandelten GFS und einigen zusätzlich enzymatisch nachbehandelten GFS gemessen, entsprechend Abbildung 10. Alternativ wurde noch eine Dampfbehandlung bei 121 °C von gewaschenen GFS des Betriebes A durchgeführt. Die Verweilzeit betrug 60 Minuten und der Dampf wurde langsam entspannt.

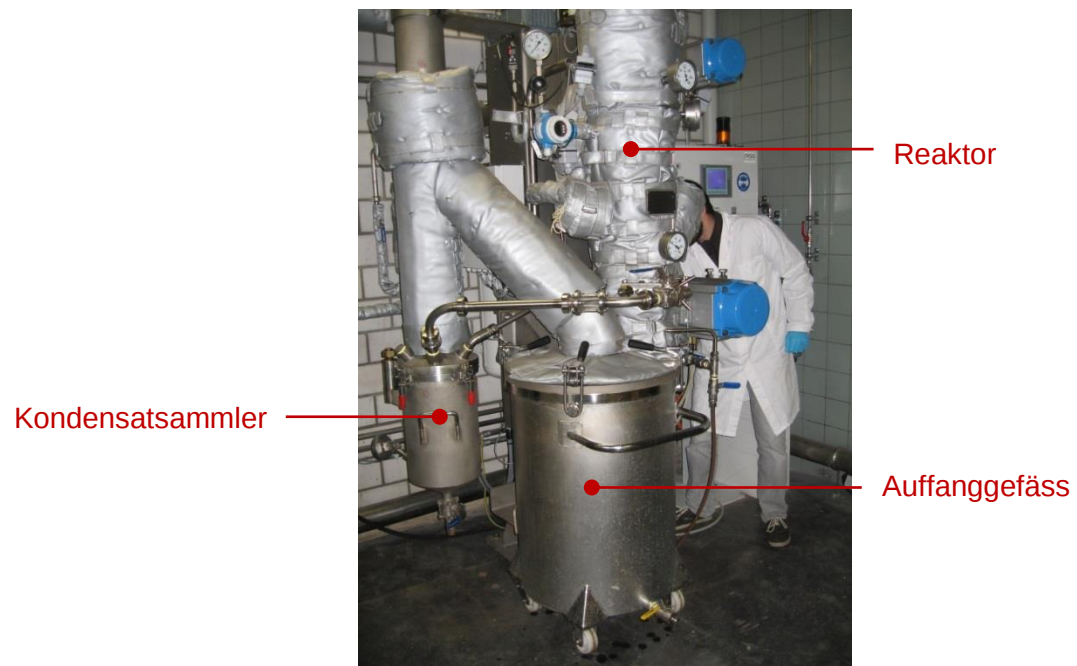


Abbildung 11: Steam-Gun Apparatur an der Berner Fachhochschule in Zollikofen.

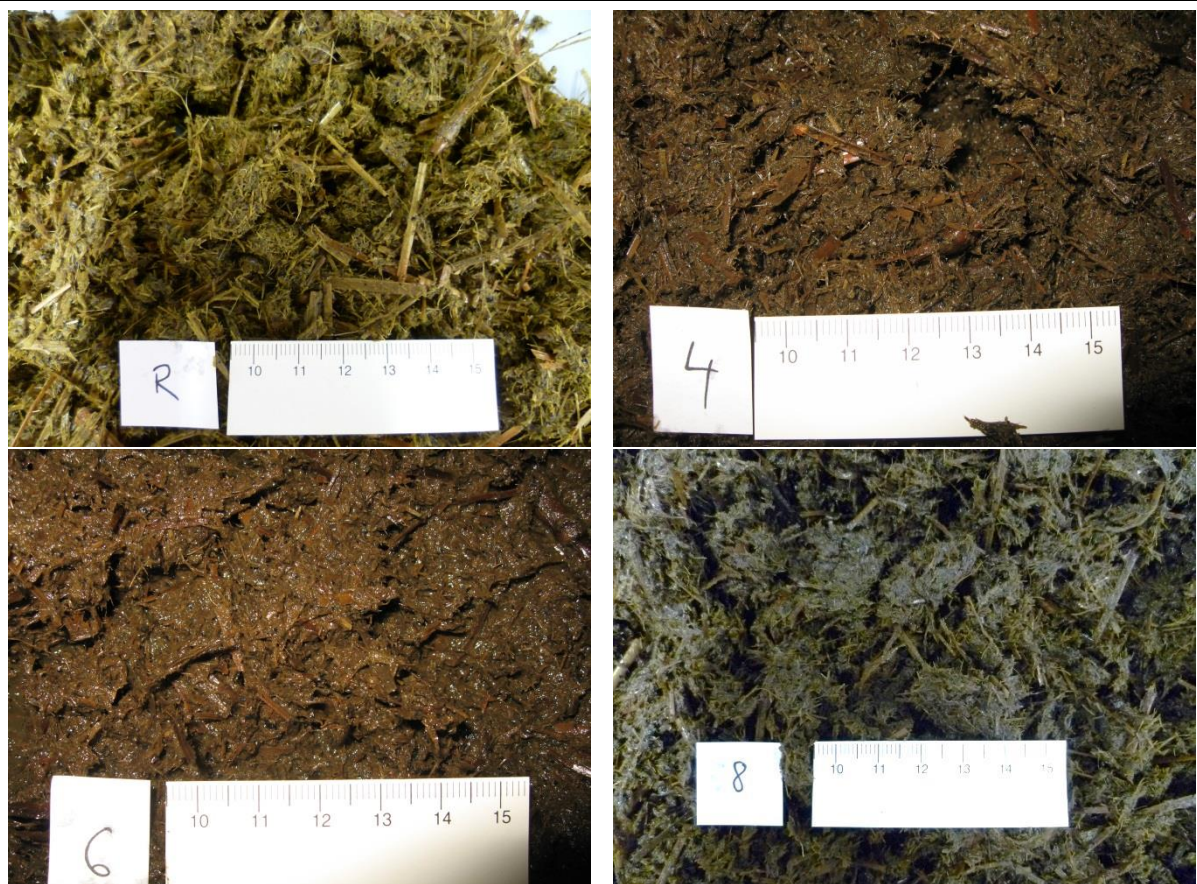


Abbildung 12: Fotos der der unbehandelten und mit StEx behandelten GFS.
R: unbehandelte Referenz, 4: 150 °C / 15 min, 6: 170 °C / 30 min, 8: 170 °C / 5 min



Tabelle 3: Übersicht der Bedingungen und Messwerte zur thermo-chemischen Vorbehandlung der GFS

Bezeichnung	Einsatzmenge GFS (E) in StEx	Menge Essig- säure / Enzym	Temperatur	Verweilzeit	pH nach Behandlung	TS	oTS	oTS	spez. Methanertrag
	kg	% w/w	°C	Min		g / kg FM	g / kg FM	% TS	Nl / kg oTS
GFS (E)					7.8	159	138	87	198 ± 3
GFS (A) autoklaviert			121	60					
GFS (E) 140° 15min	2		140	15	7.65	121	108	89	204 ± 1
GFS (E) 140° 15min HAc 1.2%	2	1.2	140	15	5.07	140	123	88	194 ± 4
GFS (E) 150° 15min	2		150	15	7.07	132	116	88	195 ± 6
GFS (E) 150° 15min HAc 1.2%	2	1.2	150	15	5.04	120	105	88	218 ± 5
GFS (E) 160° 15min	2		160	15	7.36	101	88	87	233 ± 13
GFS (E) 170° 30min	2		170	30	6.3	100	88	88	234 ± 9
GFS (E) 170° 15min	2		170	15	7.1	109	95	87	219 ± 8
GFS (E) 170° 5min	2		170	5	7.6	122	107	87	220 ± 5
GFS (E) 170° 5min HAc 2.4%	2	2.4	170	5	4.5	114	100	87	228 ± 5
GFS (E) 140° 15min Enzym C	-	2.8	140	15					240 ± 17
GFS (E) 150° 15min Enzym C	-	2.8	150	15					234 ± 9
GFS (E) 160° 15min Enzym C	-	2.8	160	15					264 ± 3
GFS (E) 170° 15min Enzym C	-	2.8	170	15					255 ± 3

Verminderung des TS / oTS durch Steam-explosion

Bei der Steam-explosion fester Substrate entsteht durch die Dampfeinwirkung – entsprechend der Temperatur, Verweilzeit, Isolation der Apparatur, etc. – eine Verdünnung mit Kondensatwasser. In Abbildung 39 im Anhang wird die Verdünnung der TS / oTS in der durchgeführten Versuchsreihe dargestellt. Es konnten Verminderungen der org. Trockensubstanzgehalte zwischen ca. 10 bis knapp 40 % gemessen werden.

Einfluss der Bedingungen auf den pH des Substrates

In Tabelle 3 sind die jeweils nach der Vorbehandlung gemessenen pH-Werte der einzelnen Chargen aufgeführt. Die mit Essigsäure katalysierten Behandlungen weisen die tiefsten pH-Werte von 4.5 bis 5.1, entsprechend der zugegebenen Menge. Ebenfalls ist eine tendenzielle Abnahme des pH-Wertes bei steigender Temperatur und Verweilzeit ersichtlich. Durch härtere Bedingungen werden vermehrt Substanzen mit saurem Charakter gebildet, welche wiederum die hydrolysierende Wirkung auf die Lignocellulose verstärken.



Einfluss der Temperatur

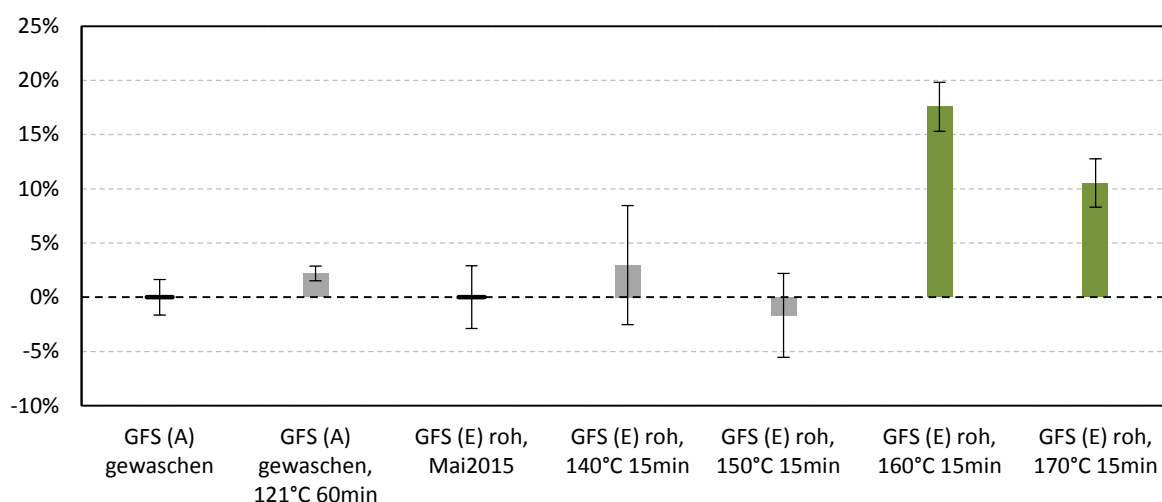


Abbildung 13: Prozentuale Mehr-/Mindererträge bezüglich des Temperatureinflusses thermochemisch behandelter GFS

Die Steam-Explosion-Vorbehandlung von GFS hat unter 150 °C keine besondere Wirkung auf den spez. Methanertrag. Die alternative Vorbehandlung von GFS mit Dampf bei 121 °C, wobei nicht schlagartig entlastet wurde, zeigte ebenfalls keine grosse Wirkung.

Bei Verweilzeiten von 15 min zeigen Temperaturen von 160 und 170 °C einen signifikanten Mehrertrag von knapp 20 % und ca. 10 %.

Einfluss der Verweilzeit

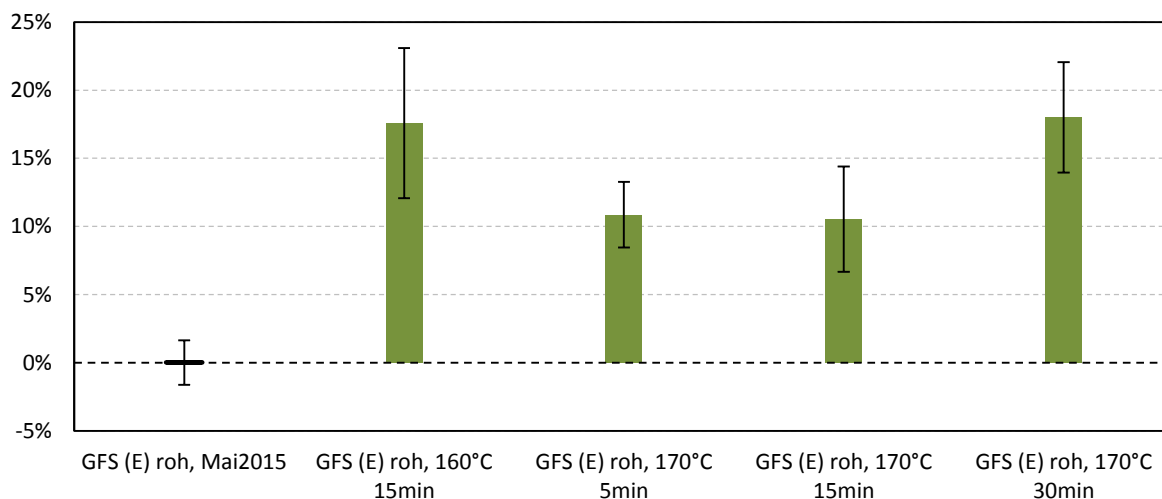


Abbildung 14: Prozentuale Mehr-/Mindererträge bezüglich des Einflusses der Verweilzeit thermochemisch behandelter GFS

Um den Einfluss der Verweilzeit besser zu verstehen, wurden bei 170 °C Haltezeiten von 5, 15 und 30 Minuten eingehalten, der Versuch bei 160 °C und 15 Minuten dient als Vergleich.

Bei 170 °C bewirken kurzen Verweilzeiten von 5 und 15 Minuten etwa 10 % mehr Methanertrag.



Eine Verlängerung der Verweilzeit auf 30 Minuten bei 170 °C lässt den Mehrertrag wieder auf knapp 20 % ansteigen, etwa derselbe Wert wie bei 10 °C tieferen Bedingungen und halbiert Verweilzeit. Die entsprechend dem Temperaturniveau verschieden ablaufenden Reaktionsmechanismen können durch längere Haltezeiten positiv beeinflusst werden.

Einfluss der Säurezugabe

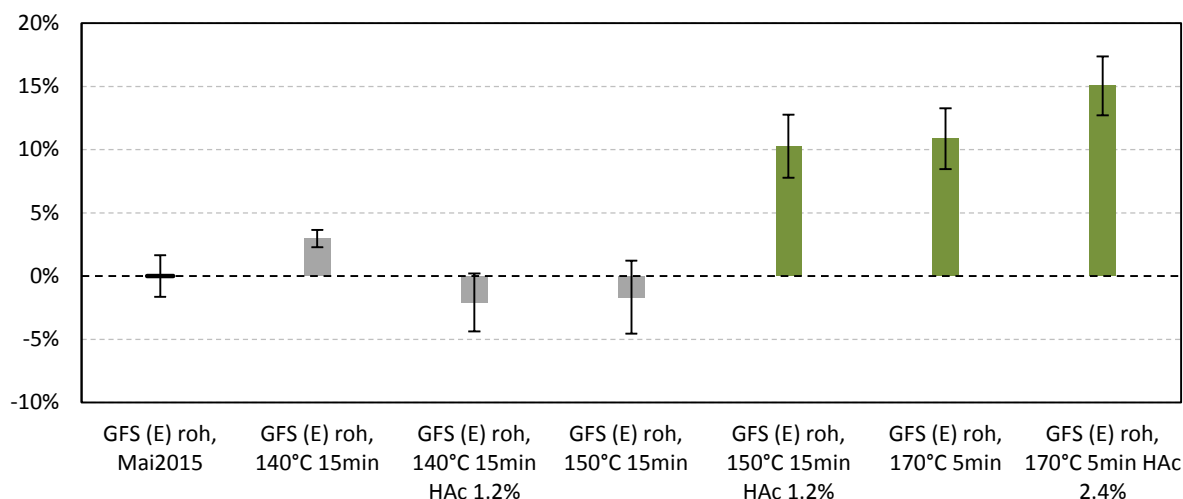


Abbildung 15: Prozentuale Mehr-/Mindererträge bezüglich des Einflusses der Essigsäurezugabe (HAc) thermochemisch behandelter GFS

Der zusätzliche Methanertrag durch die Zugabe von Essigsäure ist kompensiert, die Berechnung dazu ist im Anhang aufzufinden.

Bei 140 °C und 15 min hat die Zugabe von 1.2 % (w/w FM) Essigsäure keinen positiven Einfluss.

Ab 150 °C scheint die Zugabe von 1.2 % (w/w FM) Essigsäure zu wirken und verbessert den spez. Mehrertrag um 10 %. Eine Verdoppelung der Essigsäuremenge und eine Temperatur von 170 °C lässt – bei verkürzter Verweilzeit von 5 min – den Mehrertrag auf 15 % ansteigen. Die Zugabe von Essigsäure beschleunigt, nebst der erhöhten Temperatur, die Degradation der Lignocellulose.



Einfluss der nachgeschalteten enzymatischen Hydrolyse

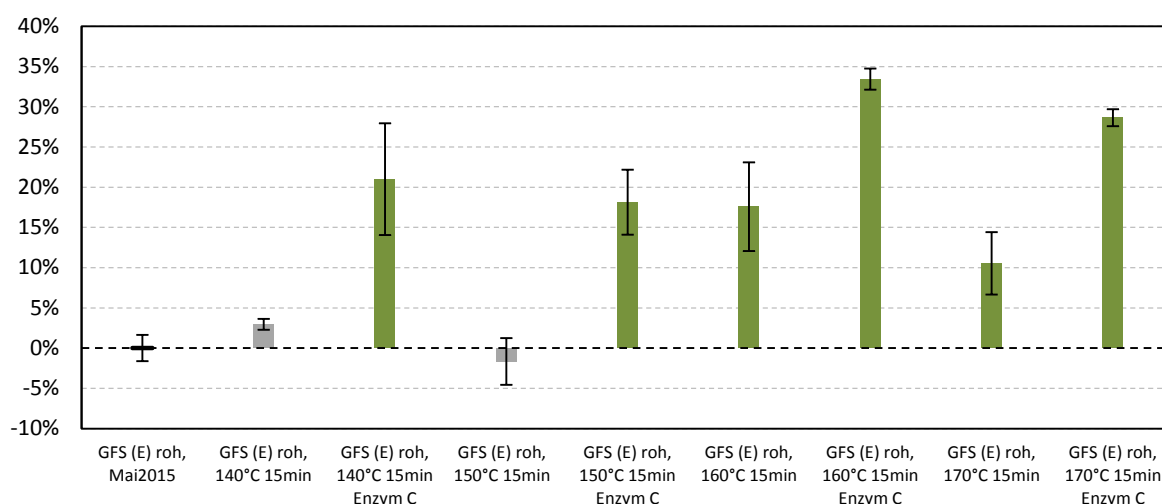


Abbildung 16: Prozentuale Mehr-/Mindererträge bezüglich des Einflusses einer nachgeschalteten enzymatischen Hydrolyse thermochemisch behandelter GFS. Als Referenz dient der unbehandelte Feststoff.

In diesem Diagramm ist die Wirkung der nachgeschalteten enzymatischen Hydrolyse von dampfexplodierten GFS dargestellt. Hier sind alle Werte auf die rohen GFS bezogen, in Kap. 5.2.5 sind die Effekte bezüglich der jeweiligen unhydrolysierten Pendants ausgeführt. Die enzymatische Behandlung ist im Anhang A2 beschrieben.

Im Gegensatz zur rein thermochemischen Behandlung bei tieferen Temperaturen von 140 °C und 150 °C bewirkt die Kombination mit einer nachgeschalteten enzymatischen Hydrolyse eine signifikante Verbesserung von ca. 20 %.

Die Behandlung bei 160 °C bietet alleine durch die StEx schon einen guten Mehrertrag, der mit enzymatischer Nachbehandlung auf 35 % gesteigert werden kann. Dies ist von allen durchgeführten Laborversuchen die höchste gemessene Steigerung.

Die Steam-Explosion bei 170 °C erzeugt etwa 10 % Mehrertrag. Durch die Kombination mit der enzymatischen Hydrolyse wird eine Steigerung auf knapp 30 % erwirkt. Möglicherweise werden bei diesen Bedingungen vermehrt Stoffe gebildet, welche die Enzymwirkung vermindern.



Zusammenfassung Laborresultate Steam-Explosion

- Vorbehandlungen bei Temperaturen unter 150 °C bewirken für GFS keinen signifikanten Mehrertrag. Bei 160 °C und 15 min Verweilzeit steigt die spez. Methanausbeute auf 233 Nl / kg oTS, einem Mehrertrag von knapp 20 %.
- Bei der höchsten getesteten Temperatur von 170 °C, bewirkt eine verlängerte Verweilzeit von 30 min einen erhöhten Mehrertrag von ebenfalls knapp 20 %.
- Die Zugabe von Essigsäure bewirkt eine Steigerung des Mehrertrages von 10 bis 15 %, nennenswerterweise schon bei 150 °C. Es besteht die Tendenz einer beschleunigenden Wirkung bei höherer Temperatur und kurzer Verweilzeit.
- In Kombination mit einer nachgeschalteten enzymatischen Hydrolyse (jedoch relativ hohe Dosierung der Enzyme) bestehen schon bei 140 °C bessere Methanausbeuten, im besten Fall bis zu 35 % Mehrertrag.

Vergleich mit Literaturdaten

Die Steam-Explosion gehört zu den vielversprechendsten Vorbehandlungstechnologien zur Aufbereitung von Lignocellulose (Mosier, et al. 2005).

Um die maximale Methanausbeute von stark lignocellulosehaltigem Material zu eruieren, wurde die Steam-Explosion von (Liu, et al. 2002) zweifach angewendet. Insgesamt wurde das Substrat dreimal anaerob vergoren und dazwischen zweimal bei 240 °C und 5 min behandelt. So konnte der kumulative Methanertrag von 247 auf 381 Nl / kg oTS erhöht werden, was einer Steigerung von 54 % entspricht. Der Abbaugrad konnte von 48 % auf 72 % erhöht werden. Die Faseranalytik bestätigte, dass Cellulose und Hemicellulose jeweils zu etwa 70 % abgebaut wurden, das Lignin nur zu etwa 20 %.

Die Anwendung von Dampf, ohne explosives Entlasten, schliesst ebenfalls Lignocellulose auf, wobei die abrasiven Effekte auf die Apparatur vermindert werden können. Der Methanertrag aus flüssigem Gärrest separierter Biofasern konnte so gesteigert werden (Bruni, Jensen und Angelidaki 2010). Die stärkste Zunahme von 67 % konnte bei Bedingungen von 155 °C und 15 min erreicht werden; jedoch mit der Zugabe von Schwefelsäure (2.1 % w/w FM). Ohne die Zugabe von Säure und bei einer Temperatur von 180 °C stieg die Ausbeute noch um 29 %. Die Autoren nennen eine Steigerung der Methanausbeute von 18.6 auf 30.7 m³ CH₄ / t Feuchtgewicht. Unter der Annahme, dass der oTS 15 % beträgt, konnte der spez. Methanertrag von 124 auf 205 Nl / kg oTS erhöht werden.

Um die Säurebildung und somit auch den Hydrolyseprozess während der Dampfbehandlung zu erhöhen, kann dem Prozess (Luft-) Sauerstoff zugegeben werden. Diese als "Wet Oxidation" bezeichnete Behandlung (ohne explosionsartiges Entlasten) verbessert die Fraktionierung von Hemicellulose und Lignin, wodurch eine reinere Cellulosefraktion in der festen Phase zurückbleibt (McGinnis, Wilson und Mullen 1983). Der erhöhte Wasseranteil ("Wet") bietet einerseits den Vorteil, dass herausgelöste Stoffe verstärkt in Lösung bleiben und andererseits das zusätzliche Wasser wertvolle Reaktionsmechanismen unterstützt. Durch die Sauerstoffzugabe konnten bis zu 50 % des Lignins herausgelöst werden (Martín, Marcet und Thomsen 2008). Dabei konnte – im Vergleich zur Steam-Explosion - auch die vermehrte Bildung aliphatischer Säuren und Phenolen beobachtet werden.



Die "Wet-Explosion" stellt eine Kombination der beschriebenen Methoden dar. Die Anwendung eines relativ wässrigen, evtl. sauerstoffhaltigen Reaktionsmilieus unter Dampfhitze und anschliessendem explosionsartigen Entlasten soll einen noch erweiterten Aufschluss bieten. Vergorene, aus Gärrest separierte Fasern mit einem spez. Methanertrag von ca. 90 Nl / kg oTS konnten soweit aufgeschlossen werden, sodass ca. 200 Nl / kg oTS resultierten (Biswas, Ahring und Uellendahl, Improving biogas yields using an innovative concept for conversion of the fiber fraction of manure 2012). Selbst das kontinuierlich gemessene Methanpotential konnte so um ca. 75 % erhöht werden.

Bei zu harschen Bedingungen wie z.B. >200 °C, 20 bar Sauerstoff und 2 h Verweilzeit kann das organische Material sehr stark degradiert werden, was zu verminderten Methanausbeuten führt (Strong, McDonald und Gapes 2011).

Anwendungstauglichkeit dieser Vorbehandlungsmethode

Die thermochemische Methode der Steam-Explosion, alleine oder in Kombination mit einer enzymatischen Hydrolyse, wird im Bereich der Bioethanolproduktion aus Stroh bereits angewandt. Deshalb ist das Verfahren prinzipiell auch auf Güllefeststoffe übertragbar.

Unterschiedlich ist bei Güllefeststoffen jedoch der höhere Wassergehalt von ca. 80 %, was die Konsequenz eines höheren Energieeintrags wegen der Erwärmung des zusätzlichen Wassers bei der thermischen Behandlung nach sich zieht. Der Energieaufwand für die thermische Behandlung liegt bei etwa 10 % des Energieinhalts der Biomasse und kann in der Praxis vollständig durch Abwärme, z.B. von einem BHKW gedeckt werden.

Ein Problem bei der Steam-Explosion ist die mechanische Abnutzung der Bauteile und der damit verbundenen hohen Wartungskosten (Uellendahl, et al. 2014).

Als vorteilhaft erweist sich die gute Steuerbarkeit des Prozesses. Eine schnelle und relativ einfache Adaption auf wechselnde Biomasse ist gewährleistet.

Die durchgeführten Versuche bestätigen, dass organische Säuren mineralische Säuren ersetzen können, wobei deren Wirkung schwächer ausfällt. Temperaturen ab 160 °C und Verweilzeiten ab 15 min sind bei GFS zielführend. Die enzymatische Hydrolyse funktioniert in Kombination mit Steam-Explosion deutlich besser.

Die Laborversuche haben das grundsätzliche Potential aufgezeigt. Welche Prozessmethode, nebst den entsprechenden Prozessparametern, den effizientesten Aufschluss erwirkt ist noch offen. Der Vorteil eines verbesserten Ligninaufschlusses durch die Zugabe von Sauerstoff wird in Kap. 5.7.2 angesprochen. Die Vorbehandlung von GFS mit Dampfhitze ist eine vielversprechende Methode, die genauer verfolgt werden sollte.



5.2.5. Biochemische Vorbehandlung

Resultate der Laborversuche

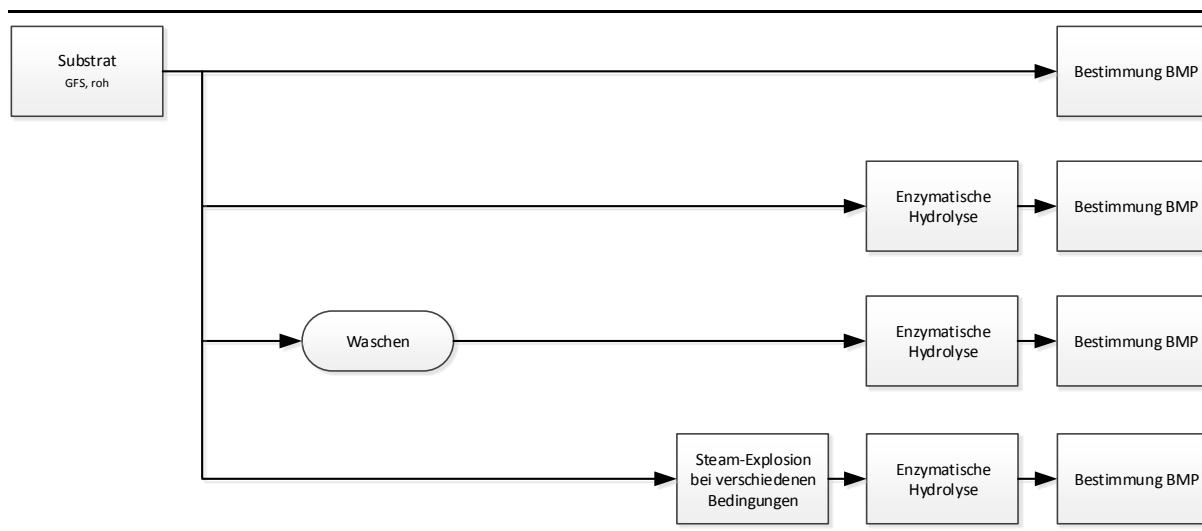


Abbildung 17: Methodisches Vorgehen zur enzymatischen Hydrolyse von Güllefeststoffen (GFS) und Kombinationen mit anderen Vorbehandlungsmethoden.

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der Enzyme, die nachfolgend auch in der kombinierten thermisch-enzymatischen Vorbehandlung von Güllefeststoffen zum Einsatz kamen, wurden die Enzyme zuvor an rohen und gewaschenen GFS getestet. Der Sinn des Waschens (Filter 500 Mikron Maschenweite) der Feststoffe liegt darin, nur die eigentlichen Feststoffe zu untersuchen, ohne den Hintergrund der noch vorhandenen anhaftenden Flüssigkeit und Feinpartikel, welche etwa 70 % der separierten GFS ausmacht. Nach der enzymatischen Behandlung wurde in Gasbildungsversuchen das Methanpotential ermittelt. Diese Untersuchungen wurden nur punktuell mit ausgewählten Proben durchgeführt.

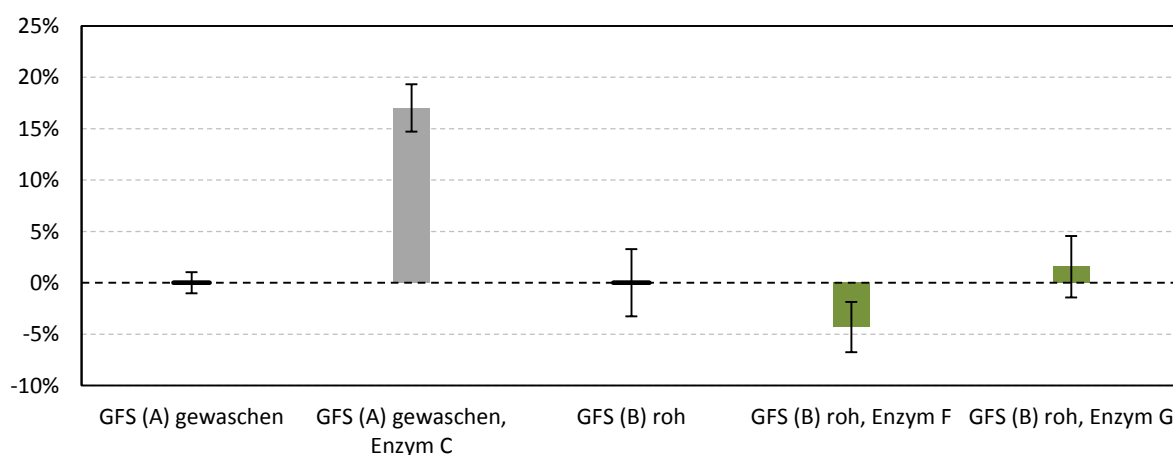


Abbildung 18: Prozentuale Methan Mehr- oder Mindererträge durch enzymatische Vorbehandlung der Güllefeststoffe (GFS) mit ausgewählten hydrolytischen Enzymen. Enzym C ist eine gereinigte Cellulase, F und G sind Enzymmischungen für die Hydrolyse von Lignocellulose. Diese Enzyme wurden wie oben dargestellt mit anderen Vorbehandlungsmethoden kombiniert.



Die gereinigten Enzyme, bzw. Enzymmischungen hatten im Allgemeinen keinen signifikanten Einfluss auf den Methanertrag aus rohen Rindergüllefeststoffen. Einzig im Experiment mit zuvor mit Wasser gewaschenen GFS wirkten die zugegebenen Enzyme zufriedenstellend. Das Ergebnis zeigt, dass die Enzyme funktionieren, aber der Flüssiganteil der Gülle Stoffe enthält, welche hemmend auf die Enzyme wirken (z.B. Lignin und Huminstoffe), was auch durch andere Studien bestätigt wurde. In der Praxis wird das Waschen der Güllefeststoffe wahrscheinlich keine grosse Rolle spielen, da es zu aufwändig ist.

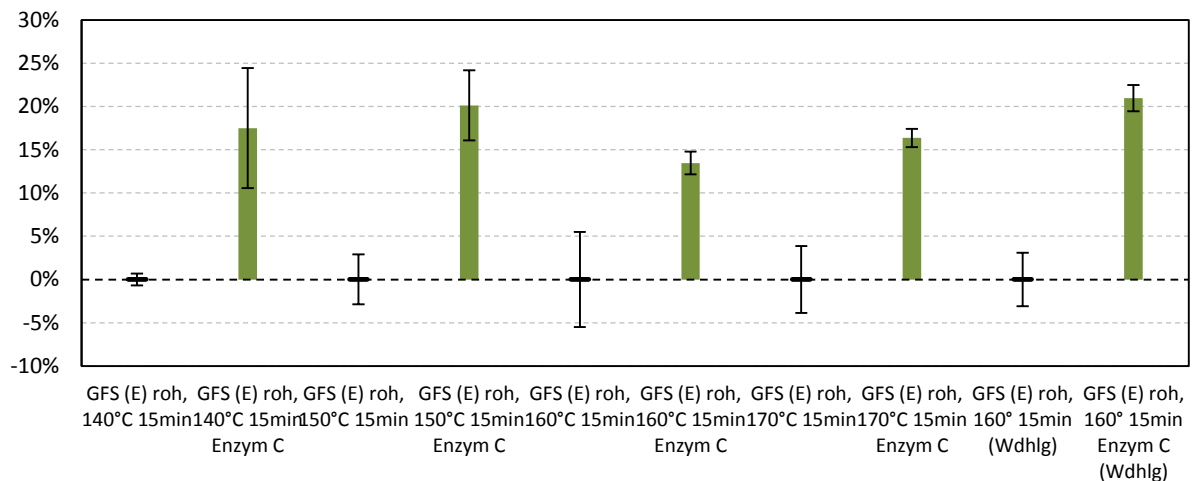


Abbildung 19: Prozentuale Methan Mehrerträge aus Güllefeststoffen (GFS) durch die kombinierte thermisch-enzymatische Vorbehandlung.

Durch die Kombination der Steam-Explosion Methode und nachfolgender enzymatischer Hydrolyse wurden fast durchwegs 15 bis 20 % höhere Mehrerträge aus GFS erzielt. Die Steam-Explosion scheint die Lignocellulose in einer Weise aufzuschliessen, die für die Enzyme vorteilhaft ist. Die Messergebnisse schwankten bei Wiederholungsversuchen erheblich um bis zu 8 %. Warum die Methode einmal besser oder weniger gut wirkt, ist unklar und kann nur durch eingehende Studien geklärt werden.

Zusammenfassung Laborresultate

- Die enzymatische Behandlung von rohen GFS bringt keinen Methan Mehrertrag.
- Enzyme sind wirksam, wenn die GFS zuvor mit Wasser gewaschen wurden.
- Die Kombination von Steam-Explosion mit enzymatischer Nachbehandlung erzielte durchwegs 15-20 % Methan Mehrertrag. Das Maximum lag bei +21 %.
- Die Ergebnisse zeigen starke Schwankungen, die Ursache ist unklar.



Vergleich mit Literaturdaten

Exakt vergleichbare Literaturdaten gibt es hierzu nicht, da Ausgangsstoffe und Produkte unterschiedlich sind oder Kontrollexperimente fehlen. (Theuretzbacher, Lizasoain, et al. 2015) behandelten Weizenstroh mit Steam-Explosion und erzielten dadurch einen Methan Mehrertrag von lediglich 2.8 %, jedoch eine beschleunigte Methan Bildungskinetik. In der Bioethanol Produktion wurde eine 39 % Steigerung der Ethanol Ausbeute beschrieben, nachdem Zuckerrohr Bagasse mit Steam-Explosion behandelt, gewaschen und enzymatisch behandelt wurde (Ramos, et al. 2015).

(Bruni, Jensen und Angelidaki 2010) beobachteten, dass die Steigerung der Methanausbeute aus vergorenen GFS mittels enzymatischer Behandlung erst in Kombination mit Steam-Explosion richtig funktioniert.

Lignin hat auf die Hydrolysewirkung der Enzyme einen grossen Einfluss (Várnai, Siika-aho und Viikari 2010). Bei Rohmaterial, das vorgängig von Lignin befreit wurde, konnte der Hydrolysegrad verdoppelt werden. Mit steigendem Ligninanteil im Substrat sind für einen vollständigen Umsatz höhere Enzymdosierungen vonnöten. Während für die Umsetzung von reiner Cellulose 10 FPU / g ausreichen, sind bei 3.5 % Ligninanteil 60 FPU / g einzusetzen (Boussaid und Saddler 1999). Refiner-Holzstoff (Rohprodukt für Zeitungspapier) mit 28 % Lignin kann selbst mit 750 FPU / g nicht vollständig zu Glucose umgewandelt werden.

Eine FPU (*Filter Paper Unit*) Einheit entspricht der Enzymaktivität welche bei 50 °C in 60 min 2 mg Glucose aus einem Streifen Filterpapier freisetzt (Adney und Baker 2008).

Zum Vergleich: In den durchgeführten Laborversuchen wurden ca. 60 FPU/g eingesetzt (bezogen auf Cellulose).

Anwendungstauglichkeit dieser Vorbehandlungsmethode

Trotz einiger positiver Resultate ist die Applikation von Enzymen im Zusammenhang mit der technischen anaeroben Vergärung nicht zu empfehlen. Die Anwendung auf Gülle ist nicht zielführend (Warthmann, et al. 2012). Enzyme im Biogasfermenter oder in einem vorgeschalteten Fermenter auf Güllefeststoffe anzuwenden ist ebenfalls nicht zu empfehlen.

Der in der Literatur beschriebene Effekt der "Adsorption" von Enzymen an Lignin und anderen Substanzen vermindert die Wirkung von Enzymen massiv. Der durchgeführte Versuch mit gewaschenen GFS zeigte dieses Hemmprinzip klar auf, wobei eine Aufreinigung der Substrate aber keine sinnvolle Lösung für die Praxis darstellt. Die kombinierte enzymatische Behandlung von GFS mit Steam-Explosion verbessert die Enzymwirkung.

Die beschriebenen Anwendungen basieren auf relativ einfachen Substratgemischen, die anaerobe Vergärung bietet mit einem bedeutend komplexeren Stoffgemisch wesentlich schlechtere Voraussetzungen. So sind hohe Dosierungen nötig, welche einen wirtschaftlichen Betrieb in Frage stellen.



5.2.6. Biologische Vorbehandlung mit aeroben Pilzen

Resultate der Laborversuche

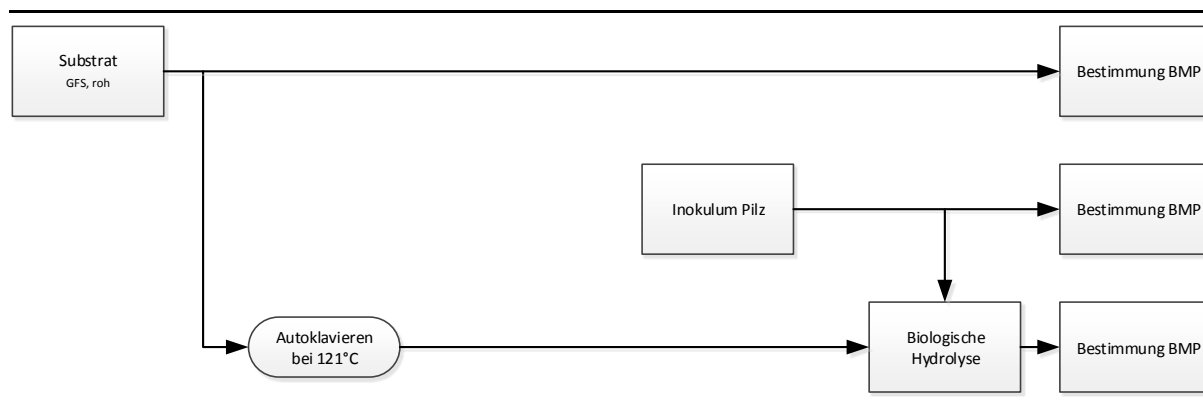


Abbildung 20: Methodisches Vorgehen zur biologischen Vorbehandlung der Güllefeststoffe (GFS)

Durchführung: Pilzkulturen wurden mit autoklavierten GFS gemischt und im Schüttler bei 25 °C inkubiert. Danach wurde das Methanpotential der Mischung bestimmt. Die Daten sind um den Biomasse- und Mediumseintrag der Pilzkulturen korrigiert. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Effekt von drei verschiedenen aeroben Pilzkulturen auf den Methanertrag aus GFS untersucht. In Abbildung 21 sind nur besten Resultate aufgeführt.

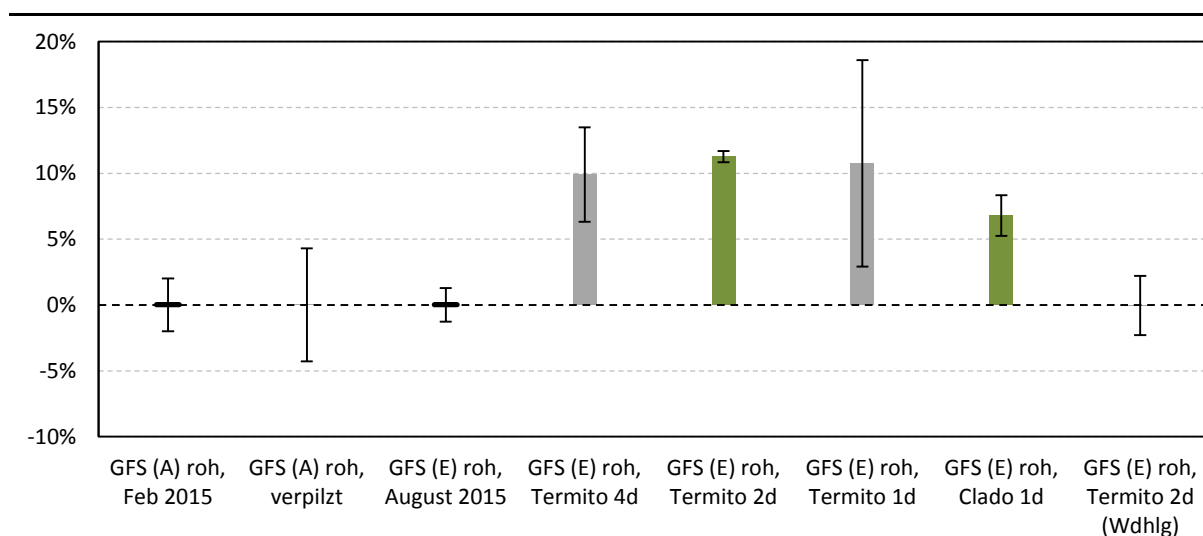


Abbildung 21: Prozentuale Mehr-/Mindererträge durch biologisch behandelter GFS

Die erste Serie der Pilz Vorbehandlung zeigte einen 10 – 12 % höheren Methanertrag im Vergleich zur Referenz nach einer Inkubation von 1 bis 4 Tagen mit der Kultur von *Termitomyces*. Mit dem Pilz *Cladosporium cladosporioides* konnte ein Methanmehrtrag von ca. 7 % erreicht werden. In einem Wiederholungsversuch konnte das Ergebnis nicht bestätigt werden. Vermutlich war das Pilzinokulum nicht mehr aktiv. In einigen Experimenten mit Pilzen wurden keine bis negative Methan Mehrerträge beobachtet, was auf eine Hemmung der Vergärungsbiologie oder aber auf eine übermäßige Veratmung des Substrates hinweist. Eine spontan verpilzte Probe (lange Lagerung im Kühlschrank) der GFS zeigte keinen erhöhten Methanertrag.



Cellulase-Aktivität von Pilzüberständen

Ergänzend zu den Methanerträgen wurde die enzymatische Aktivität der Pilzüberstände nach dem klassischen Filterpapiertest (FPU-Test) gemessen.

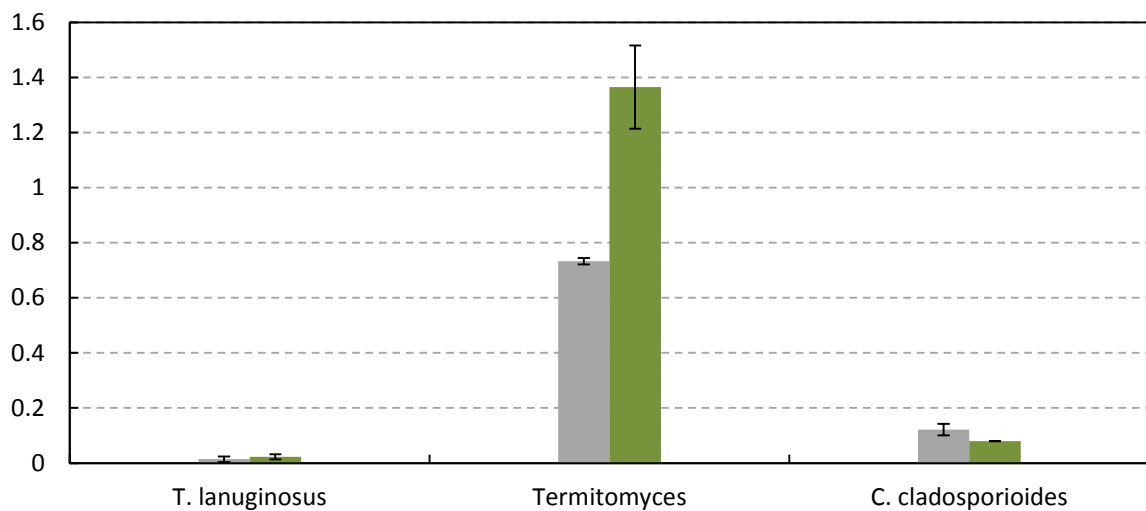


Abbildung 22: Cellulase-Aktivitäten der Pilze mit FPU Test [FPU mg⁻¹Totalprotein.] graue Balken; Pilzüberstände ohne Zusatz bei pH 7, *C. cladosporioides* und *Termitomyces* sp. bei 25 °C, *Thermomyces lanuginosus* bei 45 °C, grüne Balken: Pilzüberstände in Puffer bei pH 4.8 und bei 45 °C

Die höchste Gesamt-Cellulase-Aktivität wies *Termitomyces* mit 1.37 ± 0.21 FPU mg⁻¹Totalprotein bei pH 4.8 und 45 °C auf. Wurde ein pH von 7.0 eingestellt und die Temperatur auf die Wachstumstemperatur von 25 °C eingestellt, fiel die Aktivität beinahe auf die Hälfte. *C. cladosporioides* wies bei 45 °C als einziger Pilz eine geringere Aktivität als bei Kultivierungsbedingungen (25 °C, pH 7.7) auf. Der thermophile Pilz *Thermomyces lanuginosus* zeigte die geringste Cellulase-Aktivität.

Zusammenfassung Laborresultate

- Spezielle aerobe Pilzkulturen zur Substratvorbehandlung können den Methanertrag aus GFS signifikant um 10 - 12 % steigern. Dabei wurde noch keine Optimierung vorgenommen.
- Eine Inkubationsdauer der Pilze von einem Tag ist völlig ausreichend. Wird länger inkubiert, "fressen" die Pilze einen Teil der leicht verfügbaren Biomasse weg. Der Methanertrag sinkt dadurch.
- Die enzymatische Aktivität der Pilze konnte experimentell nachgewiesen werden. Sie unterscheidet sich unter den untersuchten Arten erheblich und kann relativ schnell verlorengehen.



Vergleich mit Literaturdaten

Es liegen wenig vergleichbare Literaturdaten zur Pilzvorbereitung vor. (Liu, et al. 2014) behandelten gewaschenes Maisstroh mit dem Weissfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium*. Nach einer Vorbereitungsdauer von 15 Tagen wurde eine 32.6 % höhere Methanausbeute im Vergleich zu ungewaschenem, nativem Maisstroh erreicht. Die Kontrolle entspricht jedoch nicht exakt dem Ansatz mit der Pilzbereitung. In den vorliegenden eigenen Experimenten konnte ein signifikanter Methan Mehrertrag bereits nach einem Tag Inkubation erreicht werden.

Die biologische Vorbereitung mit einem aus der Umwelt isolierten Stamm des *Trichoderma reesei* konnte den Methanertrag von Sisalfasern steigern (Muthangya, Mshandete und Kivaisi 2009). Die Applikation von 10 % w/w Pilzinokulum während 4 Tagen steigerte den Ertrag von 145 auf 203 Nl CH₄ / kg oTS, einem Plus von 40 %.

Auch die Behandlung von Güllefeststoffen mit einem Hemicellulose abbauenden Bakterium (aus Umwelt isoliert) lieferte positive Resultate (Angelidaki und Ahring 2000). Die Inkubation während 7 Tagen bei 70 °C steigerte das Methanpotential um 30 %, d.h. von 230 (unbehandelt) auf 300 Nl CH₄ / kg oTS.

Anwendungstauglichkeit dieser Vorbereitungsmethode

Pilze sind relativ einfach auf zuckerhaltigen Substraten zu kultivieren. Bei einer zuverlässigen Steigerung des Methanertrags aus GFS und anderen lignocellulosehaltigen Substanzen von > 10 % erscheint diese Methode energetisch interessant. Das Pilzinokulum könnte einfach in die Vorgrube einer Biogasanlage gemischt werden, um unter aeroben Bedingungen seine positive Wirkung zu entfalten. In einer grossen zentralen Biogasanlage, die auf GFS spezialisiert ist, könnte sich der Aufwand der Pilzkulturherstellung lohnen. Es ist darauf zu achten, dass das Pilzinokulum frisch ist, die Inkubationstemperatur 25 °C oder höher beträgt und der pH Wert vorteilhafterweise im sauren Bereich um 5.0 liegt.

Durch eine biologische Vorbereitung können beachtliche Steigerungen erzielt werden, auch bei relativ hohem Anfangsniveau, jedoch sind dafür meistens lange Verweilzeiten vonnöten. Nebst Pilzen sollte auch die biologische Vorbereitung mit Bakterien in Betracht gezogen werden. Die Anwendung von aeroben oder mikroaeroben Mikroorganismen, welche höhere Stoffwechselraten ausbilden, kann für eine Verkürzung der Verweilzeiten interessant sein. Die Optimierung solcher Applikationen stellt eine wichtige Bedingung dar. Die durchgeführten Laborversuche deuten das Potential für GFS an.



5.2.7. Biologische Vorbehandlung durch Silierung

Resultate der Laborversuche

Der Einfluss der Silierung auf Güllefeststoffe wurde im Folgenden untersucht. Frisch geerntete stärke- und zuckerreiche Substrate wie Mais-Ganzpflanzen, Zuckerrüben und Wiesengras wurden von Hand zerkleinert, mit GFS in verschiedenen Anteilen gemischt, mit Silierhilfsmittel *Silasil Energy*® Lösung besprüht und unter Sauerstoffabschluss 6 Wochen bei 22 °C inkubiert. Das Methanpotential des silierten Materials wurde nach pH Korrektur bestimmt. Unsilierte Proben dienten hierbei als Kontrollen. Die Korrektur der TS/oTS erfolgte nach Weissbach (Schumacher 2013), damit der hohe Anteil flüchtiger Fettsäuren korrekt berücksichtigt ist.

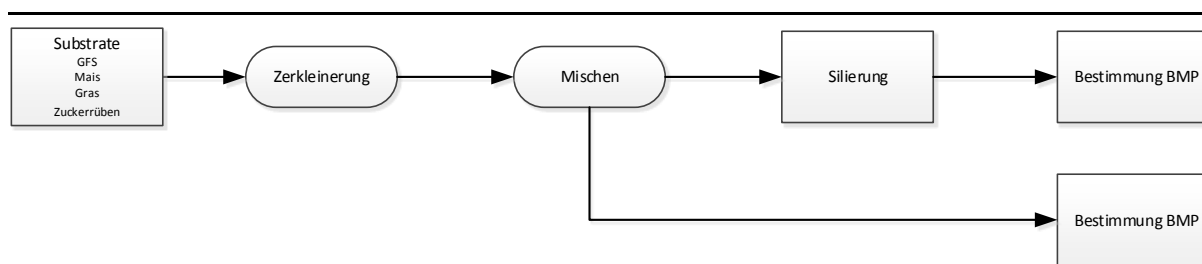


Abbildung 23: Schema des methodischen Vorgehens zur Silierung der Güllefeststoffe (GFS).

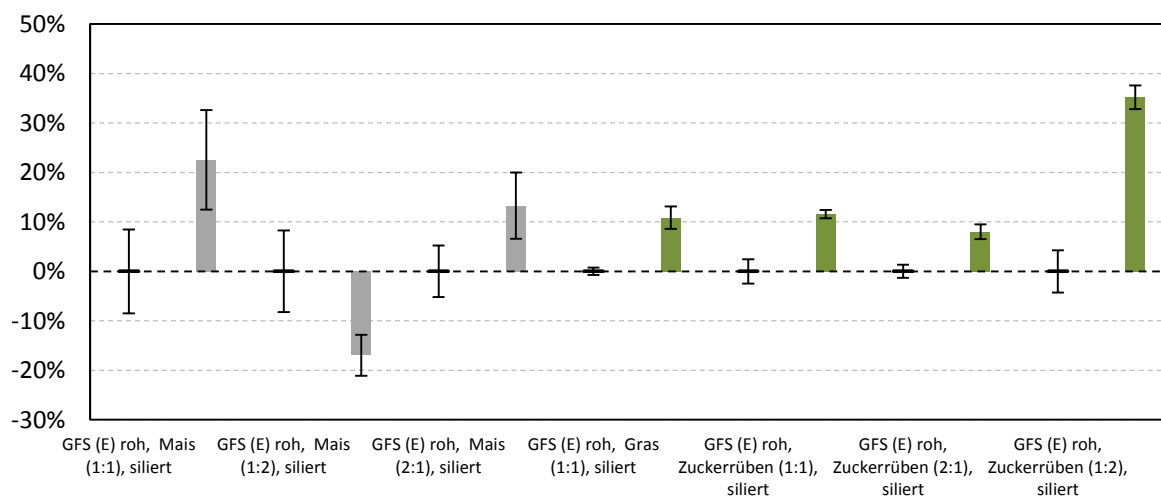


Abbildung 24: Prozentuale Mehr- und Mindererträge durch die Silierung der GFS gegenüber den unsilierten Kontrollen.

Bei fast allen Ansätzen war der Methanertrag gegenüber den unsilierten Kontrollen 8 – 35 % erhöht. Der höchste Methanmehrtrag tritt bei Zuckerrübensilage auf (+35 %). Statistisch sind die Ansätze mit Gras und Zuckerrüben signifikant, die Ansätze mit Mais sind es nicht. Das relative inhomogene Ausgangsmaterial beim Mais ist vermutlich für die grosse Streuung der Resultate sowohl bei den Kontrollen, wie auch bei den Silagen verantwortlich. Das einzige nach unten abweichende Resultat (Mais 1:2) ist wahrscheinlich auf eine Fehlgärung zurückzuführen, was auch am hohen Gehalt an Ethanol und Buttersäure in Abbildung 25 zu erkennen ist.

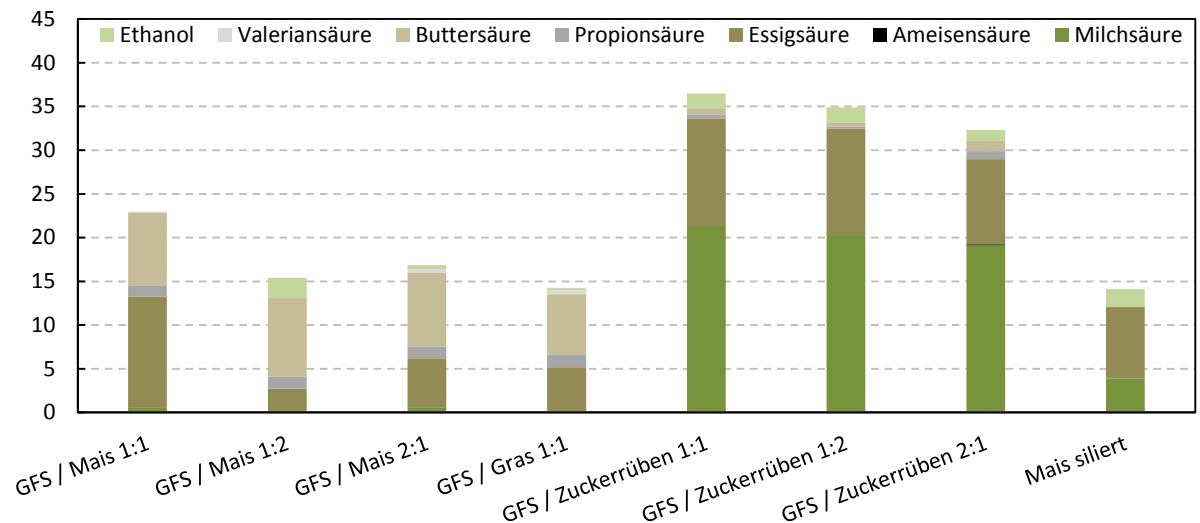


Abbildung 25: Gehalt [g/kg FM] an organischen Säuren in den Silagemischungen nach 6 Wochen Inkubationsdauer.

Die Fettsäurespektren zeigen die Qualität der Silierung. Milchsäure und Essigsäure sollten die Hauptprodukte der Silierung durch das Silierhilfsmittel *Silasil Energy®* darstellen. Dies wurde bei Zuckerrüben erreicht, bei Mais und Gras jedoch nicht, wo - neben Essigsäure - noch erhebliche Konzentrationen an Buttersäure entstanden sind. Die Buttersäureproduzierenden Mikroorganismen (Clostridien) wurden sehr wahrscheinlich durch die Güllefeststoffe eingetragen und haben die Silierung in der Milchsäurebildung gestört. Wurde Mais nicht mit GFS gemischt, verlief die Silierung einwandfrei.

Zusammenfassung Laborresultate

- Während 6 Wochen silierte Mischungen von GFS mit Mais, Gras, Zuckerrüben wiesen höhere Methanerträge auf, als deren entsprechende unsilierte Mischungen. Bei Mais war der Mehrertrag jedoch nicht statistisch abgesichert.
- Durch die unsterilen GFS kann die Silierung (Milchsäurebildung) mikrobiologisch gestört werden, was an den Säurespektren klar zu erkennen war.

Vergleich mit Literaturdaten

Die Silierung von Güllefeststoffen zur Steigerung der Methanausbeute hat bis anhin noch niemand publiziert. Über die Silierung von Energiepflanzen wie Mais gibt es Untersuchungen, die zeigen, dass der Methanertrag durch Silierung und damit verbundener Vorhydrolyse des Materials nicht wesentlich erhöht ist (Mukengele und Oechsner 2007). Die Autoren erklären dies damit, dass durch Silierung nur die einfach abzubauenen Zucker, jedoch nicht die schwer abbaubaren Substanzen hydrolysiert werden. Im Laufe der Silierung kann es unbeachtet zu Ausbeuteverlusten durch flüchtige Produkte wie Ethanol und Essigsäure kommen, wenn das System nicht komplett geschlossen ist.



Anwendungstauglichkeit dieser Vorbehandlungsmethode

Die Co-Silierung von GFS erfüllt zwei Funktionen; zum einen findet ein Voraufschluss der faserhaltigen GFS statt, was den Methanertrag steigert und zum anderen ermöglicht sie eine energetisch stabile Lagerung der GFS während Monaten (bei optimalen Bedingungen ohne Verluste). Ob die Silage-Biologie auch die schwerabbaubaren Fasern angreift, ist nach wie vor nicht ausgeschlossen, konnte jedoch mit den durchgeführten Versuchen nicht ermittelt werden und wäre ein interessantes Gebiet für weitere Untersuchungen.

Die Methode der Silierung von Güllefeststoffen kann sehr leicht in die Praxis umgesetzt werden, da die Silierung von Futterstoffen oder Biogassubstraten eine gängige Art der Substratkonservierung darstellt. Auch wenn keine grosse Steigerung des Methanertrags aus GFS zu erwarten ist, kann sie der Speicherung von Substraten für die Wintermonate dienen, in denen eher Substratknappheit herrscht. Die Zugabe von GFS kann bei problematischen Substraten wie z.B. Rasenschnitt zu besseren Eigenschaften hinsichtlich der Vergärung führen.

Es wird von den Autoren empfohlen, die Methode der Silierung in einem Feldversuch zu untersuchen. Als Cosubstrat für die Silierung wird Wiesengras in einer 1:1 Mischung mit GFS und das Animpfen mit einem heterofermentativen Silierhilfsmittel empfohlen, welches für Biogassubstrate entwickelt wurde.



5.3. Separierung

- Die Separierung trennt das komplexe “Stoffgemisch” Rohgülle in zwei Fraktionen, die eine gezielte und effizientere Vorbehandlung bzw. Vergärung ermöglichen.
- Die einfache Separiertechnik benötigt einen geringen Energiebedarf und stellt eine Feststoff-Fraktion mit hohem Energiepotential (~ 50 %) und geringer Masse (~ 15 %) bereit. Diese Fraktion kann im Vergleich zu Rohgülle mit geringerem Energieaufwand transportiert und in einer zentralen Anlage zielgerichteter vorbehandelt und vergoren werden.

5.3.1. Trennwirkung



Abbildung 26: Die Siebpressschnecke (links) wird zur Separierung der Rohgülle verwendet. Die Feststoffe (rechts) werden mittels Förderband beispielsweise direkt in den Anhänger weiterbefördert.

Die Separierung der Rohgülle erfolgte mit einer Siebpressschnecke (Abbildung 26). Das Gerät wird überbetrieblich als fahrbare Anlage eingesetzt. Die Siebpressschnecke verfügt über Spaltsiebe mit 0.25 mm Spaltweite.

Die Gehalte in den einzelnen Fraktionen nach der Separierung sind in Tabelle 4 erwähnt. Die Dünngülle weist im Vergleich zur Rohgülle reduzierte Gehalte in der TS und oTS sowie bei allen Nährstoffen auf. Die Feststoffe enthalten deutlich höhere Gehalte an TS von rund 20 % und mehr mit hohen oTS-Anteilen von über 88 %. Der N-Gehalt in den Feststoffen ist bei den meisten Betrieben höher als in der Rohgülle. Ebenso ist bei allen Betrieben der Phosphatgehalt im Feststoff höher. Auf die Fracht bezogen, findet in den Feststoffen aber durchwegs eine Abreicherung der Nähstoffe statt (Abbildung 3).



Tabelle 4: Gehalte in der Rohgülle, Dünngülle und Feststoffen der Betriebe A bis E (oTS in % der TS)

Produkt	TS %	oTS %	N _{tot} kg/t	P ₂ O ₅ kg/t	K ₂ O kg/t
Rohgülle Betrieb A	5.3%	73.3%	2.75	1.07	3.99
Dünngülle Betrieb A	4.1%	66.7%	2.66	1.02	3.91
Gülfeststoffe Betrieb A	18.8%	88.7%	2.44	1.39	3.57
Rohgülle Betrieb B	5.7%	74.5%	2.45	1.15	2.53
Dünngülle Betrieb B	3.9%	64.9%	2.34	1.15	2.65
Gülfeststoffe Betrieb B	23.8%	90.5%	3.09	1.37	2.16
Rohgülle Betrieb C	7.3%	80.4%	3.34	0.78	3.26
Dünngülle Betrieb C	4.5%	71.8%	3.07	0.85	3.18
Gülfeststoffe Betrieb C	21.4%	90.7%	3.96	1.24	2.83
Rohgülle Betrieb D	5.0%	72.3%	2.76	0.98	3.14
Dünngülle Betrieb D	3.7%	66.2%	2.72	0.94	3.53
Gülfeststoffe Betrieb D	25.1%	89.3%	4.47	2.01	3.39
Rohgülle Betrieb E	6.0%	75.8%	2.65	0.97	2.86
Dünngülle Betrieb E	3.6%	64.7%	2.51	0.85	2.84
Gülfeststoffe Betrieb E	20.7%	88.2%	3.62	1.04	2.54

Aus der Massen- und Stoffflussbilanzierung geht hervor (Tabelle 5), dass mit den Feststoffen geringe Massenanteile von durchschnittlich etwa 10 % abgetrennt werden. Bei den TS- und oTS-Mengen liegen die Abtrenngrade im Mittel bei 39 % bzw. 46 % deutlich höher. Die Nährstoffe verbleiben mengenmässig überwiegend in der Dünngülle.

Mit zunehmender Lagerdauer gelangt mehr organische Substanz aus den GFS in Lösung. Die Separierung frischer Rohgülle konzentriert deshalb einen höheren Anteil des Energiepotentials in der Feststofffraktion. Auffallend sind die, im Vergleich zu den übrigen Betrieben, hohen Abtrenngrade aller Parameter bei den Betrieben C und E. Im Gegensatz dazu ist bei der Gülle der restlichen Betriebe, vor allem A und D, mit geringeren TS- und oTS-Gehalten von gelagerter Gülle auszugehen. Die Lagerung führt zu einem Verlust an oTS, beispielsweise bei Betrieb D von mehr als 7 %.

Tabelle 5: Abtrenngrade bei der Separierung bezogen auf die Feststoffe

Produkt	Masse	TS	oTS	N _{tot}	P ₂ O ₅	K ₂ O
Gülfeststoffe Betrieb A	8.5%	30.0%	36.3%	7.5%	11.0%	7.6%
Gülfeststoffe Betrieb B	9.0%	37.6%	45.7%	11.4%	10.7%	7.7%
Gülfeststoffe Betrieb C	16.5%	48.4%	54.6%	19.5%	26.4%	14.4%
Gülfeststoffe Betrieb D	6.0%	30.1%	37.2%	9.7%	12.3%	6.5%
Gülfeststoffe Betrieb E	14.0%	48.3%	56.2%	19.2%	15.1%	12.5%

Im Zusammenhang mit der Vergärung sind Fest-Flüssig-Trennverfahren als nachgeschaltete Behandlungsstufe des Gärsubstrats verbreitet. Die flüssige Fraktion wird beispielsweise bei der Vergärung von trockensubstanzreichen Substraten zur Verdünnung und gleichzeitig als Impfmateriel verwendet (Schulz 1996).

Eine andere, in der Praxis seltenere Anwendung der Separierung, ist die Eliminierung von Grobstoffen vor der Vergärung. Aus der Partikelverteilung geht hervor, dass mittels der Separierung vor allem die groben Festpartikel ab mehr als 300 Mikrometer (0.3 mm) abgetrennt



werden (Hepherd 1975). Die Dünngülle kann auch in Hochleistungsreaktoren, wie beispielsweise der Membran-Bio-Reaktor (MBR), vergoren werden (Meier, Hersener und Künzli, et al. 2013). Obwohl mit der Vergärung separierter Dünngülle in konventionellen Reaktoren weniger Biogas generiert werden kann, sind die Vorteile, wie kleineres Reaktorvolumen, geringere Kosten sowie höhere Betriebssicherheit, zu beachten (Hjorth, et al. 2009). (Liao, Lo und Chieng 1984) konnten sogar einen höheren Methanertrag separierter Milchviehgülle im Vergleich zu unbehandelter Rohgülle feststellen.

Die hohen TS-Gehalte mit entsprechend hohen oTS-Anteilen in den Feststoffen sind eine gute Voraussetzung, dieses Produkt, beispielsweise in einer überbetrieblich genutzten Biogasanlage, zur Vergärung einzusetzen. (Moeller, et al. 2007) haben zu separierter Rinderdünngülle bis zu 60 % separierte Feststoffe zugegeben und damit eine bis zu doppelt so hohe Gasausbeute wie mit Dünngülle alleine erzielen können. (Jacobsen 2011) kommt zum Schluss, dass die Vergärung von Feststoffen aus der Separierung in Zukunft in Dänemark an Bedeutung gewinnt.

5.3.2. Elektrischer Energiebedarf

Die Separierung mit der für die Untersuchung verwendeten Siebpressschnecke ermöglicht hohe Durchsatzleistungen von etwa 20 bis 30 m³ Rohgülle / h. Das Separiergerät benötigt elektrische Energie zum Betrieb der Beschickungspumpe, für den Antrieb der Förderschnecke im Siebkorb des Separators und für den Antrieb des Förderbands für die Feststoffe. Gesamthaft liegt der Anschlusswert bei 14.1 kW.

Der Strombedarf liegt zwischen 0.008 und 0.012 kWh / kg TS bzw. 0.011 bis 0.016 kWh / kg oTS (Tabelle 6). Zur Berechnung wurde Rindergülle mit einem durchschnittlichen TS- bzw. oTS-Gehalt auf Basis der Betriebe A bis E zugrunde gelegt.

Pro Tonne Rohgülle umgerechnet, werden zwischen 0.47 bis 0.7 kWh an elektrischer Energie aufgewendet, was ein verschwindend kleiner Teil des darin enthaltenen Energiepotentials darstellt.

Tabelle 6: Strombedarf der Separierung in Abhängigkeit der Durchsatzleistung (Rindergülle: TS-Gehalt 5.86 %, oTS-Gehalt 75.63 %)

Durchsatz	m ³ /h	15	20	25	30	35
Strombedarf	kWh/kg TS	0.016	0.012	0.010	0.008	0.007
Strombedarf	kWh/kg oTS	0.021	0.016	0.013	0.011	0.009



5.4. Gesamtenergiebilanz

5.4.1. Berechnungsgrundlage

Ziel ist das Verständnis über die Auswirkungen von abbaubarkeitsverbessernden Massnahmen und insbesondere deren Einfluss auf den Gesamtenergieertrag aus dem Ursprungssubstrat Rohgülle.

Es soll Klarheit geschaffen werden, in welchem Masse die Steigerungen der Methanausbeuten der beiden Einzelfractionen DG und GFS die Gesamtenergieausbeute verbessern.

Die Berechnung der Massen- und Energieflüsse der untersuchten Betriebe erfolgte entsprechend dem Berechnungsschema in Abbildung 27. Diese Berechnung bildet die Zusammenhänge der energetischen Verwertung der Rohgülle und den daraus resultierenden Fraktionen Dünngülle und Güllefeststoffe ab. Die aus der Separation der Rohgülle resultierenden Fraktionen werden einzeln verwertet und deren Energieinhalt im Biogas wieder addiert, was dann der Gesamtenergieausbeute entspricht.

Die Ausgangsgrösse für die Einzel- und Gesamtanalysen ist jeweils eine Tonne Rohgülle der einzelnen Betriebe. Als Berechnungsgrundlage dienen die im Zusammenhang der Charakterisierung (Kapitel 5.1) erhobenen Messwerte der verschiedenen Güllen und deren Fraktionen.

Die Potentialberechnung über den Heizwert ist nach Ansicht der Autoren eine einfache und robuste Methode um den tatsächlichen Energieinhalt der Biomasse Rohgülle festzustellen. Der gesamte darin enthaltene organische Kohlenstoff steht theoretisch einer gärenden Biologie zur Verfügung und bildet somit das maximale, theoretische Energiepotential.

(Speckmaier, et al. 2005) hat Untersuchungen durchgeführt, bei denen eine Substratmischung in einer kontinuierlichen Messung des Methanpotentials bis zu 15 % tiefere Methanerträge als im Batchbetrieb erzielte. Dieselben Autoren haben mit verschiedenen Einzelsubstraten gegenteilige Erkenntnisse gewonnen (Schlattmann, Speckmaier und Gronauer 2004). Faserreiche Grassilage erzielte nach ca. 30 Tagen, sowohl im Batch als auch im Durchflussbetrieb, dieselben spez. Methanerträge von ca. 145 Nl / kg oTS. Mit zunehmend leichter Abbaubarkeit (Maissilage bzw. Rapsöl) stieg auch der Unterschied des BMP von Durchflussversuchen verglichen mit Batchversuchen an. Da Gülle und deren Fraktionen eher zu den schwerer abbaubaren Substraten gezählt werden können, werden die Unterschiede eher gering ausfallen. Deshalb ist es nicht unrealistisch, die beschriebene Berechnung des Gesamtenergieertrages mit Batch-BMP durchzuführen.

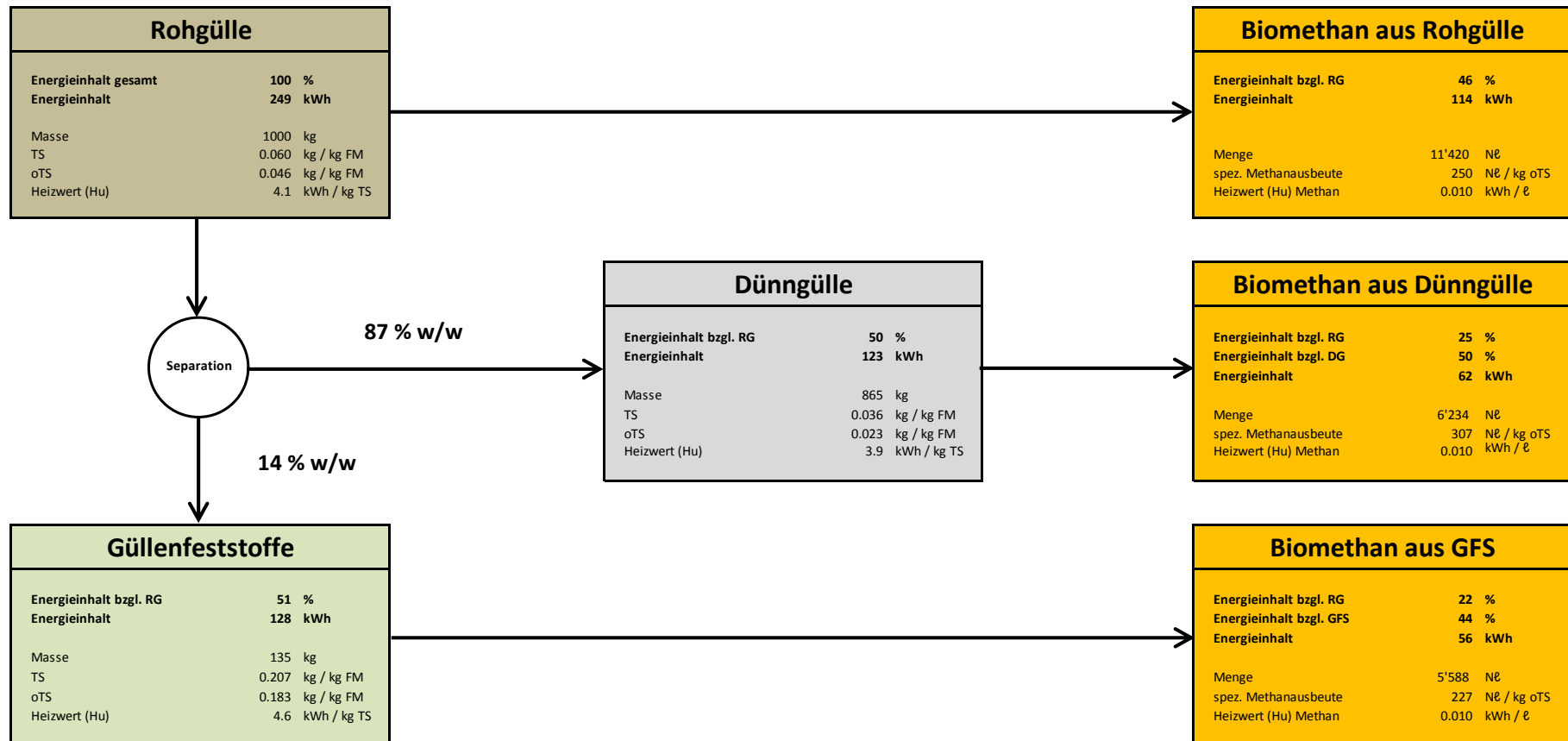


Abbildung 27: Massen- und Energiebilanz basierend auf den Daten des Betriebes E.



5.4.2. Bilanzierung des Status Quo aus energetischer Sicht

- Das energetische Potential der untersuchten Rohgüllen und deren Fraktionen wird über die anaerobe Gärung nur zu 36 % bis 49 % ausgeschöpft.
- Die durchschnittlichen Energiepotentiale (bzgl. Heizwert H_u) in der Rohgülle liegen bei rund 230 kWh / t, wobei ein Betrieb mit rund 340 kWh / t deutlich abweicht.
- Ein hohes Energiepotential im Ausgangssubstrat bedeutet nicht zwingend eine höhere Energieausbeute. Trotz höherem Energiepotential bleibt der Abbaugrad bei knapp 40 %.
- In zwei Fällen sind rund 50 % des Energiepotentials der Rohgülle in den Feststoffen mit einem Massenanteil von etwa 15 % enthalten.
- Die Gesamtenergieausbeute der getrennt vergorenen Fraktionen DG und GFS ist etwa gleich gross, wie die der einzeln vergorenen Rohgülle.

In diesem Kapitel geht es um die rechnerische Gegenüberstellung des theoretischen Energiepotentials bzgl. des Heizwerts (H_u) und dem praktisch extrahierbaren Energiepotential über die technische anaerobe Vergärung.

Der in Abbildung 28 jeweils links mit H_u beschriftete Balken zeigt das energetische Potential bezüglich des unteren Heizwerts H_u von einer Tonne Rohgülle des entsprechenden Betriebes. Im selben Balken rechts aufgeführt sind die Energieäquivalente der DG und GFS, entsprechend der Massenverteilung durch die Separation und deren Heizwerte H_u (Kapitel 5.1.4 und 5.1.2) berechnet.

Der mit CH_4 beschriftete Balken zeigt die Energiemengen aus dem Methanpotential der unter Laborbedingungen vergorenen Rohgüllen (linker Teilbalken) und deren Fraktionen DG und GFS (rechter Teilbalken). Dieses Energiepotential berechnet sich aus den Massenanteilen, dem spezifischen Methanertrag nach 42 d (Kapitel 5.1.1) und dem Heizwert H_u von Methan.

Zum Beispiel enthält eine Tonne Rohgülle des Betriebes A einen Heizwert von 222 kWh. Die entsprechend der Separierung verteilten Massenfraktionen DG und GFS enthalten 73 % bzw. 28 % der vorher genannten Energie.

Deren Summe weicht leicht vom Wert der Rohgülle ab, was auf die Messungenauigkeit der Heizwertbestimmung zurückzuführen ist. Bei den Energieanteilen aus den Methangaswerten ist der Fehler etwas grösser, was durch die hohe Schwankung der Bestimmung des Biomechanpotentials bedingt ist.

Mittels anaerober Vergärung dieser Menge Rohgülle könnten etwa die Hälfte des Energiepotentials in Form von Methan gewonnen werden. Durch die separate Vergärung der beiden Fraktionen DG und GFS lassen sich gesamthaft ebenfalls etwa 50 % des Energiepotentials abschöpfen.

Die Abbaubarkeit von Rohgülle schwankt zwischen 36 % und 49 %. Durchschnittlich können mit der anaeroben Vergärung der RG 43 % des Energiepotentials erbeutet werden. Dabei bewirkt ein erhöhtes Gesamtpotential keine relative Steigerung der energetischen Methanausbeute. Die stoffliche Zusammensetzung dieses erhöhten, theoretischen Potentials scheint also auch eine Rolle zu spielen.

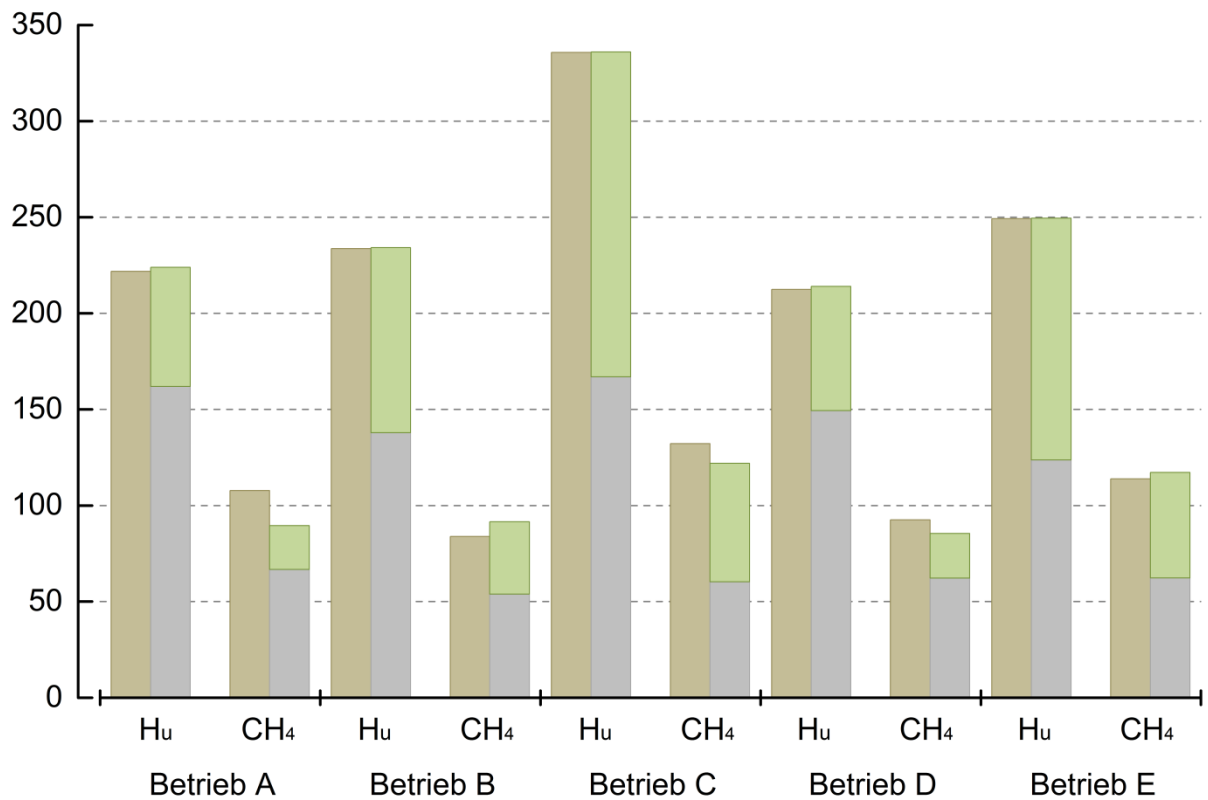


Abbildung 28: Theoretischer und über die anaerobe Vergärung zugänglicher Energieinhalt [kWh / t RG]. Der maximale Energieinhalt ist auf eine Tonne Rohgülle bezogen. Pro Betrieb sind im Diagramm jeweils auf der linken Seite das theoretische Energiepotential in den einzelnen Massenfraktionen (Beschriftung: Hu) und rechts davon die jeweilige Energiemenge, welche im Biomethanpotential steckt (Beschriftung: CH₄). braun: RG, grau: DG, grün: GFS

Das durchschnittliche Energiepotential von den Rohgülle liegt bei etwa 230 kWh, ausser dem des Betriebes C, welches deutlich nach oben abweicht. Diese Rohgülle beinhaltet etwa 100 kWh mehr Energiepotential pro Tonne.

Dieser Betrieb nutzt die separierten GFS als Einstreu, welcher letztendlich wieder in der Gülle landet. Diese Akkumulation der GFS erklärt den deutlich erhöhten Anteil organischer Trockensubstanz (Kap.5.1.4) und dementsprechend auch die erhöhte organische Fracht von knapp 60 kg pro Tonne RG (vgl. mit durchschnittlich ca. 45 kg / t).

Die Betriebe C und E zeigen ein ausgeglichenes theoretisches Energiepotential in der flüssigen und der festen Phase. Die restlichen Betriebe besitzen in der Dünngülle das höhere Energiepotential, welches bis zu ca. 75 % der Rohgülle betragen kann.

Wird der Vergleich mit der Massenbilanz hinzugezogen, so wird deutlich, dass im besten Fall 50 % der Energie in den Güllefeststoffen enthalten sein kann, welche aber nur etwa 15% der Masse der Rohgülle ausmachen.

Bilanziell bietet die separate Vergärung der beiden Fraktionen etwa dieselbe Energieausbeute wie das Ursprungssubstrat alleine.



5.4.3. Betrachtung der prozentualen Optimierungsgrade in Bezug auf die Gesamtenergieausbeute

Nimmt man als Beispiel 1 Tonne Rohgülle des Betriebs (E) welche ein Energieäquivalent von 249 kWh (Heizwert H_U) beinhaltet, das 100 % der theoretischen Energieausbeute entspricht. Durch Separierung entstehen zwei Fraktionen, die verschieden vorbehandelt und vergärt werden. Erfolgt die Optimierung nur auf einer Seite, sind keine wesentlichen Steigerungen zu erwarten.

Wird nur eine Fraktion um +50 % optimiert, so lassen sich ca. 30 kWh / t RG mehr Energie gewinnen, was etwa 60 % Gesamtabbaugrad entspricht. Werden die Methanerträge *beider* Fraktionen um +50 % optimiert, so werden insgesamt 71 % der Rohgülle abgebaut. Es kommt zudem auf das Energieniveau der Substrate an. Bei Substraten mit einem geringen Methanpotential, bieten auch hochprozentige Optimierungen keine grosse Steigerung der Gesamtenergieausbeute.

Die Halbierung der Verweilzeit in der anaeroben Gärung verringert den Zusatzertrag um etwa 31 kWh / t RG bei einer Steigerung der spez. Methanerträge beider Fraktionen um 50 % (Daten nicht abgebildet). Eine Verweilzeit von 20 Tagen verringert den Gesamtabbaugrad also um etwa 10 %.

Um die Abhängigkeit von Methanpotential und Optimierungspotential zu demonstrieren, wird in Abbildung 29 ein Beispiel anhand einer Tonne Rohgülle dargestellt, welche in die zwei Fraktionen separiert wurde. Diese Gülle des Betriebs E wies bereits ohne Vorbehandlung ein recht hohes Methanpotential auf.

Entsprechend der Berechnung in Kapitel 5.4.1 wird die Rohgülle separiert und die daraus resultierenden Fraktionen separat vergoren und deren Energieausbeuten wieder aufsummiert. Als Berechnungsgrundlage dienen die entsprechenden spezifischen Methanerträge, welche auf Labormessungen basieren (Kapitel 5.1.1). Diese beiden Werte; 307 Nl / kg oTS für DG und 227 Nl / kg oTS für GFS werden auf den Punkt **(A)** der Fläche projiziert. Auf der linken Z-Achse, ist die entsprechende Energieausbeute in kWh/t Rohgülle ablesbar.

Auf der rechten Z-Achse ist die Energieausbeute in % dargestellt. Ohne Vorbehandlung der beiden Fraktionen lassen sich 118 kWh in Form von Methan aus einer Tonne Rohgülle gewinnen, was einer 47 % Ausbeute bezüglich des in der Rohgülle enthaltenen Heizwertes entspricht (Abbildung 29, rechte Skala).

Werden die spezifischen Methanerträge *beider* Fraktionen um 50 % erhöht, so steigert sich die gesamte Energieausbeute auf 177 kWh, bzw. auf 71 % des theoretischen Energieinhaltes → Punkt **(B)**. Absolut betrachtet, steigt die vollumfängliche Energieausbeute nur um 20 %. Werden nur die Erträge der GFS um 50 % gesteigert und die DG unverändert vergoren, resultieren 146 kWh (59 % Gesamtausbeute) → Punkt **(D)**. Absolut betrachtet steigt die Energieausbeute nur um 9 %.

Zusammengefasst: Je höher der Energiegehalt einer Gülle, desto höher sind die absoluten Energieerträge (in kWh) nach einer Optimierung der Vergärung um beispielsweise 50 %. Bei Güllen, die z.B. durch lange Lagerung bereits einen Teil der Energie verloren haben, erwirkt eine 50 %ige Steigerung absolut gesehen weniger.

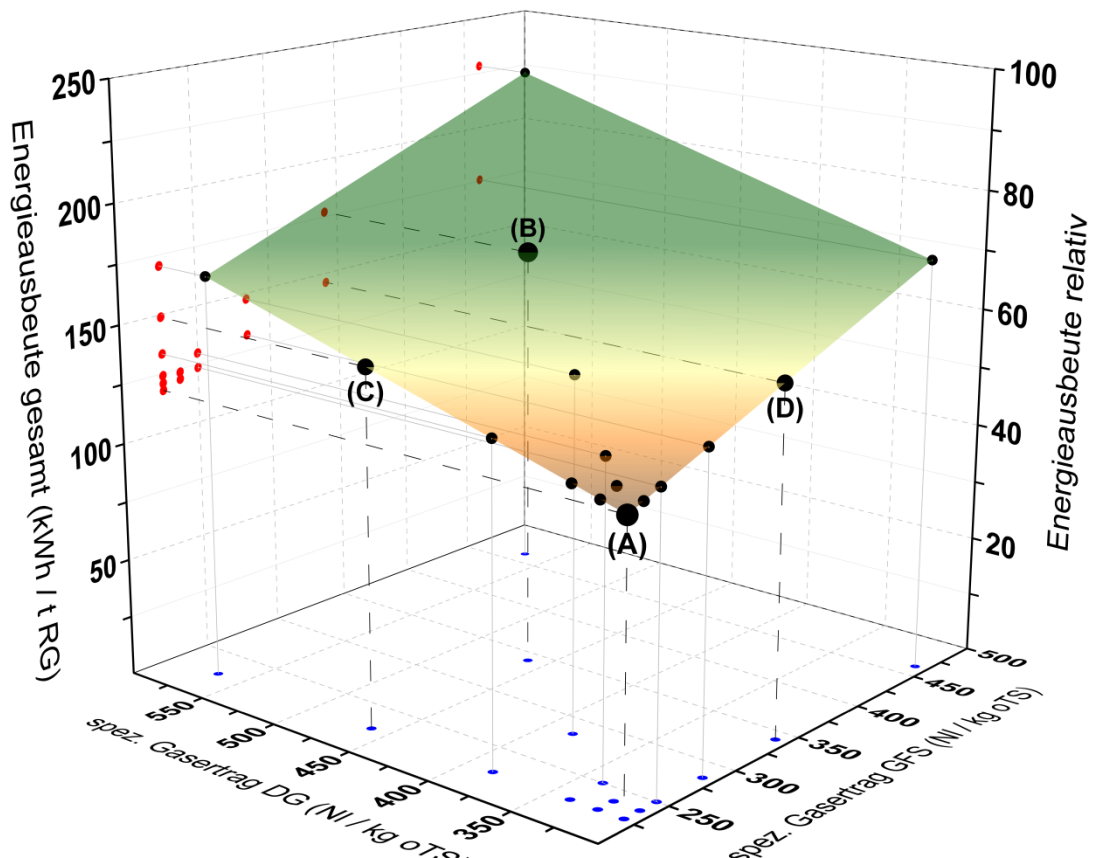


Abbildung 29: Einfluss der Methanausbeuten der beiden Fraktionen DG und GFS auf die gesamte Energieausbeute. Die schwarzen Punkte zeigen jeweils vom Punkt (A) aus die Steigerung der spez. Methanerträge um die Faktoren: 1.05x, 1.1x, 1.25x, 1.5x. Die jeweils höchsten Mehrausbeuten (auf der X- und Y-Achse) entsprechen dem maximalen Gasertrag nach Buswell (DG: 567 Nl / kg oTS resp. GFS: 462 Nl / kg oTS). Die blauen Punkte zeigen den Ausgangspunkt der spez. Methanerträge und die roten Punkte die entsprechend der Steigerung resultierenden Gesamtausbeuten.

5.4.4. Modellierung der Gesamtenergieausbeute der verschiedenen Betriebe

Die nachfolgende Abbildung 30 bietet einen Gesamtüberblick über das Verhalten der Energieausbeuten der verschiedenen Güllen bei entsprechenden Optimierungsgraden (0 bis 50 %, theoretisches BMP), wobei angenommen wurde, dass beide Fraktionen gleich stark optimiert werden. Der maximale Energieinhalt ist der Heizwert der jeweiligen Rohgüllen.

Die Maximalausbeute (in Abbildung 30 mit «max» dargestellt) liefert eine berechnete Gesamtenergieausbeute von 90-95 %, was den Vergleich von gemessenem Heizwert und berechneter Methanausbeute rechtfertigt. Die Maximalausbeute erreicht nie 100 %. Die fehlenden 5-10 % sind der Anteil, welcher nicht als Methan freigesetzt, sondern als Kohlenstoff in der Biomasse fixiert wird.



Betrieb E: findet ein gleichmässiger, fast linearer Anstieg der Energieausbeute beider Fraktionen zum Maximum (max) hin statt. Die anderen Betriebe weisen einen recht abrupten Übergang zwischen 50 % Steigerung und dem Maximalertrag auf. Es kann also bei Betrieb E bei 50 % Steigerung ein wesentlicher Teil (71 %) des Energiepotentials abgeschöpft werden. In den übrigen Fällen bewirken erst sehr hohe Steigerungen auch wirklich hohe Gesamtausbeuten. Der Grund dieses Phänomens ist noch nicht vollständig geklärt, es liegt vermutlich an den verschiedenen Güllequalitäten. Das energetische Potential einer «guten» Gülle, wie die des **Betriebes E**, kann durch Optimierung besser abgegriffen werden als bei einer energetisch «minderwertigen» Gülle, wie die der **Betriebe A und D**.

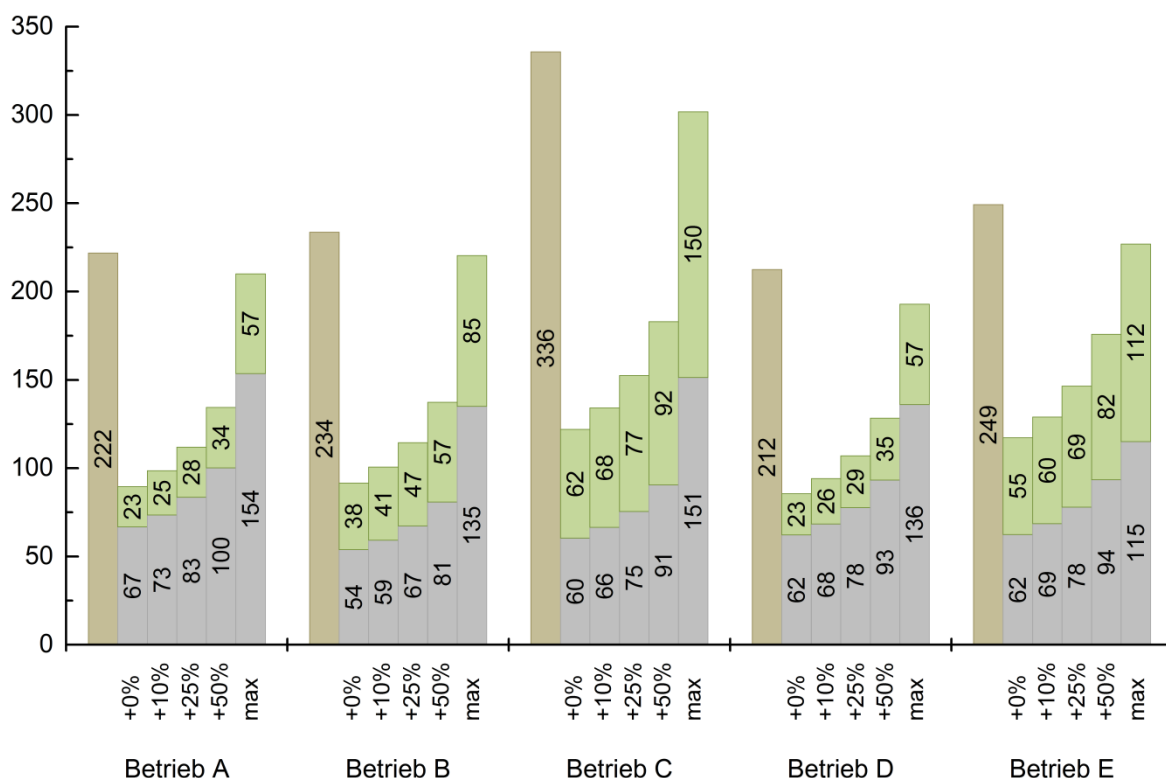


Abbildung 30: Energieausbeuten [kWh/t RG] der untersuchten Güllen basierend auf Messungen und Modellberechnung. In braun dargestellt sind die maximalen Werte basierend auf Massenbilanz und Heizwerten. Grau Energieausbeute aus Dünngülle bei verschiedenen Mehrerträgen des BMP. Grün Energieausbeute aus GFS-Fraktion. Max = theoretisches BMP nach Buswell. Genaue Prozentangaben über die Steigerung der Gesamt-Energieausbeute finden sich im Anhang, Tabelle 19.

Betrieb C: Das hohe Energiepotential von Betrieb C sollte eigentlich nach der oben genannten Logik bei einer Optimierung auch höhere Mehrerträge nach sich ziehen. Dies ist bei Betrieb C jedoch nicht der Fall. Bei Optimierung um + 50 % sind gesamthaft nur 54 % der Energie zu gewinnen. **Betrieb C** entspricht somit nicht dem Standardmodell. Grund ist vermutlich die unterschiedliche Zusammensetzung der Gülle.

Durchschnitt: Auf dem Durchschnittsniveau aller Betriebe von 257 Nl CH₄/ kg oTS aus DG und 201 Nl CH₄/ kg oTS aus GFS bewirkt ein jeweiliger Mehrertrag von +25 % eine um 10 % erhöhte Gesamtausbeute. Eine Optimierung um +50 % lässt die Energieausbeute im Durchschnitt um 20 % ansteigen, bei einer qualitativ hochwertigen Gülle um 24 %.



5.5. Detailanalyse der organischen Zusammensetzung der untersuchten Güllen

- Leichtabbaubare Substanzen gelangen nach der Separierung in die Dünngülle, insbesondere das energiereiche Rohfett (10.1 kWh H_v/kg TS oder 1014 Nl CH₄/kg oTS)
- In den Feststoffen werden schwerabbaubare Substanzen (vor allem Lignocellulose) angereichert.
- Rund 20 % der Energie in den Feststoffen liegt in Form von Lignin vor.

In diesem Kapitel soll das theoretische Energiepotential weiter aufgeschlüsselt werden. Die Kombination der Massenbilanz (Kapitel 5.1.4) und die Bestimmung der Biopolymere (Kapitel 5.1.5) lassen eine Frachtenberechnung auf Ebene der einzelnen Bestandteile wasserlösliche Substanzen, Rohfett, Rohprotein und Lignocellulose zu. Werden weiter die einzelnen Massenanteile mit deren Heizwerten multipliziert, ergibt sich das theoretische Energiepotential aus den einzelnen Bestandteilen. Es ermöglicht die Abschätzung, aus welcher organischen Fraktion der Rohgülle, Dünngülle und Güllefeststoffe sich wie viel Energie durch anaerobe Gärung maximal extrahieren lässt.

Es wurden die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der einzelnen Güllefraktionen deutlich (Abbildung 31). Betrachtet man die Betriebe, so lässt sich eine gewisse Ähnlichkeit der Verteilung erkennen. Abgesehen vom Ligninanteil der GFS des Betriebes A, welcher wohl auf einen Messfehler zurückzuführen ist. Die Rohdaten der Futtermittelanalytik sind im Anhang A3 Tabelle 9 abgelegt.

Es zeigten sich auch Verschiebungen bezüglich des Massen- und Energieanteils innerhalb der Fraktionen. Auffällig sind die Werte des Rohfettes und des Lignins. Beide ergeben aus einem kleinen Massenanteil einen hohen Energieanteil. Dies ist auf den deutlich erhöhten Heizwert der Stoffe zurückzuführen.

Die Separierung der Rohgülle bewirkt eine Auftrennung der leicht- und der schwerabbaubaren Substanzen. Jede separierte Fraktion beinhaltet für sich einen potenten Energieträger. So verbleibt das leicht abbaubare Rohfett (10.1 kWh/kg TS) in der Dünngülle und das schwerer abbaubare Lignin (7.2 kWh/kg TS) akkumuliert in den Güllefeststoffen.

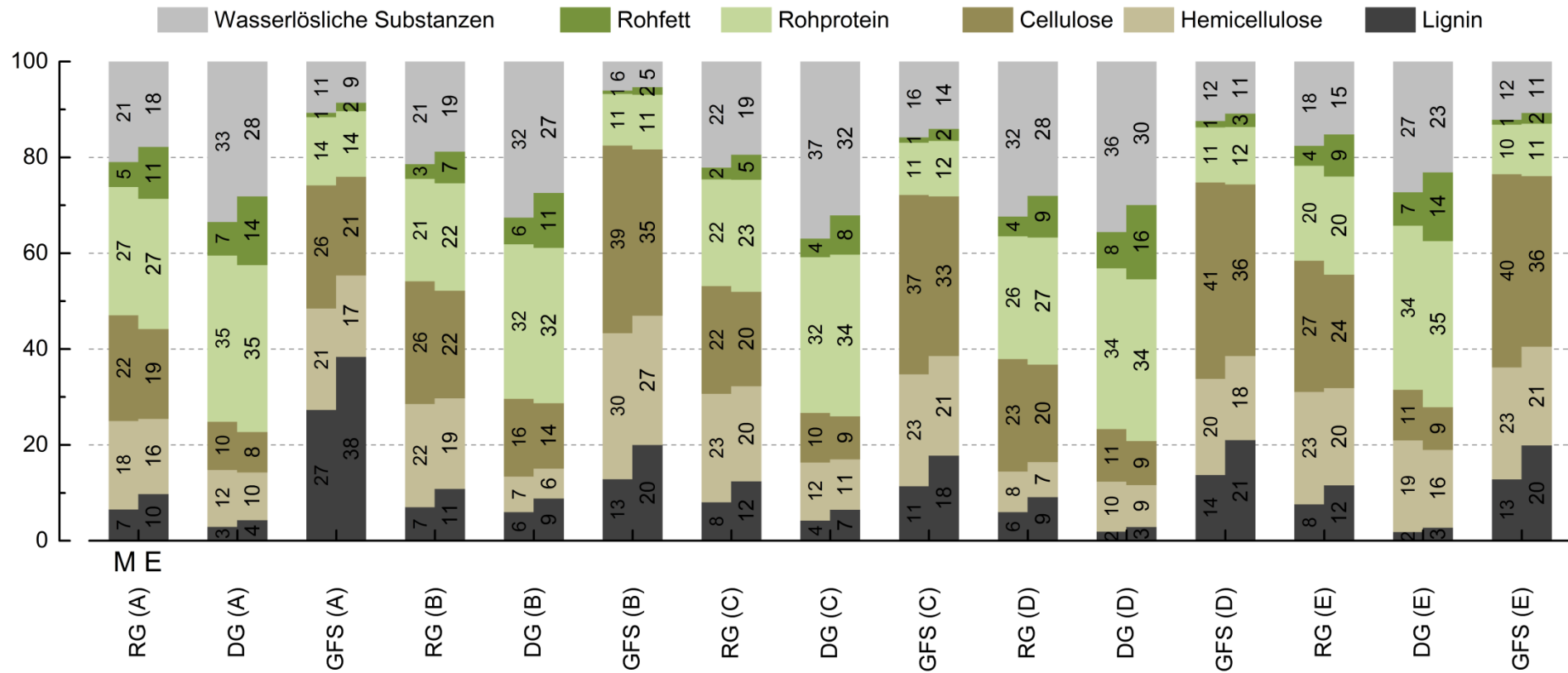


Abbildung 31: Zusammensetzung [%] der einzelnen Massefraktionen (M, linker Teilbalken) und theoretische Energieausbeute dieser Anteile (E, rechter Teilbalken). 100 % entsprechen der Gesamtmenge organischer Substanz in den einzelnen Fraktionen.



5.6. Rahmenbedingungen für verbesserte Energieausbeute

5.6.1. Lagerdauer der Gülle

Es ist bekannt, dass eine lange Lagerung der Gülle deren Energieinhalt verringert.

Die gemessenen Energiewerte lagen zwischen 212 und 249 kWh / t Rohgülle (mit einem Ausreisser von 336 kWh / t). Die jeweilige Lagerdauer reichte von ca. 5 Wochen bis 5.5 Monate. Trotz der sehr unterschiedlichen Lagerdauer lagen die Heizwerte doch relativ nahe beieinander. Das bestätigt die bekannte Vermutung, dass zuerst vorwiegend die leicht verwertbaren Substanzen mikrobiologisch abgebaut werden. Das Energiepotential bzgl. des Heizwerts (Abbildung 30) bleibt also trotzdem relativ hoch, die Methanausbeute nimmt jedoch mit längerer Lagerdauer zunehmend ab. Die Akkumulation von schwer abbaubarem Substrat senkt so auch den ohne weitere Massnahmen erreichbaren Methanertrag.

Je länger die Lagerdauer, desto geringer das Energiepotential und umso aufwändiger wird es, an das verbleibende Potential heranzukommen, zumindest in Bezug auf die anaerobe Verwertbarkeit zu Biomethan.

5.6.2. Verweilzeit der anaeroben Vergärung

Da im Zuge der anaeroben Vergärung zuerst die leichtabbaubaren Substanzen abgebaut werden, akkumulieren die Schwerabbaubaren. In diesen steckt aber dennoch noch ein beachtlicher Anteil der Energie, insbesondere in Lignin. Eine verlängerte Verweilzeit in der technischen anaeroben Vergärung ist in jedem Fall sinnvoll, da schwer abbaubar auch langsam abbaubar bedeuten kann, also nur mehr Zeit für den Abbau benötigt.

5.6.3. Futtermittelanalytik zur Optimierung der anaeroben Vergärung

Die Bedeutung der Futtermittelanalytik als Instrument zum besseren Verständnis der Abbaubarkeit der verschiedenen Substrate konnte in dieser Studie aufgezeigt werden. Es ist sinnvoll, die Futtermittelbeurteilung als ausgereifte und verlässliche Methode, auf Problemstellungen der technischen anaeroben Vergärung anzuwenden. Hierfür bedarf es jedoch noch einer Optimierung bzw. Validierung der Methode. Güllen und insbesondere Gärreste, mit ihren mineralischen Komponenten, können die Genauigkeit der Analytik negativ beeinflussen. Diese spezifische Anwendung auf Hofdünger ist nicht ausgereift und wurde in den letzten Jahrzehnten nur sporadisch überprüft.

Alternativ wurden zur gravimetrischen Futtermittelbestimmung auch auf HPLC und NIRS basierende Methoden entwickelt. In der Anwendung auf hochkomplexe, "schmutzige" Gemische wie Gülle und Gärrest sind diesen Methoden aber Grenzen gesetzt. Deshalb lohnt sich die vergleichsweise rudimentäre, aber möglicherweise eben doch verlässlichere, gravimetrische Bestimmung nach Van Soest weiterhin.

Das bisher und wahrscheinlich auch weiterhin bestehende grosse Problem ist die Referenzierbarkeit. Das Biopolymer Lignocellulose zeigt sich in so vielen Facetten, dass sich nur schwer eine geeignete biochemische Beschreibung finden lässt. Es ist beachtenswert, dass sich das häufigste biogene Material auf der Erde noch immer nicht vollumfänglich charakterisiert worden ist.



5.7. Machbarkeit erhöhter Methanerträge aus Rindergülle

5.7.1. Nutzen einer vorgängigen Separierung

Die Futtermittelanalytik zeigte, dass Gülle ein komplexes Stoffgemisch aus einer leichtabbaubaren und einer schwerabbaubaren Fraktion besteht. Die leicht abbaubare Fraktion beinhaltet überwiegend wasserlösliche Substanzen, Rohfett und Rohprotein und bedarf nicht zwingend einer Vorbehandlung. Hierfür ist viel mehr der Fokus auf eine effizientere Vergärungstechnologie zu legen.

Zur resistenten Fraktion gehört insbesondere Lignocellulose, welche eines vorgängigen Aufschlusses bedarf, damit die anaerobe Biologie einen verbesserten Zugang zu den molekularen Bausteinen erhält. Insbesondere Lignin verdient eine stärkere Beachtung, da in diesem ein hohes, weitgehend ungenutztes Methanpotential enthalten ist.

Rohgülle direkt vorzubehandeln um den Methanertrag zu steigern, ist ein schwieriges Unterfangen und zeigt nach den Untersuchungen von (Warthmann, et al. 2012) relativ bescheidene Mehrerträge.

Die Gülle-Separation bietet die besten Voraussetzungen für eine adäquate Vorbehandlung der in der Rohgülle enthaltenen Stoffgruppen. Eine Rohgüllen-Gesamtbehandlung, insbesondere die Wärmebehandlung birgt Risiken. Die sogenannte Maillard-Reaktion bewirkt ab einer Temperatur von 140 °C eine Reaktion von Proteinen mit Kohlehydraten, deren Produkte (wie z.B. Acrylamid) schlechter abbaubar sind als das Ausgangsmaterial (Kap. 5.2.2). In Bezug auf die verbesserte Verwertbarkeit von Lignocellulose scheint aber genau die thermische Behandlung eine der zielführendsten Massnahmen zu sein (Kap. 5.2.4).

Für die Separierung spricht zudem noch ein mikrobiologisches Paradigma; in einer komplexen Mischung werden zunächst die leicht abbaubaren Substanzen verwertet und die schwer abbaubaren Verbindungen bleiben liegen, solange leicht verfügbares Material vorhanden ist oder hinzukommt (z.B. durch kontinuierliche Fütterung). Die Separierung entzieht den Organismen die leicht abbaubare Fraktion sodass sich die Mikrobiologie auf Lignocellulose adaptieren kann. Verfolgt man dieses Prinzip konsequent weiter, ergibt sich folgende Arbeitshypothese: Die separierten Güllefeststoffe werden zuerst vergärt und danach thermo-chemisch behandelt, also eine Nachbehandlung der schwer abbaubaren Fraktion, die dann nochmals im selben Reaktor vergärt werden kann. Genau dieses Konzept, nur die schwer abbaubaren, unverdauten Fraktionen nachzubehandeln propagiert auch eine amerikanische Studie von (Biswas, Uellendahl und Ahring 2015).

Für die Praxis bedeutet das, dass die Optimierung auch bei der Trennleistung der Separierung ansetzen sollte, um die leichtabbaubaren Substanzen vermehrt in der Flüssigfraktion anzureichern. Die Feststoffe enthalten danach weniger störendes Wasser, besitzen so ein höheres Energiepotential pro Frischgewicht und können mit geringeren Nebenreaktionen thermisch behandelt werden.



5.7.2. Methanpotential und anaerober Abbau von Lignin

Ein beträchtlicher Substanzanteil der Güllefeststoffe liegt in Form von Lignin vor, das aus verholzten Pflanzenteilen stammt, welche im Verdauungstrakt der Wiederkäuer nicht abgebaut werden konnten. Im Lignin steckt ein hohes Methan- bzw. Energiepotential (Kap. 5.5). Ziel einer optimalen energetischen Verwertung von GFS wäre die vollständige Umwandlung von Lignin zu Biomethan. Lignin behindert zudem den Abbau, da es eine strukturelle, schützende Barriere um Cellulose und Hemicellulose bildet. Je höher der Ligningehalt in der Biomasse, desto schlechter ist die anaerobe Vergärbarkeit (Triolo, et al. 2011).

Eine Vorbehandlungsmethode, mit welcher die Ligninstruktur aufgelöst oder zumindest verändert werden kann, erscheint als eine interessante Option zur Maximierung der Biogasproduktion aus lignocellulosehaltiger Biomasse. Durch eine thermochemische Degradation von Lignin konnte der Methanertrag aus Lignocellulose erhöht werden (McCarty, et al. 1976). Die dabei entstehenden Abbauprodukte wie Furfurale, aromatische Ringstrukturen, etc., können jedoch auf die anaerobe Vergärung eine hemmende Wirkung entfalten (Monlau, et al. 2014). Durch eine adaptierte Biozönose scheint diese Hürde aber überwindbar zu sein (McCarty, et al. 1976). Eine adaptierte anaerobe Biologie tolerierte Konzentrationen der genannten Substanzen von ca. 2.5 g/l (Barakat, et al. 2012).

Der anaerobe Abbau von Lignin ist stark von dessen Struktur abhängig. So sind Ligninpolymere (z.B. Kraft-Lignin aus der Papierherstellung, etc.) mit 14 bis 46 Nl / kg oTS spezifischer Methanausbeute nur sehr schwer abbaubar (Barakat, et al. 2012). Die durch Dehydrierung von Hexosen und Pentosen entstehenden Furfurale liefern als Reinstoffe ca. 450 Nl / kg oTS, was etwa 75 % der theoretischen Ausbeute entspricht. Phenolische Verbindungen wie Syringylaldehyd und Vanillin bieten Methanausbeuten von 453 bzw. 105 Nl / kg oTS (84 bzw. 14 % der theor. Werte).

Interessanterweise können die genannten Stoffe in Kombination mit Xylose alle schneller abgebaut werden, dafür resultiert aber ein etwas tieferer Gesamtgasertrag. Eine Ausnahme zeigt sich beim Vanillin; durch die Zugabe von Xylose kann etwa der doppelte Methanertrag (ca. 230 Nl / kg oTS) erzielt werden. Das erwähnte mikrobiologische Paradigma verhält sich je nach Stoff unterschiedlich.

Die Abbaubarkeit verschiedener Phenole sinkt mit steigender Vergärungstemperatur; bei der mesophilen Vergärung konnte eine höhere Abbaueffizienz als bei thermophilen Bedingungen beobachtet werden (Levén, Nyberg und Schnürer 2012). Diese Ergebnisse zeigen, dass eine gewisse Hoffnung besteht, zukünftig durch gezielte thermochemische Vorbehandlung und einer adaptierten Vergärungsbiologie auch das Lignin zu Biogas transformieren zu können. Die Studien befinden sich noch in einem frühen Forschungsstadium und wurden noch nicht mit realen GFS durchgeführt.



5.7.3. Machbarkeit

Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Laborversuche deuten die Machbarkeit einer effektiven Behandlung der Güllefeststoffe an. Der Methanertrag konnte - obwohl keine vertiefte Optimierung der Prozessparameter vorgenommen wurde - mittels Steam-Explosion von 198 auf 233 Nl / kg oTS gesteigert werden, das bedeutet ein Plus von 18 %. In Kombination mit einer nachfolgenden enzymatischen Hydrolyse erhöhte sich der Mehrertrag auf +33 % (264 Nl / kg oTS). Weitere Steigerungen durch gezielte Optimierung der thermochemischen Vorbehandlung auf ca. 300 Nl / kg oTS (+50 %) werden als realistisch erachtet.

Dass separierte Dünngülle effektiver und schneller als Rohgülle vergoren werden kann, wurde bereits von (Meier, Hersener und Künzli, et al. 2013) in der Praxis demonstriert. Es wurden Methanerträge bis 384 Nl / kg oTS erreicht. Die Separierung und getrennte Behandlung und Vergärung der Fraktionen erscheint deswegen sinnvoll und machbar.

5.7.4. Technologie

Die Technologie der Steam-Explosion ist grosstechnisch verfügbar. Die österreichische Firma Biogas Systems GmbH erzielt mit der Steam-Explosion Technologie eine spezifische Methanausbeute aus Weizenstroh von 300 bis 375 Nl / kg oTS (D. Meier 2016). Betrachtet man die stoffliche Analogie von Güllefeststoffen mit Weizenstroh, erscheint die Behandlung der GFS als grosstechnisch machbar.

Das Demonstrationsprojekt "FiberMaxBiogas" unter Leitung der dänischen Aalborg Universität konnte positive Effekte auf die Ökonomie von Biogasanlagen aufzeigen (Uellendahl, et al. 2014). Es zeigte sich, dass thermochemische Vorbehandlungsmethoden für die energetische Nutzung lignocellulosehaltiger Biomasse am geeignetsten sind.



5.8. Kosten– Nutzenschätzung

In der Kosten-Nutzen-Berechnung sind zwei Anlagengrößen, 50 kW und 100 kW Leistung des BHKW, kalkuliert worden. Unter der Annahme, dass die Betriebskosten der Vergärung von Dünngülle und Feststoffen gedeckt sind, kann der Mehrertrag durch eine Leistungssteigerung, sowohl bei der Vergärung der Dünngülle als auch der Feststoffe, berechnet werden. Der gesamte Mehrertrag ist der Feststoffmenge zugerechnet worden. Im Berechnungsbeispiel ist zudem unterstellt, dass bei beiden Fraktionen eine entsprechend gleiche Leistungssteigerung erzielt werden kann.

In Abbildung 32 ist zu erkennen, dass mit einer 50 kW-Anlage eine hohe Leistungssteigerung von mehr als 40 % erforderlich ist, entsprechend einem Ertrag von etwa 35 Fr. / t Feststoff und mehr, um eine Vorbehandlung wirtschaftlich betreiben zu können.

Mit einer 100 kW-Anlage mit der doppelten Feststoffmenge könnte ab einer Leistungssteigerung im Bereich von 30 %, entsprechend einem Ertrag von 45 Fr. / t Feststoff, eine Vorbehandlung wirtschaftlich erscheinen.

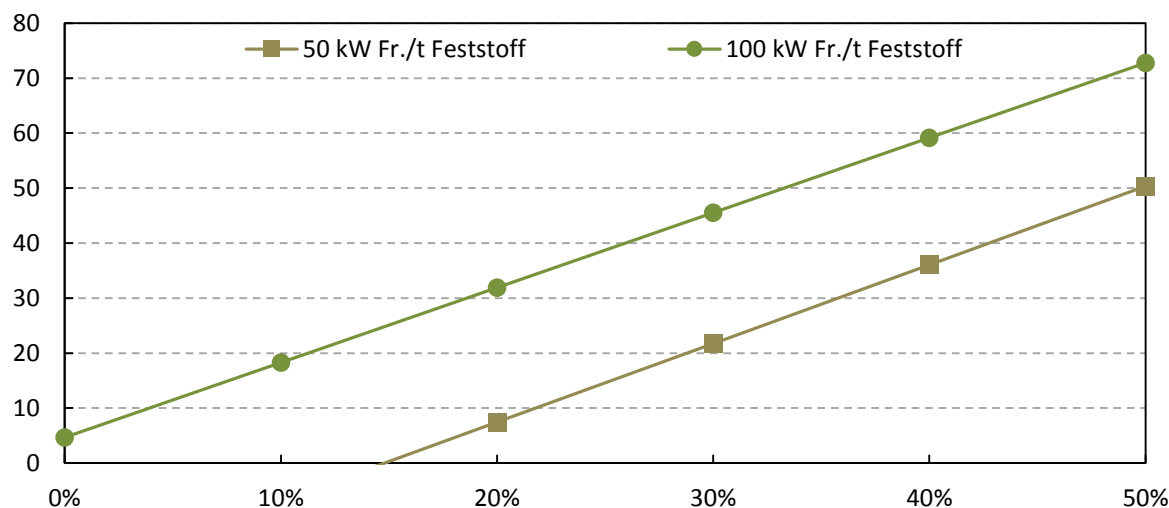


Abbildung 32: Ertrags-Schätzung [Fr. / t GFS] in Abhängigkeit der Steigerung des Methanertrages umgerechnet auf die Tonne Feststoff. Kalkuliert sind 2 Anlagengrößen, 50 und 100 kW, mit entsprechender Leistungssteigerung bei der Dünngülle und bei den Feststoffen.

Eine weitergehende Kostenanalyse ist derzeit nicht machbar. Einerseits muss eine konkrete Vorbehandlungsmethode ausgewählt und kostenseitig kalkuliert werden. Andererseits spielen Rahmenbedingungen, wie beispielsweise das Konzept zur Implementierung und Transportaufwendungen eine Rolle. Grosse Anlagen bedingen einen grossen Einzugsradius, in dem die Transportkosten proportional ansteigen.

Die Resultate aus der Kosten-Nutzen-Berechnung zeigen, dass eine markante Leistungssteigerung erforderlich ist um eine Vorbehandlung realisieren zu können. Dies bedingt zudem eine entsprechende Leistungssteigerung beider Fraktionen. Eine Leistungssteigerung nur bei der Feststoff-Fraktion würde nicht ausreichen bzw. es müsste eine grössere Feststoffmenge umgesetzt werden.

Mit der vorgängigen Separierung der Rohgülle vor einer Vergärung könnte ein wichtiger Nutzen darin bestehen, dass auch kleinere landwirtschaftliche Betriebe mit der Bereitstellung der Feststoff-Fraktion einen Beitrag zur Nutzung erneuerbarer Energie in Form von Biogas leisten können. Dies umso mehr, da die Energie etwa zu 50 % in den Feststoffen enthalten



ist. Aus düngungsmässiger Sicht bleibt der grösste Anteil der Nährstoffe in der Dünngülle, die auf dem Betrieb - mit derselben Ertragswirkung wie die Rohgülle – verbleiben.

6. Schlussfolgerungen

- **50 % des Energiepotentials von Rindergülle stecken in den Güllefeststoffen. Die Separierung dient als Türöffner für die Erschliessung dieses Potentials.**

Für einen möglichst weitgehenden anaeroben Abbau sind für die Rohgülle in der Praxis lange Verweilzeiten erforderlich. Dies ist mit Betrieb eines Nachgärlagers umsetzbar, was zu einer Verweildauer von deutlich mehr als 30 Tagen führt. Höhere Kosten sind zu relativieren, da einerseits oftmals vorhandene Lager entsprechend angepasst und der Methanmehrertrag diese Mehrkosten egalisieren hilft. Einen deutlich positiven Einfluss auf die erzielbare Methanmenge übt die Verwendung frischer Rohgülle aus. Gelagerte Rohgülle weist mit zunehmender Lagerdauer abnehmende Gaserträge auf. Gasmehrerträge müssen entsprechend relativiert werden.

Eine Separierung der Rindviehrohgülle vor der Vergärung ist der wesentliche Hintergrund dieses Projekts. Diese Massnahme erlaubt eine getrennte und gezielte Behandlung der Fraktion Dünngülle und der Fraktion Feststoffe. Die Separierung zeichnet sich durch einen geringen elektrischen Energiebedarf aus.

Eine einfach umsetzbare Lösung für die Praxis stellt die Rückführung separierter Feststoffe nach der Vergärung dar, da dadurch die Aufenthaltsdauer der Feststoff-Fraktion im Reaktor verlängert werden kann.

Aus agronomischer Sicht stellt die Separierung eine einfache Massnahme zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften der Dünngülle dar, mit einer im Vergleich zu Rohgülle nur leicht reduzierten Nährstoffmenge aber praktisch identischer Nährstoffwirkung. Die Feststoffe mit einem kleinen Massenanteil beinhalten hingegen einen hohen Energieanteil. Dies begünstigt die Vergärung mit einem entsprechenden Aufwand für die Vorbehandlung. Geringe Transportmengen begünstigen die energetische Nutzung in überbetrieblichen Feststoff-Vergärungsanlagen.

Optimierungsmöglichkeiten bei der Separierung sind im Bereich der möglichst weitgehenden Abtrennung schwerabbaubarer Substanzen mit den Feststoffen bzw. dem Verbleib leichtabbaubarer Anteile in der Dünngülle zu lokalisieren.

- **Rinderrohgülle stellt ein komplexes Gemisch dar. Erst die Trennung in Fraktionen und deren gezielte Behandlung führen zu einer effizienteren Vergärung.**

Separierte Dünngülle weist anteilmässig eine höhere Menge leichtabbaubarer Substanzen auf als Rohgülle. Dünngülle ohne Grobstoffanteile kann in Hochleistungsbioreaktoren, wie beispielsweise dem Membran-Bio-Reaktor, effizienter als in konventionellen Rührkesselreaktoren vergoren werden. Grundsätzlich ist ein gegenüber Rohgülle einfacherer und betriebssicherer Anlagenbetrieb mit praktisch denselben Methanmengen zu verzeichnen. Eine Vorbehandlung der Dünngülle zur Vergärung ist nicht unbedingt erforderlich.

Separierte Feststoffe zeichnen sich durch einen höheren Anteil schwerabbaubarer Substanzen, wie u.a. Lignin, aus. Die von der Dünngülle getrennte Vergärung der Feststoffe ohne



Vorbehandlung bedingt sehr lange Verweilzeiten von 40 und mehr Tagen. Eine Vorbehandlung mit den untersuchten Vorbehandlungsmethoden führt zu einem schnelleren Abbau und damit zu kleineren Fermentervolumen.

Aus der Untersuchung geht deutlich hervor, dass zur Erzielung höherer Methanerträge eine Vorbehandlung der separierten Feststoff-Fraktion aufgrund ihrer Zusammensetzung erforderlich ist und auch gezielter erfolgen kann als mit Rohgülle. Im Zentrum einer Vorbehandlung steht die Frage, wie vor allem lignocellulosehaltige Substanzen für den anaeroben Abbau besser verfügbar bereitgestellt werden können. Das Lignin spielt hierbei eine Schlüsselrolle - sowohl der mikrobielle Zugang der leichtverdaulichen Cellulose und Hemicellulose sind davon beeinflusst, als auch dessen inhärentes Energiepotential gilt es abzuschöpfen.

- **Zur Charakterisierung der Fraktionen sind angepasste analytische Methoden erforderlich, welche wiederum die Optimierung des Abbauprozesses befördern.**

Aus methodischer Sicht verdeutlicht die Untersuchung die Wichtigkeit der Futtermittelanalytik als Instrument zum besseren Verständnis der Abbaubarkeit der verschiedenen Substratanteile. Die in der Futtermittelbeurteilung ausgereifte und verlässliche Methode sollte vermehrt auf Fragestellungen im Zusammenhang mit der technischen anaeroben Vergärung angewendet werden. Hier bedarf es jedoch einer weitergehenden Optimierung bzw. Validierung der Methoden.

- **Zum verbesserten Aufschluss von Lignocellulose scheint die Einwirkung von Dampfhitze vorteilhaft. Ebenso wichtig ist eine angepasste anaerobe Biologie.**

Das Energiepotential (unterer Heizwert) von ca. 250 kWh / t Rohgülle wird durch die anaerobe Vergärung zu etwa 50 % umgesetzt. Durch eine geeignete Vorbehandlungsmassnahme mit einer Steigerung der Gaserträge von je 50 % kann das Energiepotential insgesamt zu 70 % abgeschöpft werden. Werden also die aus Rohgülle separierten Fraktionen einzeln vergoren und die jeweiligen spezifischen Methanerträge auf 460 Nl / kg oTS für Dünngülle und 340 Nl / kg oTS für die Gullenfeststoffe erhöht, dann resultiert eine erhöhte Gesamtenergieausbeute in Form von Methan von 175 kWh pro Tonne Rohgülle.

Das Trocknen der Feststoffe über 60 °C zeigt klare Nachteile. Die Elektronenstrahlung mit einer nachgeschalteten enzymatischen Hydrolyse hat in den Versuchen nur eine teilweise und geringe Steigerung erbracht, obwohl ein Aufschluss von Substanzanteilen für den Abbau erkennbar ist.

Biologische Vorbehandlungen können höhere Mehrerträge (>20 %) bewirken, brauchen aber längere Verweilzeiten und sind anspruchsvoll in der Optimierung. Der Einsatz einheimischer Insekten kann nicht zur Verwertung der Feststoffe genutzt werden, da sie die Strohstruktur nicht aufbrechen und abbauen können.

Die Resultate mit der Steam-Explosion deuten auf die höchsten erzielbaren Methanmehrerträge hin. Eine Umsetzung in die Praxis ist technisch möglich und es kann Abwärme nutzbringend eingesetzt werden.

Die Silierung von Gullenfeststoffen ist keine Vorbehandlung im Sinne eines verbesserten Aufschlusses um den Methanertrag zu steigern, sondern ermöglicht eine energetisch stabile Lagerung derselben, was zur vermehrten Produktion erneuerbarer Energie in den Wintermonaten verhelfen kann.



- **Konzeptideen zur Umsetzung in die Praxis.**

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse lassen sich 2 Varianten für ein Umsetzungskonzept formulieren. Die eine Strategie basiert auf der Vergärung beider Fraktionen aus der Separierung. Das heisst, dass die Dünngülle in kleineren, dezentralen Anlagen vergoren wird und die Feststoffe zentral vorbehandelt und anschliessend vergoren werden. Die Feststoff-Fraktion könnte zudem vor der Behandlung zwischengelagert und bei Bedarf energetisch genutzt werden.

Die zweite Strategie umfasst ausschliesslich die energetische Nutzung der Feststoff-Fraktion von kleinen Landwirtschaftsbetrieben auf denen eine Vergärung unwirtschaftlich ist. Die Feststoffe werden dabei zentral vergoren und die Dünngülle verbleibt energetisch ungenutzt auf den Höfen. Auch eine Kombination der beiden genannten Varianten ist denkbar.



7. Ausblick

Trotz intensiver Bearbeitung der Thematik der Vorbehandlung der Güllefeststoffe, bestehen noch eine Vielzahl von offenen Fragen und Optimierungsmöglichkeiten. Einige davon werden hier im Ausblick angesprochen.

Biologie: Optimierung der Vergärung durch eine potentere, angepasste Biologie. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Daten wurde in der vorliegenden Studie immer dasselbe Inokulum eingesetzt. Es ist aber möglich, dass für Güllefeststoffe eine geeignetere Biozönose selektiert werden kann, die zu erhöhten Methanausbeuten führt. Es gibt deutliche Hinweise, dass auch Lignin biologisch anaerob abgebaut werden kann, wenn es den Organismen gelingt, das Lignin in Monomere zu zerlegen, bzw. Lignin durch thermisch chemische Methoden aufgelöst wird. Lignin hat ein hohes Biogaspotential. Möglicherweise finden diese speziellen Lignin-abbauenden Organismen in einem Biogasreaktor keine geeigneten Bedingungen und wachsen deswegen nicht. Auch geringe Dosen von Sauerstoff könnten den biologisch-enzymatischen Ligninabbau fördern.

Elektronenstrahlung: Die Anwendung ionisierender Strahlung (Elektronenstrahlung) auf die Güllefeststoffe in mittleren und hohen Dosen hatte keinen klaren positiven Effekt auf die Methanbildung. Dies könnte ein kombinierter Effekt von Steigerung und Hemmung der nachfolgenden Vergärung sein, welcher am Ende neutral ausfällt, wenn die Effekte sich aufheben. Eine detaillierte chemische Untersuchung der Produkte nach der Elektronenstrahlung könnte Aufschluss darauf geben, ob dabei Stoffe entstehen, die anaerob nicht abgebaut werden können (z.B. hochvernetzte Polymere) oder als Hemmstoffe wirken (z.B. Phenole).

Verbesserung der chemischen Analytik zur Optimierung der Abbauprozesse: Der Prozess der Vorbehandlung und Vergärung lignocellulosehaltiger Biomasse wie die Feststoffe der Rindergülle ist wissenschaftlich noch weitgehend ein „*Black Box*“ System. Weder die Organismen, noch die genauen Ausgangsstoffe, noch die Produkte ausser dem entstehenden Biogas sind qualitativ und quantitativ beschrieben. In der vorliegenden Studie wurde die Futtermittelanalyse für die biochemische Beschreibung der Güllefeststoffe angewandt. Eine noch detailliertere chemische Analyse der Edukte und Produkte würde zeigen, bei welchem Abbauschritt der Biomasse der Prozess ins Stocken kommt, wo der so genannte „Flaschenhals“ der biochemischen Prozesskette zu lokalisieren ist.

Behandlung mit Dampfhitze: In Zukunft sollte die Vorbehandlung der GFS mit Dampf evaluiert werden. Die sogenannte Methode der „*Wet-Oxidation*“ unter Verwendung von molekularem Sauerstoff konnte in der vorliegenden Studie nicht untersucht werden, obwohl die Methode für die Güllefeststoffe als interessant erscheint. Insbesondere könnte dadurch der Ligninanteil dem biologischen Abbau zugänglich gemacht werden.

Eine geeignete Pilotanlage ist an der Berner Fachhochschule vorhanden. Eine interessant erscheinende Variante ist die kombinierte Ethanolproduktion aus der Cellulose der GFS und Methanproduktion aus den restlichen organischen Substanzen.



Energiebilanz in der Praxis: Laboruntersuchungen von Vorbehandlungsmethoden bilden die Praxis nur bruchstückartig ab. Zum Beispiel kann Wärme in Grossanlagen viel besser wiederverwendet werden als in Laboranlagen. Physikalisch-mechanische Geräte sind für Industrieanlagen konzipiert und entfalten erst ab einem gewissen Durchsatz ihren optimalen Wirkungsgrad. Deshalb ist es essentiell, aussichtsreiche Vorbehandlungsmethoden mit anschliessender Vergärung im Grossmassstab zu testen und deren Praxistauglichkeit zu beweisen. Erst im Praxistest kann die reale Energiebilanz der Vorbehandlung und der separaten Vergärung in den realen Systemgrenzen (vom Rind bis zum Biogas) ermittelt werden.

Konzepte der Implementierung einer zentralen Feststoff-Vorbehandlung: Da Vorbehandlungen oft eine grössere, sehr kostenintensive Apparatur benötigen (z.B. Steam-Explosion Methode), lohnt es sich für den einzelnen Landwirt wahrscheinlich nicht, diese für seine Biogasanlage zuzulegen. Ein mögliches Konzept wäre, die Dünngülle dezentral auf dem Hof zu vergären, wogegen die separierten Feststoffe auf einer zentralen Anlage behandelt und vergärt werden. Positiv an diesem Konzept sind die schnellere, einfache Vergärung der Dünngülle und der verringerte Transportaufwand für die Festfraktion. Neben erhöhten Energieausbeuten spielen auch wirtschaftliche Faktoren eine wichtige Rolle, die es zu ermitteln gilt.



- 70/100



- Boussaid, Abdellatif, und John N. Saddler. „Adsorption and activity profiles of cellulases during the hydrolysis of two Douglas fir pulps.“ *Enzyme and Microbial Technology* 24 (1999): 138–143.
- Bruni, Emiliano, Anders Peter Jensen, und Irini Angelidaki. „Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production.“ *Bioresource Technology* 101 (2010): 8713–8717.
- Bruni, Emiliano, Anders Peter Jensen, und Irini Angelidaki. „Steam treatment of digested biofibers for increasing biogas production.“ *Bioresource Technology* 101 (2010): 7668–7671.
- Diener, S., N.M. Studt Solano, F. Roa Gutiérrez, C. Zurbrügg, und K. Tockner. „Biological treatment of municipal organic waste using black soldier fly larvae.“ *Waste and Biomass Valorization* 2, Nr. 4 (2011): 357-363.
- Dollhofer, Veronika, Sabine Marie Podmirseg, Tony Martin Callaghan, Gareth Wyn Griffith, und Kateřina Fliegerová. „Anaerobic Fungi and Their Potential for Biogas Production.“ Herausgeber: G. M. et al. (eds.) Guebitz, 41-61. Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- Drisoll, M., et al. „Electron beam irradiation of cellulose.“ *Radiation Physics and Chemistry*, 2009: 539-542.
- Duarte, C.L., M.A. Ribeiro, H. Oikawa, M.N. Mori, C.M. Napolitano, und C.A. Galvao. „Electron beam combined with hydrothermal treatment for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse.“ *Radiation Physics and Chemistry*, August 2012: 1008-1011.
- Ferreira, L. C., T. S. O. Souza, F. Fdz-Polanco, und S. I. Perez-Elvira. „Thermal steam explosion pretreatment to enhance anaerobic biodegradability of the solid fraction of pig manure.“ *Bioresource technology* 152 (JAN 2014 2014): 393-398.
- Flisch R., Sinaj S., Charles R., Richner W. «Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau (GRUDAF).» *Agrarforschung*. 16, 2 2009: 1-100.
- Gerighausen, Bundesarbeitskreis Futterkonservierung, Heinz-Günter. *Praxishandbuch Futter- und Substratkonservierung: [jetzt auch mit Silagen für Biogasanlagen]*. Frankfurt, M: DLG-Verl., 2011.
- Goering, H.K., P.J. Van Soest, und R.W. Hemken. „Relative Susceptibility of Forages to Heat Damage as Affected by Moisture, Temperature and pH.“ *Journal of Dairy Science* 56, Nr. 1 (1972): 137-143.
- Gruninger, R. J., et al. „Anaerobic fungi (phylum Neocallimastigomycota): advances in understanding their taxonomy, life cycle, ecology, role and biotechnological potential.“ 90 (2014): 1-17.
- Harinder P.S. Makkara, et al. „State-of-the-art on use of insects as animal feed.“ *Animal Feed Science and Technology* (elsevier), 2014: 197: 1-33.
- Harmon, B. W., J. P. Fontenot, und K. E. Webb. „Ensiled broiler litter and corn forage. Fermentation characteristics.“ *Journal of animal science* 40, Nr. 1 (1975): 144-155.



- Heidi M. Myers, Jeffery K. Tomberlin, Barry D. Lambert, David Kattes. „Development of Black Soldier Fly (Diptera: Stratiomyidae) Larvae Fed Dairy Manure .“ *Environmental Entomology*, 2008.
- Hepherd, R. Q. „Experiments on slurry handling, treatment and land application.“ (National Institute of Agricultural Engineering) 1975.
- Hersener, J.-L, U. Meier, und F. Liebermann. *MBRplus, Optimierung des Membran-Bio-Reaktor-System (MBRplus) - Schlussbericht*. Bern: Bundesamt für Energie, Nr. 291036, 2014.
- Hjorth, M., T. Nyord, M.N. Hansen, und P. Nissen. *Nutrient value, odour emission and energy production of manure as influenced by anaerobic digestion and separation*. Agronomy for Sustainable Development, Volume 29, Issue 2, 2009.
- Hühnerfauth, G. „Insektenlarven fressen jeden Mist.“ Semesterarbeit 2 (unveröffentlicht), Umweltingenieurwesen, ZHAW Wädenswil, 2014.
- Iniguez Covarrubias, G., Ma. de. J. Franco Gomez, V. Ruiz. Carrera, und T. A. McCaskey. „Fermentation characteristics of integral cassava tuber meal ensiled with swine waste.“ *Biological Wastes* 28, Nr. 4 (1989): 293-301.
- Iroba, Kingsley L., Lope G. Tabil, Shahab Sokhansanj, und Tim Dumonceaux. „Pretreatment and fractionation of barley straw using steam explosion at low severity factor.“ *Biomass and Bioenergy* 66, Nr. 0 (7 2014): 286-300.
- Jacobsen, B. „Cost of slurry separation technologies and alternative use of solid fraction for biogas production or burning - a Danish perspective.“ *International Journal of Agricultural Management*, Volume 1, Number 2, 2011.
- Karthika, K., A.B. Arun, J.S. Melo, K.C. Mittal, M. Kumar, and P.D. Rekha. "Hydrolysis of acid and alkali presoaked lignocellulosic biomass exposed to electron beam irradiation." *Bioresource Technology*, February 2013: 646-549.
- Karthika, K., A.B. Arun, und P.D. Rekha. „Enzymatic hydrolysis and characterization of lignocellulosic biomass exposed to electron beam irradiation.“ *Carbohydrate Polymers*, October 2012: 1038-1045.
- Kaufmann, Robert. *Biogas in der schweizerischen Landwirtschaft - Möglichkeiten und Grenzen*. Tänikon: Eidg. Forschungsanstalt für Betriebswirtschaft und Landtechnik, 1980.
- Kreuger, Emma, Ivo Achu Nges, und Lovisa Bjornsson. „Ensiling of crops for biogas production: effects on methane yield and total solids determination.“ *Biotechnol Biofuels* 4 (oct 2011): 44.
- Kumakura, M., and I. Kaetsu. "Radiation degradation and the subsequent enzymatic hydrolysis of waste papers." *Biotechnology and Bioengineering*, 1982: 991-997.
- Kumakura, M., and I. Kaetsu. "Radiation-induced decomposition and enzymatic hydrolysis of cellulose." 1978: 1309-1315.
- Kumakura, M., T. Kojima, und I. Kaetsu. „Pretreatment of lignocellulosic wastes by combination of irradiation and mechanical crushing.“ *Biomass*, 1982: 299-308.



- Kumakura, M., und I. Kaetsu. „Pretreatment by radiation and acids of chaff and its effect on enzymatic hydrolysis of cellulose.“ *Agricultural Wastes*, 1984: 451-455.
- Kumakura, M., und I. Kaetsu. „Effect of radiation pretreatment of bagasse on enzymatic and acid hydrolysis.“ Nr. 3 (1983): 199-208.
- Lalander Cecilia H., Diener, S., Jørgen Fidjeland &. „High waste-to-biomass conversion and efficient Salmonella spp.“ *Agronomy for Sustainable Development*, Januar 2015: 261-271.
- Levén, Lotta, Karin Nyberg, und Anna Schnürer. „Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste review of important microorganisms and impact of temperature.“ *Journal of Environmental Management* 95 (2012): 99-103.
- Li, Yun, Benkun Qi, und Yinhua Wan. „Inhibitory effect of vanillin on cellulase activity in hydrolysis of cellulosic biomass.“ *Bioresource technology* 167, Nr. 0 (9 2014): 324-330.
- Liao, P.H., K.V. Lo, und S.T. Chieng. „Effect of liquid-solids separation on biogas production from dairy manure.“ *Energy in Agriculture*, 1984.
- Lin, Lili, Rong Yan, Yongqiang Liu, und Wenju Jiang. „In-depth investigation of enzymatic hydrolysis of biomass wastes based on three major components: Cellulose, hemicellulose and lignin.“ *Bioresource technology* 101, Nr. 21 (11 2010): 8217-8223.
- Lindorfer, Johannes, et al. „Research into the production of bioethanol and biogas from Lignocellulose raw materials after pretreatment with steam explosion and cellulases.“ *Chemie Ingenieur Technik* 82, Nr. 8 (AUG 2010): 1197-1202.
- Liu, H.W., H.K. Walter, G.M. Vogt, H.S. Vogt, und B.E. Holbein. „Steam Pressure Disruption of Municipal Solid Waste Enhances Anaerobic Digestion Kinetics and Biogas Yield.“ *Biotechnology and Bioengineering* 77, Nr. 2 (2002): 121-130.
- Liu, Shan, et al. „Fungal Pretreatment by *Phanerochaete chrysosporium* for Enhancement of Biogas Production from Corn Stover Silage.“ *Applied Biochemistry and Biotechnology* 174, Nr. 5 (NOV 2014 2014): 1907-1918.
- Luo, Xiaolin, und J.Y. Zhu. „Effects of drying-induced fiber hornification on enzymatic saccharification of lignocelluloses.“ *Enzyme and Microbial Technology* 48 (2011): 92–99.
- Mamar, S.A.S., und A. Hadjadi. „Radiation pretreatments of cellulose materials for the enhancement of enzymatic hydrolysis.“ *Radiat. Phys. Chem.*, 1990: 451-455.
- Martín, Carlos Orestes, Marcelo Marcet, und Anne Belinda Thomsen. „Comparison Between Wet Oxidation and Steam Explosion as Pretreatment Methods for Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse.“ *BioResources.com* 3, Nr. 3 (2008): 670-683.
- Martínez, Ángel T, Francisco J Ruiz-Dueñas, María Jesús Martínez, José C del Río, und Ana Gutiérrez. „Enzymatic delignification of plant cell wall: from nature to mill.“ *Current Opinion in Biotechnology* 20, Nr. 3 (2009): 348-357.
- McCarty, P.L., L.Y. Young, J.M. Gossett, D.C. Stuckey, und J.B. Jr. Healy. „Heat treatment for increasing methane yields from organic materials.“ In *Microbial Energy*



- Conversion Seminar*, 179-199. Göttingen University: H. G. Schlegel and J. Barnea, 1976.
- McEniry, J., E. Allen, J. D. Murphy, und P. O'Kiely. „Grass for biogas production: The impact of silage fermentation characteristics on methane yield in two contrasting biomethane potential test systems.“ *Renewable Energy* 63 (mar 2014): 524-530.
- McGinnis, Gary D., Wilbur W. Wilson, und Cliff E. Mullen. „Biomass Pretreatment with Water and High-pressure Oxygen. The Wet-Oxidation Process.“ *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22 (1983): 352-357.
- Meier, Dorothee. „Stroh zum Biogas-Lieferanten machen.“ *Energie aus Pflanzen*, 1: 2016: 17.
- Meier, Nicolas. „Charakterisierung der Hydrolysierbarkeit und der Biogasbildung von Lignocellulose haltigen Güllefeststoffen mittels aeroben / anaeroben Pilzen.“ ZHAW, 2015.
- Meier, U., J-L. Hersener, U. Baier, M. Kühni, und S. Künzli. *Vergärung von Gülle und Cosubstraten im Membran-Bio-Reaktor*. Technischer Bericht, Bern: Bundesamt für Energie BFE, 2013.
- Meier, Urs, Jean-Louis Hersener, S Künzli, M Kühni, und U Baier. *MBR-II Vergärung von Gülle und Cosubstraten im Membran-Bio-Reaktor*. Bern: Bundesamt für Energie (BFE), axpo Naturstromfonds, Swiss Electric Research, Bundesamt für Landwirtschaft (BLW), 2013.
- Moeller, H. B., A. M. Nielsen, R. Nakakubo, und H. J. Olsen. „Process performance of biogas digesters incorporating pre-separated manure.“ *Livestock Science Volume 112, Issue 3*, 2007.
- Monlau, F., et al. „Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review.“ *Biotechnology Advances* 32 (2014): 934–951.
- Mosier, Nathan, et al. „Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.“ *Bioresource Technology* 96 (2005): 673–686.
- Mukengele, Michael, und Hans Oechsner. „Einfluss der Silierung auf den spezifischen Methanertrag bei Mais.“ *LANDTECHNIK* 62, Nr. 1 (2007): 20-21.
- Muthangya, Mutemi, Anthony Manoni Mshandete, und Amelia Kajumulo Kivaisi. „Enhancement of Anaerobic Digestion of Sisal Leaf Decortication Residues By Biological Pretreatment.“ *ARPJ Journal of Agricultural and Biological Science* 4, Nr. 4 (2009): 66-73.
- Myers, H., J. Tomberlin, B. Lambert, und D. Kattes. *Development of Black Soldier Fly (Diptera: Stratiomyidae) Larvae Fed Dairy Manure*. Environmental Entomology, 37(1):11-15, 2008.
- Newton, L. et al. „Using the black soldier fly, *Hermetia illucens*, as a value added tool for the management of swine manure.“ *Report for Mike Williams*, 2005: 1-17.



- Oettli, Bernhard, et al. *Potentiale zur energetischen Nutzung von Biomasse in der Schweiz*. Technischer Bericht, Ittigen: Bundesamt für Energie BFE, 2004.
- Op den Camp, Huub J. M., et al. „Effects of lignin on the anaerobic degradation of (ligno) cellulosic wastes by rumen microorganisms.“ *Appl Microbiol Biotechnol* 29 (1988): 408-412.
- Orpin, C. G. „Studies on the rumen flagellate *Neocallimastix frontalis*.“ *J Gen Microbiol* 91 (1975): 249.
- Park, W., M.-H. Hwang, T.-H. Kim, M.-J. Lee, und I.S. Kim. „Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pre-treatment.“ *Radiation Physics and Chemistry*, February 2009: 124-129.
- Park, Wooshin, Moon-Hyun Hwang, Tak-Hyun Kim, Myun-Joo Lee, und InS. Kim. „Enhancement in characteristics of sewage sludge and anaerobic treatability by electron beam pre-treatment.“ *Radiation Physics and Chemistry*, 78 2009: 124 - 129.
- Paye, Julie M. D., et al. „Biological lignocellulose solubilization: comparative evaluation of biocatalysts and enhancement via cotreatment.“ *Biotechnology for Biofuels* 9, Nr. 1 (2016): 1-13.
- Pedersen, Mads, und Anne S. Meyer. „Lignocellulose pretreatment severity – relating pH to biomatrix opening.“ *New Biotechnology* 27, Nr. 6 (12/31 2010): 739-750.
- Pessani, Naveen K., Hasan K. Atiyeh, Mark R. Wilkins, Danielle D. Bellmer, und Ibrahim M. Banat. „Simultaneous saccharification and fermentation of Kanlow switchgrass by thermotolerant *Kluyveromyces marxianus* IMB3: The effect of enzyme loading, temperature and higher solid loadings.“ *Bioresource technology* 102, Nr. 22 (11 2011): 10618-10624.
- Prado Garcia-Aparicio, M., Ignacio Ballesteros, Alberto Gonzalez, Jose Miguel Oliva, Mercedes Ballesteros, und M. Jose Negro. „Effect of inhibitors released during steam-explosion pretreatment of barley straw on enzymatic hydrolysis.“ *Applied Biochemistry and Biotechnology* 129, 2006: 278-288.
- Ramachandriya, K. D., M. Wilkins, O. Pardo-Planas, H. K. Atiyeh, N. T. Dunford, und S. Hiziroglu. „Simultaneous saccharification and fermentation of Eastern redcedar heartwood and sapwood using a novel size reduction technique.“ *Bioresource Technology* 161 (Jun 2014): 1-9.
- Ramachandriya, Karthikeyan D., Mark Wilkins, Oscar Pardo-Planas, Hasan K. Atiyeh, Nurhan T. Dunford, und Salim Hiziroglu. „Simultaneous saccharification and fermentation of Eastern redcedar heartwood and sapwood using a novel size reduction technique.“ *Bioresource technology* 161, Nr. 0 (6 2014): 1-9.
- Ramos, Luiz Pereira, Larissa da Silva, Annielly Comelli Ballem, Ana Paula Pitarelo, Luana Marcele Chiarello, und Marcos Henrique Luciano Silveira. „Enzymatic hydrolysis of steam-exploded sugarcane bagasse using high total solids and low enzyme loadings.“ *Bioresource technology* 175, Nr. 0 (1 2015): 195-202.



- Rasool, Shahid, M. A. Sial, Ahsan-ul-Haq, und Amer Jamil. „Chemical changes during ensiling of sudax fodder with broiler litter.“ *Animal Feed Science and Technology* 72, Nr. 3-4 (jun 1998): 347-354.
- Requena, N., und F. Reinhard. „5. Pilze.“ Herausgeber: Stuttgart Thieme Verlag. 2008.
- RFA. „Renewable Fuels Association: Monthly U.S. Fuel Ethanol Production/Demand.“ *Renewable Fuels Association: Monthly U.S. Fuel Ethanol Production/Demand*. Bd. 2015. Nr. 03/05. 2015.
- Ribeiro, M.A., M.N. Oikawa, C.M. Mori, C.M. Napolitano, and C.L. Duarte. "Degradation mechanism of polysaccharides on irradiated sugarcane bagasse." *Radiation Physics and Chemistry*, March 2013: 115-118.
- Rude, B. J., und D. L. Rankins Jr. „Evaluation of bermudagrass (*Cynodon dactylon*) and johnsongrass (*Sorghum halepense*) as alternatives to corn forage (*Zea mays*) for ensiling with poultry litter.“ *Animal Feed Science and Technology* 44, Nr. 1-2 (oct 1993): 101-111.
- Schlattmann, Markus, Manfred Speckmaier, und Andreas Gronauer. „Biogas-Gärtests in verschiedenen Fermentertypen.“ *LANDTECHNIK*, Nr. 6 (2004): 338-339.
- Schulz, H. *Biogas - Praxis, Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele*. Ökobuch, 1996.
- Schumacher, Britt. „Trockensubstanzkorrektur nach Weissbach & Strubelt.“ In *Messmethodensammlung Biogas*, von Jan Liebetrau, Diana Pfeiffer und Daniela Thrän, 28-34. 2013.
- Schumacher, Britt. „Untersuchungen zur Aufbereitung und Umwandlung von Energiepflanzen in Biogas und Bioethanol.“ Dissertation, Institut für Agrartechnik, Universität Hohenheim, Hohenheim, 2008.
- Sharma, Sandeep, et al. „Pilot scale study on steam explosion and mass balance for higher sugar recovery from rice straw.“ *Bioresource technology* 175, Nr. 0 (1 2015): 350-357.
- Shin, Kyung-Sook, und Ho Kang. „Electron Beam Pretreatment of Sewage Sludge Before Anaerobic Digestion.“ *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 109 2003: 227 - 239.
- Shin, S-J., und Y.J. Sung. „Improving enzymatic hydrolysis of industrial hemp (*Cannabis sativa* L.) by electron beam irradiation.“ *Radiation Physics and Chemistry*, Sept 2008: 1034-1038.
- Speckmaier, Manfred, Markus Schlattman, Tim Metzner, und Andreas Gronauer. „Bestimmung des Biogasertrags aus Co-Substraten im diskontinuierlichen Durchflussverfahren.“ *LANDTECHNIK* 6 (2005): 340-341.
- Strong, P.J., B. McDonald, und D.J. Gapes. „Combined thermochemical and fermentative destruction of municipal biosolids: A comparison between thermal hydrolysis and wet oxidative pre-treatment.“ *Bioresource Technology* 102 (2011): 5520–5527.
- Sun, Fubao, und Hongzhang Chen. „Enhanced enzymatic hydrolysis of wheat straw by aqueous glycerol pretreatment.“ *Bioresource Technology* 99 (2008): 6156–6161.



- Tapas, K., und C. Houtman. „Evaluating chemical-, mechanical-, and bio-pulping processes and their sustainability characterization using life-cycle assessment.“ *Environmental Progress* 23, Nr. 4 (2004): 347-357.
- Theuretzbacher, Franz, et al. „Steam explosion pretreatment of wheat straw to improve methane yields: Investigation of the degradation kinetics of structural compounds during anaerobic digestion.“ *Bioresource technology* 179, Nr. 0 (3 2015): 299-305.
- Tomberlin, JK, DC Sheppard, und JA Joyce. „Selected life history traits of black soldier flies (Diptera: Stratiomyidae) reared on three artificial diets.“ *Annals of the Entomological Society of America* 95 (2002): 379-386.
- Triolo, Jin M., Sven G. Sommer, Henrik B. Møller, Martin R. Weisbjerg, und Xin Y. Jiang. „A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential.“ *Bioresource Technology* 102 (2011): 9395–9402.
- Uellendahl, Hinrich, et al. *FiberMaxBiogas - Increasing the biogas yield of manure fibers by wet explosion – demo-scale*. Technischer Bericht, Kopenhagen: Aalborg University, 2014.
- Van Soest, P.J. „Use of Detergents in Analysis of Fibrous Feeds.III. Study of Effects of Heating and Drying on Yield of Fiber and Lignin in Forages.“ *Journal of the A.O.A.C* 48, Nr. 4 (1965): 785-790.
- Várnai, Anikó, Matti Siika-aho, und Liisa Viikari. „Restriction of the enzymatic hydrolysis of steam-pretreated spruce by lignin and hemicellulose.“ *Enzyme and Microbial Technology* 46 (2010): 185–193.
- Vivekanand, Vivekanand, et al. „Impact of steam explosion on biogas production from rape straw in relation to changes in chemical composition.“ *Bioresource technology* 123, Nr. 0 (11 2012): 608-615.
- Wang, Kun, Jinghuan Chen, Shao-Ni Sun, und Run-Cang Sun. „Chapter 6 - Steam Explosion.“ Herausgeber: Ashok P. N. B. Larroche, 75-104. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- Warthmann, R., S. Baum, U. Baier, U. Meier, und J-L. Hersener. *Massnahmen zur Optimierung der Vergärung*. Technischer Bericht, Bern: Bundesamt für Energie BFE, 2012.
- Weil, J., et al. „Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water.“ *Applied Biochemistry and Biotechnology* 68, Nr. 1-2 (OCT-NOV 1997 1997): 21-40.
- Wirth, R., E. Kovács, G. Maróti, Z. Bagi, G. Rákhely, und K. L. Kovács. „Characterization of a biogas-producing microbial community by short-read next generation DNA sequencing.“ *Biotechnology for Biofuels* 5, Nr. 1 (2012): 1-16.
- Ximenes, Eduardo, Youngmi Kim, Nathan Mosier, Bruce Dien, und Michael Ladisch. „Inhibition of cellulases by phenols.“ *Enzyme and microbial technology* 46, Nr. 3–4 (3/5 2010): 170-176.



- Youssef, Noha H., et al. „The Genome of the Anaerobic Fungus *Orpinomyces* sp Strain C1A Reveals the Unique Evolutionary History of a Remarkable Plant Biomass Degradar.“ *Applied and Environmental Microbiology* 79, Nr. 15 (AUG 2013 2013): 4620-4634.
- Zhang, Junhua, Ming Tang, und Liisa Viikari. „Xylans inhibit enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials by cellulases.“ *Bioresource technology* 121, Nr. 0 (10 2012): 8-12.
- Zverlov, Vladimir V., und Wolfgang H. Schwarz. „Bacterial Cellulose Hydrolysis in Anaerobic Environmental Subsystems? *Clostridium thermocellum* and *Clostridium stercorarium*, Thermophilic Plant-fiber Degradars.“ *Annals of the New York Academy of Sciences* 1125, Nr. 1 (2008): 298-307.



A 1 Ausführliche Literaturrecherche

Silierung von Feststoffen aus Rindergülle

Definition Silierung

Die Silierung ist die Konservierung von Futter für die Tierfütterung oder von Substraten für Biogasanlagen, um dies für einen längeren Zeitraum haltbar zu machen. Für die Biogasproduktion ist es das Ziel, ein Substrat zu erzeugen, das eine hohe Gasausbeute ermöglicht. Milchsäurebakterien wandeln hierbei unter Luftabschluss leicht abbaubare pflanzliche Kohlenhydrate in organische Säuren um. Sie senken dadurch den pH-Wert in einen Bereich, der konkurrierende Mikroorganismen und die meisten Enzyme inaktiviert (bzw. hemmt). Der Prozess läuft in der Regel spontan ab, wenn geeignete Milchsäurebakterien (MSB) bei einem ausreichenden Feuchtigkeitsgehalt eines Siliergutes mit genügend vergärbaren Zuckern auf eine sauerstofffreie Umgebung treffen (Gerighausen 2011).

Die Siliereignung der verschiedenen Ausgangsmaterialien ist in der Regel sehr unterschiedlich und umfasst chemische, physikalische und biologische Eigenschaften. Silierfähig sind organische Materialien wie Mais, Gras, Getreide-Ganzpflanzensilagen (GPS), Zwischenfrüchte, Leguminosen, Zuckerhirse, Sudangras, Zucker- und Futterrüben und ähnliches.

Herausforderung bei der Silierung von Feststoffen aus Rindergülle

Es soll untersucht werden, ob sich die Silierung auch für die Feststoffe aus Rindergülle eignet. Eine Literaturrecherche soll die Möglichkeiten aufzeigen, bzw. Erkenntnisse bieten, ob bisher bereits Feststofffraktionen aus Hofdüngern siliert wurden. Einerseits kann dies eine Form der Lagerhaltung sein. Vor allem aber wird durch die Silierung auch ein Vorausschluss der schwerer abbaubaren Substanzen erwartet, was zu einer höheren Gasausbeute führen sollte.

Einschätzung der Siliereignung von Feststoffen aus Rindergülle

Die richtige Einschätzung der Siliereignung vorab ist eine Voraussetzung für das Gelingen der Silierung selbst. Um die Verschiedenheit der Siliergüter charakterisieren und in ihrer Eignung für die Vergärung vergleichen zu können, bieten sich bewährte Parameter an. Wesentliche Größen sind dabei der Gehalt an wasserlöslichen Kohlenhydraten (im Folgenden auch als Zuckergehalt bezeichnet) und die Pufferkapazität. Die Pufferkapazität ist die Summe aller Substanzen, die gegen die erwünschte Ansäuerung wirken. Es kommt beim konkreten Siliergut immer auf das Verhältnis beider Größen zueinander an. Der Z/PK-Quotient, der das Verhältnis von Zucker zur Pufferkapazität beschreibt, die wiederum definiert ist als die Menge Milchsäure (in g Milchsäure/kg TS), die benötigt wird für die Absenkung des pH-Wertes im Siliergut auf 4,0 stellt ein wichtiges und bewährtes Kriterium zur Beurteilung der Siliereignung des Ausgangsmaterials dar. Puffernd wirken hauptsächlich Rohprotein und basische Anteile der Rohasche (Gerighausen 2011).

Der Z/PK-Quotient sollte $> 3,0$ sein, mindestens aber $2,0$ betragen. Siliergut mit einem Z/PK-Quotient von < 2 ist als schwer silierbar einzuordnen und bei > 8 besteht die Gefahr zu hoher Restzuckergehalte mit den daraus potenziell entstehenden Problemen, wie dem höheren Risiko für Nacherwärmung und alkoholische Gärung.

Der Z/PK-Quotient für die Feststofffraktion aus Rindergülle wird als tief eingeschätzt. Einerseits liegt der Restzuckergehalt tief, da die leicht verfügbaren Zuckerverbindungen durch die



Verdauung des Rindes bereits abgebaut wurden. Andererseits ist von einer bedeutenden Pufferkapazität durch Ammonium und Ammoniak auszugehen. Dieser Effekt wird in der Vergärung im Fermenter als pH-Pufferung hilfreich genutzt. Bei der Silierung wirkt der hohe pKs-Wert von Ammonium (9,25) gegen die erwünschte Versäuerung.

Der fehlende Restzuckergehalt könnte durch Zugabe von Melasse ausgeglichen werden, wie dies zum Teil auch bei anderen Substraten gemacht wird. Im Praxishandbuch Futter- und Substratkonservierung (Gerighausen 2011) wird die Silierung von Pressschnitzel aus der Zuckerindustrie als gut silierbares Futtermittel beschrieben. Allerdings ist die Silierfähigkeit abhängig vom Zucker- und Trockenmassegehalt des Ausgangsmaterials. Der Restzuckergehalt der Schnitzel beträgt oft nicht mehr als 4 – 5 %. Zur Steigerung der Zuckerausbeute gelingt es heute vielen Zuckerfabriken, den Gehalt an Restzucker sogar unter 2 % zu drücken. Obwohl die Pressschnitzel eine geringe Pufferkapazität besitzen und relativ wenig Milchsäure benötigen, um sicher zu silieren, ist bei derartig niedrigen Zuckergehalten eine spontane Milchsäuregärung gefährdet. Hier muss gegebenenfalls ein gesteuerter Melassezusatz erfolgen, um das Zuckerdefizit auszugleichen.

Auch eine Möglichkeit wären Mischsilagen, welche als Sonderfall im Rahmen der Silierung zu bezeichnen sind. Das gleichzeitige Befüllen eines Silos mit mindestens zwei unterschiedlichen Futterarten bezeichnet man als Mischsilierung. Dabei werden die zu silierenden Futterarten entweder vor dem Einbringen in das Silo miteinander gemischt oder es erfolgt ein schichtweises Befüllen des Silos. (Gerighausen 2011)

In den 1970-er Jahren wurde beispielsweise Hühnermist zusammen mit Gras siliert (mündliche Mitteilung von Ueli Wyss, Experte für Silierung am Agroscope Posieux 2014). Weitere Studien zum Thema Mischsilagen mit Hühnermist werden weiter unten erwähnt.

Eine weitere Frage ist, ob genügend Milchsäurebakterien vorhanden sind oder ob diese eventuell inokuliert werden müssen. Zu diesem Zweck könnten allenfalls entsprechende Siliermittel zum Einsatz kommen. Siliermittel tragen dazu bei, Fehlgärungen oder Nacherwärmung zu verhindern. Wichtig für den erfolgreichen Einsatz ist es, dass sie richtig ausgewählt, nach Herstellerangaben entsprechend dosiert und im Futterstrom gleichmässig verteilt werden. Zudem ist eine Mindestsilierdauer von sechs Wochen einzuhalten, damit die zugesetzten Präparate entsprechend wirken können. Je nach Zielrichtung können sowohl biologische Siliermittel in Form von Milchsäurebakterien als auch chemische Siliermittel (Siliersalze, Siliersäuren) zum Einsatz kommen. (Gerighausen 2011)

Es gibt zwei Arten von Milchsäurebakterien: die Homofermentativen und die Heterofermentativen. Zur Verbesserung der Gärqualität werden vorzugsweise Impfkulturen mit homofermentativen Milchsäurebakterien genutzt. Diese Bakteriengruppe ist in der Lage, den im Siliergut vorhandenen Zucker rasch zu Milchsäure umzubauen und dabei den pH-Wert zügig abzusenken. Je schneller die Ansäuerung erfolgt, desto besser und nachhaltiger werden unerwünschte Gärkeime unterdrückt. Dies führt zu sehr geringen Gärverlusten. Andererseits ist die bevorzugte homofermentative Milchsäuregärung auch mit einem gewissen Nachteil im Hinblick auf die Nacherwärmung verbunden. Durch das Fehlen der Essigsäure sowie der unerwünschten Buttersäure wächst das Risiko der aeroben Instabilität (Nacherwärmung beim Öffnen der Silage), denn Hefen werden vor allem durch diese beiden Gärsäuren unterdrückt.

Im Gegensatz zu den homofermentativen Milchsäurebakterien bilden die heterofermentativen Impfkulturen neben der Milchsäure auch gewisse Anteile an Essigsäure. Einige Bakteri-



enstämme setzen sogar einen Teil der anfänglich gebildeten Milchsäure in Essigsäure um. Die Essigsäure wirkt bei tiefem pH-Wert von Silagen insbesondere auf Hefepilze hemmend. Dafür können Siliermittel auf Basis von heterofermentativen Milchsäurebakterien die aerobe Stabilität der Silagen positiv beeinflussen, allerdings auf Kosten etwas höherer Gärverluste. (Gerighausen 2011)

Anwendungsbeispiele aus der Literatur

Es wurden bereits verschiedene Studien zur Silierung mit sehr unterschiedlichen Substraten durchgeführt. Bisher konnte jedoch keine Quelle gefunden werden, die sich mit der Silierung von Feststoffen aus Rindergülle beschäftigt hat.

Rasool et al. (Rasool, et al. 1998) hat Sudangras mit Hühnermist in verschiedenen Mischungen siliert. Die Milchsäureproduktion in der Silage ohne Hühnermist dauerte 15 Tage, während sie in der Silage mit 30 % Hühnermist Anteil 25 Tage dauerte. Die Silierphase hatte einen signifikanten Effekt auf alle Faserfraktionen. Die Zusammensetzung der Silage bestand aus Sudangras (*Sorghum sudanese* X *Sorghum vulgare*) mit 30 % Hühnermist und 6 % Melasse, jeweils auf die Trockenmasse bezogen. Die Zugabe von Hühnermist resultierte in einer erhöhten ADF (*acid detergent fiber*, bzw. *Säure-Detergenz-Faser* = Summe der Gerüstsubstanzen ohne Hemizellulose), jedoch der Gehalt an NDF (*Neutral-Detergenz-Faser* = Summe der Gerüstsubstanzen), Zellulose und Hemizellulose wurde reduziert. Es konnte eine stabile Silage mit 30 % Hühnermist produziert werden.

Harmon et al. (Harmon, Fontenot und Webb 1975) hat die Silierung von Futtergetreide mit bis zu 45 % Hühnermist (Trockenmasse) untersucht. Dabei wurde vor allem auch die bakterielle Zusammensetzung angeschaut. Die Zugabe von Hühnermist zu Futtergetreide führte bei der Silierung zu einem höheren pH-Wert und zu höheren Konzentrationen von Milch- und Essigsäure im Vergleich zur Kontrolle.

McEntiry et al. (McEntiry, et al. 2014) zeigte, dass die Silierung von Gras einen relativ geringen Einfluss auf den spezifischen Methanertrag hat. Relativ hohe Konzentrationen von Fermentationsprodukten wie Ethanol und Buttersäure erhöhen zwar den spezifischen Methanertrag, jedoch vermag dies den mit der Silierung verbundenen Trockenmasseverlust nicht zu kompensieren.

Iniguez Covarrubias et al. (Iniguez Covarrubias, et al. 1989) zeigte, dass Schweinemist mit bis zu 58 % Frischmasseanteile an Maniokknolle silierfähig ist. Da Maniok ein Lebensmittel ist, macht es wenig Sinn, diesen Ansatz weiter zu verfolgen.

Al-Rokayan et al. (Al-Rokayan, Naseer und Chaudhry 1998) zeigte, dass bei der Silierung von Sorghum zusammen mit Hühnermist der pH weniger stark sank als bei der separaten Silierung von Sorghum. In der Silage von Sorghum und Hühnermist wurden höhere Konzentrationen an Milchsäure gebildet, was auf die puffernden Substanzen wie Asche und Ammoniak zurückzuführen ist. Die hohe Pufferkapazität kann den Silageprozess deutlich verlängern.

Ambye-Jensen et al. (Ambye-Jensen, Johansen, et al. 2013) konnten nachweisen, dass hohe Säurekonzentrationen, vor allem Milchsäure, bei der Silierung den enzymatischen Zellaufschluss in Gras verbessern. Die Studie zeigt, dass die Silierung von Gras als biologische Vorbehandlung tauglich ist. Bereits 1963 zeigte Dewar et al. (Dewar, McDonald, und Whittenbury 1963), dass während der Silierung die Hemicellulose im Deutschen Weidelgras



(*Lolium perenne*) zuerst durch Enzyme hydrolysiert wird und bei längerer Silierung (7-28 Tage) durch die Hydrolyse bei pH 4 aufgeschlossen wird.

Mit der Silierung von Weizenstroh konnte in Untersuchungen von Ambye-Jensen et al. (Ambye-Jensen, Thomsen, et al. 2013) die Biomasse erfolgreich konserviert werden. Der Effekt der Vorbehandlung durch hydrothermale Hitzebehandlung wurde durch die Silierung noch erhöht. Vor allem bei Temperaturen von 170°C und 180°C. Mit nur 0.35 % Trockenmasseverlust und mit Produktion von Essig- und Milchsäure wurde der pH von 7.0 auf 3.7 abgesenkt. Als Kohlenstoffquelle wurde 7 (w/w)% Xylose zugegeben. Der positive Effekt der Silierung wurde aufgezeigt und dass dabei mehr Zucker freigesetzt wurde, als durch die Zugabe an Xylose für den Start des Silierprozesses.

Bei Rude und Rankins (Rude und Rankins Jr. 1993) wurde Bermudagrass (*Cynodon dactylon*), Johnsongras (*Sorghum halepense*) und Mais mit unterschiedlichen Anteilen mit Geflügelmist einsiliert. Die Anteile an Hühnermist lagen zwischen 0 und 30%.

Kreuger et al. (Kreuger, Nges und Bjornsson 2011) zeigte, dass die Silierung von Energiepflanzen (Mais und Zuckerrüben) nicht zu erhöhten Methanausbeuten führt.

Zusammengefasst kann bisher festgehalten werden, dass sowohl Hühnermist wie auch Schweinemist in diversen Mischsilagen erfolgreich siliert werden konnte. Die Silierung kann durchaus als Vorbehandlung dienen. Ob jedoch dieser Effekt die Verluste der Silierung kompensieren kann, ist gemäss Literatur nicht erwiesen. Erfahrungen in der Praxis mit Grüngut zeigen dazu ein etwas anderes Bild, wie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

Situation in der Praxis

Es gibt bereits diverse Biogasanlagenbetreiber, die in ihrem Eigeninteresse Silierversuche mit verschiedenen, eher schwierigen Substraten durchführen. In diesem Kapitel wird auf drei landwirtschaftliche Anlagen eingegangen. Die erwähnten Biogasanlagen werden als voll-durchmischte Rührfermenter und mit Nachgärer betrieben.

Grüngut

Auf einer landwirtschaftlichen Biogasanlage in der Zentralschweiz, die den vergärbaren Anteil des Grünguts des angegliederten Kompostierplatzes in der Biogasanlage verwertet, wurden im Oktober 2014 verschiedene Grüngutfraktionen miteinander gemischt und in einen Folienschlauch gepresst. Die Konservierung im Folienschlauch stellt eine technische Alternative für verschiedene Siliergüter dar. Ein befestigter Untergrund ist vor allem für die spätere Entnahme von Vorteil, aber je nach Standort nicht zwingend notwendig (Gerighausen 2011). Auf dem Praxisbetrieb wurden 253 t Material in zwei Schläuche gepresst. Die Dichte der Schlauchsilage beträgt 800 kg/m³. Das Material setzte sich zusammen aus:

- 50 % Rasenschnitt & altes Gras aus Landwirtschaft
- 10 % Schilf aus Naturschutzgebiet
- 20 % Gras von Autobahnrandern
- 20 % Siebreste von Grüngut

Der Rasenschnitt und das alte Gras war zuvor bereits am Haufen gelagert worden. Eine Teilsilierung hat dadurch schon stattgefunden. Zudem wurden 60 Siloballen von einem Landwirtschaftsbetrieb geschreddert und neu in den Schlauch einsiliert. Dies aus dem



Grund, weil die Verpackungen der Siloballen bei einem Hofbrand beschädigt wurden und deswegen neu konserviert werden mussten.



Abbildung 33: Pressen der Schlauchsilage (Fotos: E. Büeler)



Abbildung 34: Folienschläuche mit einsiliertem Grünut (Fotos: E. Büeler)

Die Kosten für die Schlauchsilierung betrugen 10 CHF/t Frischmasse. Darin enthalten sind die Laufzeit der Pressmaschine, eine Arbeitsperson zur Bedienung und die Schlauchfolie. Hinzu kommen rund 6 Stunden Arbeitszeit einer Person, die das Material mit dem Pneu-lader zur Pressmaschine führte. Wenn für diese Person inkl. Pneu-lader einen Ansatz von 50 CHF/h gerechnet wird, so kommt der Aufwand für die Schlauchsilierung auf rund 11 CHF/t Frischmasse. Die Schredderkosten wurden nicht mitberechnet.

Dies ist deutlich kostengünstiger als die Herstellung von Rund-Siloballen. Das Pressen und Wickeln einer Rund-Siloballe kostet 30 CHF. Bei einem Ballengewicht von rund 800 kg, ergibt dies Silierungskosten von 38 CHF/t Frischmasse (Angabe gemäss einem Lohnunternehmer für Ballensilage).

Eine weitere landwirtschaftliche Biogasanlage in der Zentralschweiz siliert seit zwei Jahren während der Vegetationsperiode diverse Qualitäten von Grünut. Der Grund liegt darin, weil die grossen Mengen hauptsächlich zweimal im Jahr anfallen. Es handelt sich dabei um ge-



mulchtes Grüngut von Autobahnrändern und Gras von Strassenböschungen. Wenn das Grüngut bei der Anlieferung direkt in der Biogasanlage verarbeitet werden müsste, wäre die Gärbiologie komplett überlastet. Anstatt das Grüngut einfach an einem Haufen zu lagern, wird es in Boxen mit senkrechten Betonwänden wie in einem Fahrsilo eingebracht, verdichtet und mit einer Kunststoffolie abgedeckt. Das Grüngut ist zum Zeitpunkt der Einsilierung in einem relativ späten Reifestadium. Als zusätzliches Material kommt noch reiner Rasenschnitt aus dem Gartenunterhalt dazu. Gesamthaft wird von diesem Gemisch pro Jahr rund 500 m³ Frischmasse einsiliert. Verdichtet und abgesetzt entspricht dies einem Silagevolumen von rund 200 m³.



Abbildung 35: Mischmaterial (Laub, krautiges Grüngut, feine Wurzeln, Gras) (Fotos: E. Büeler)

Der Mehraufwand für den Anlagenbetrieb ist relativ gering. Das Material muss nach der Annahme auf der Anlage sowieso zwischengelagert werden. Es wird nun nach der Sortierung direkt mit dem Pneulader in den Fahrsilo befördert. Einziger Zusatzaufwand gegenüber einfacher Lagerung entsteht durch das Verdichten des Silos und das Abdecken. Aktuell erfolgt die Abdeckung mit einer einfachen Baufolie, die mit einem wassergefüllten Feuerwehrschauch abgedeckt wird.

Im Sommerhalbjahr wird das Grüngut frisch in der Biogasanlage verarbeitet. Im Winter wird das Material aus dem Fahrsilo mitvergoren. Bezüglich Biogasertrag kann der Anlagenbetreiber folgende Aussage machen: Sowohl im Sommer, wie auch im Winter werden quantitativ in etwa die gleichen Mengen in der Biogasanlage verwertet. Im Winter, wenn die Silage verwertet wird, verläuft die Biogasproduktion deutlich stabiler und es wird quantitativ mehr Biogas produziert. Dieser Effekt ist für den Betreiber so deutlich, dass er sich überlegt, auch im Sommerhalbjahr siliertes Material einzusetzen. (Zitat des Anlagenbetreibers)

Daraus ergeben sich folgende interessante Fragestellungen:

- Ergibt siliertes Grüngut (Autobahngrasschnitt, Gras von Strassenböschungen) tatsächlich mehr Biogas als unsiliertes? Oder erfolgt die Gasproduktion nur schneller durch den Strukturaufschluss der Silierung und die Gasausnutzung ist dadurch besser in der Biogasanlage, die aktuell mit der Verweilzeit eher tief liegt? Die Gasproduktion und Dynamik könnte mit Laborgärtests untersucht werden, indem frisches Material mit siliertem verglichen würde. Gleichzeitig wäre es interessant, die Gehalte der Essig- und Milchsäure in der Silage zu bestimmen.
- Wie sieht die Situation aus mit sogenanntem „Mischmaterial“, wie der Betreiber die Mischung von Laub, krautigem Staudenmaterial, feinen Wurzeln und ähnlichem be-



zeichnet. Aktuell wird dieses Material direkt vergärt. Es stellt sich die Frage, ob auch dieses Material zusammen mit dem Gras und Rasen silierbar wäre und ob dies in Bezug auf die Biogasausbeute einen Mehrertrag bringt.

Getreideabgang und Kartoffeln

Die dritte landwirtschaftliche Biogasanlage, die im Rahmen dieser Untersuchungen befragt wurde, liegt im Kanton Bern. Auf dieser Anlage werden für die Silierung Getreideabgang und Kartoffeln gemischt. So wird die Feuchtigkeit der Kartoffeln genutzt, um den Silierungsprozess im Getreide zu starten. Die im Getreideabgang enthaltenen Körner werden dadurch aufgeweicht und zumindest teilweise hydrolysiert. Es müsste nun untersucht werden, in welchem Masse Essig- und Milchsäure produziert wird und ob es sich daher tatsächlich um eine Silierung handelt oder es sich einfach um einen Voraufschluss durch die Feuchtigkeit handelt. Jedenfalls kann das Getreidekorn auf diese Weise im Fermenter sicher rascher abgebaut werden, wenn es bereits aufgeweicht ist. Gemäss Aussage des Anlagenbetreibers ist der Gasertrag mit dem silierten Getreideabgang höher und die Reaktion im Fermenter erfolgt rascher nach der Beschickung.

Verluste bei der Silierung

Alle im Laufe der Silagebereitung ablaufenden Prozesse sind in unterschiedlichem Umfang mit Energieeinbussen verbunden. Die dafür massgeblichen Verlustursachen bestehen aus der Restatmung, der Vergärung, dem Silagesickersaft, den Fehlgärungen, dem anaeroben Verderb (im Silo) und der Nacherwärmung (bei der Entnahme). Die Aufsummierung der als unvermeidbar oder verfahrens-abhängig klassifizierten unteren Grenzwerte zeigt, dass 5 bis 6 % Verluste als absolutes Minimum in Kauf zu nehmen sind. (Gerighausen 2011)

Wenn die gesteigerte Biogasausbeute als einziges Ziel der Silierung angestrebt wird, so müsste die höhere Biogasausbeute mindestens die Verluste der Silierung übersteigen.



A 2 Ergänzungen Laborversuche

Inokulum für anaerobe Vergärung

Für alle Versuche wurde gesiebtes Presswasser der Kompogasanlage Samstagen als Inokulum eingesetzt. Das Inokulum wurde jeweils mindestens ein Tag bei Raumtemperatur ausgehungert. Die spezifische Gasbildung des Inokulums wurde jeweils parallel zu den Versuchsansätzen aus dem Mittelwert von min. drei Ansätzen bestimmt.

Methanbildungspotential mittels Methode AMPTS

Zum Ansetzen der Versuche wurde die jeweilige Sollmenge Substrat vorgelegt, mit Hahnenwasser suspendiert.

Verhältnis oTS (Inokulum) zu oTS (Substrat) jeweils etwa 1:1. Bei leichtabbaubaren Substraten eher 2:1.

Allen Ansätzen die Sollmenge Inokulum nach Gewicht zugegeben ggf. noch Wasser zugegeben. Ansätze gut geschwenkt. Kontrolle pH

Nach einer Spülung der Flaschen mit Stickstoff erfolgte die Messung der Gasbildung in AMPTS bei 37 °C und einer Laufzeit von min. 42 d.

Mittelwert Gasbildung Inokulum von der Gasbildung des Versuchsansatzes abgezogen und nachfolgend die spez. Methanbildung mit dem oTS berechnet.

Methanbildungspotential mittels Methode Druckflaschen

Die jeweilige Sollmenge Substrat ca. genau in Ansatzflaschen vorgelegt. Dabei wurde auf eine möglichst repräsentative Entnahme aus der Probeflasche geachtet (Entnahme unter stetigem Rühren, Einwaage in Becherglas, danach Umschütten in Ansatzflasche, Nachspülen mit Sollmenge Wasseranteil). Rohgülle relativ schwierig zum genau einwiegen, da unregelmässiger und grober (Stroh-) Faseranteil.

Verhältnis oTS (Inokulum) zu oTS (Substrat) jeweils etwa 1:1. Bei leichtabbaubaren Substraten eher 2:1. Aufgrund der genannten Problematik des Vorlegens wurde ein höheres Verhältnis 1:1 gewählt.

Allen Ansätzen die Sollmenge Inokulum nach Gewicht zugegeben. Ansätze gut geschwenkt.

Ansätze verschlossen und 2x auf -0.6 bar evakuiert, mit N₂ inertisiert. Ansätze ca. 1 h im Schüttler bei geschlossenem Entnahmeventil temperiert, Überdruck abgelassen und wieder verschlossen.

Der Gasbildungstest erfolgte bei 37°C, 100 RpM. Der Druckaufbau wurde während ca. 42 d regelmässig abgelesen.



Vorgehensweise zur enzymatischen Behandlung von Substraten

Substrat mit Hahnenwasser suspendiert, mit Phosphorsäure 32 % auf pH auf 5.0 ± 0.2 eingestellt. Nach 15 min bei allen Ansätzen den pH nochmals nachkontrolliert und ggf. nachgestellt.

Den jeweiligen Ansätzen Sollmenge Enzym (Enzym C: 0.24 ml/g oTS, Enzym F: 16 µl/g oTS, Enzym G: 6.25 mg/g oTS) zugegeben. Ansatz verschlossen und geschüttelt.

Die Hydrolyse erfolgte jeweils 23 h im Schüttler bei 45 °C und 120 RpM.

Von allen Ansätzen den pH gemessen und auf pH 7-8 mit NaOH 2M eingestellt. Nach ca. 15 min den pH nachkontrolliert und ggf. nachgestellt.

Allen Ansätzen die Sollmenge Inokulum nach Gewicht zugegeben ggf. noch Wasser zugegeben. Ansätze gut geschwenkt.

Kompensation Methanerträge durch enzymatische Behandlung

Tabelle 7: Kompensation spez. Methanertrag durch Zugabe von Enzym C

Bezeichnung	Gasbildung Brutto @ 1000h	Gasbildung Netto @ 1000h (entsprechendes Inok abgezogen)	org. Trocken substanz Enzym	Spez. Gasbildung @1000
	Nmℓ	Nmℓ	g	Nℓ / kg oTS Cellulase
Enzym C, Lot.A	702.9	351.5	0.981	358.2± 11
Enzym C, Lot.B	830.5	458.9	1.251	380.4± 20
Enzym C, Lot.A inhibiert	621.7	284.9	0.981	303.4± 6
Enzym C, Lot.B inhibiert	604.6	267.8	0.981	294.5± 6

Sollmenge Inokulum vorgelegt und die in den Versuchsansätzen ebenfalls eingesetzte Menge Enzym C zugegeben. Analog dazu wurden weitere solche Ansätze angesetzt, das Enzym wurde jedoch vorgängig im Autoklaven bei 121 °C und 39 min inhibiert. Der spezifische Methanertrag des Enzymes C wurde dazu verwendet um bei allen mit dem Enzym C behandelten Ansätzen die inhärente Methanbildung der Enzymlösung zu kompensieren.

Herstellung der Silagemischungen

Mais: Futtermais vom Feld, über Nacht gelagert danach von Hand in ca. 0.5 -1 cm Stücke geschnitten. Es wurde die komplette Maispflanze verarbeitet. Sehr trockener Sommer!

Gras: Gras vom Feld, im Trockenschrank leicht angewelkt (ca. 1 h bei 60°C), von Hand in ca. 2 cm Stücke geschnitten

Zuckerrübe: Zuckerrübe vom Feld, in ca. 4 mm grosse Stücke geschnitten.

Silagehilfsmittel: Schaumann: Silasil Energy®



GFS und jeweiliges Silagesubstrat nach Gewicht in einem flachen Becken vorgelegt, von Hand gut durchgemischt bis optisch homogen. Von dieser Mischung ca. die Hälfte entnommen → Referenzmischung. Diese wurde bis zur Verwendung eingefroren.

Portionenweise mit insgesamt ca. 70 ml Silierhilfsmittel-Lösung (2 g/l Silierhilfsmittel Silasil Energy) besprüht und gut gemischt.

Ca. 400 g Mischung in eine 1 l PVC-Probeflasche mit Schraubverschluss vorgelegt. Mit einem Metallstab sorgfältig in Flasche gestampft.

Messmethodik

TS / oTS

Durchführung entsprechend der internen SOP, wobei durchwegs grössere Probemengen (>50 g) eingesetzt wurden, um den Fehler durch die grosse Inhomogenität der Substrate zu vermindern.

Brennwert H_o / Heizwert H_u

Brennwert von getrockneten und gemahlenen Proben in Bombenkalorimeter bestimmt (Doppelbestimmung). Die Berechnung des Heizwertes erfolgte anhand der Dulong'schen Verbandsformel und den Werten aus der Elementaranalytik.

Nährstoffe

Die Bestimmung erfolgte beim Labor für Boden- und Umweltanalytik der Eric Schweizer AG, welches Methoden verwendet, die an die Referenzmethoden der Forschungsanstalten Agroscope angelehnt sind. Für die Gesamt-Stickstoffbestimmung der feuchten / flüssigen Proben wurde die Kjeldahlmethode verwendet. Kalium und Phosphor erfolgte von vorgetrockneten und gemahlenen Proben mit ICP-OES im Königswasserextrakt von Recyclingdüngern (AD-KW-ICP).

Futtermittelanalytik

Die Bestimmung von Rohfett, Cellulose, Hemicellulose und Lignin erfolgten nach der VDLUFA-Methode des Labors für Boden- und Umweltanalytik der Eric Schweizer AG. Die Werte des Rohproteins entstammen der Berechnung mit den N_{tot} Werten aus der Elementaranalytik und dem allg. Faktor 6.25. Alle Substrate wurden vorgängig gefriergetrocknet und mit einer Schlagkreuzmühle mit 2 mm Siebeinsatz gemahlen.

Für die Analysemethoden werden für gewisse Schritte saure Detergenzien verwendet. Diese können mit dem mineralischen Anteil der Probe interagieren und so die Messwerte verfälschen. Normalerweise sollte sich dieser Einfluss in Grenzen halten, wurde aber im Rahmen dieser Messungen nicht genauer evaluiert.

Fettsäuren

Feuchte Substratprobe 1:1 mit Reinwasser suspendiert (Mengen notiert für Umrechnung), gut gemischt. 10 min @9000 RpM zentrifugiert, Überstand in Vial abfiltriert (45µm Spritzenfilter) und mittels Ionenchromatografie gemessen.



A 3 Ergänzungen Resultate Charakterisierung

Spez. Gasbildung der Gülle und deren Fraktionen

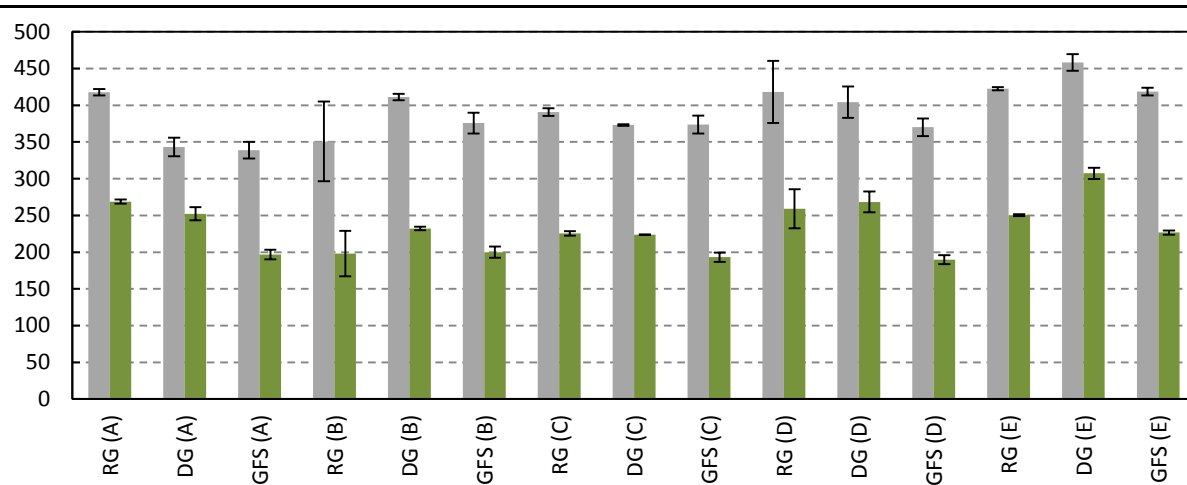


Abbildung 36: Spezifische Gaserträge sortiert nach den Betrieben [Nl / kg oTS]
Grau: spezifischer Biogasertrag (42d). Grün: spezifischer Methanertrag (42d)

Gehalte TS / oTS

Tabelle 8: TS-Gehalt und oTS-Anteil der untersuchten Rindergüllefraktionen

	Trockensubstanz		org. Trockensubstanz		Anteil org. Substanz
	[g/100g FM]		[g/100g FM]		[g/100g TS]
Rohgülle Betrieb A	5.4	± 0.2	4.0	± 0.2	73.9
Dünngülle Betrieb A	4.2	± 0.0	2.8	± 0.0	67.8
Güllefeststoffe Betrieb A	19.9	± 0.1	17.6	± 0.1	88.2
Rohgülle Betrieb B	5.7	± 0.2	4.3	± 0.2	74.5
Dünngülle Betrieb B	3.9	± 0.0	2.6	± 0.0	64.9
Güllefeststoffe Betrieb B	23.8	± 0.2	21.5	± 0.2	90.5
Rohgülle Betrieb C	7.3	± 0.1	5.9	± 0.1	80.4
Dünngülle Betrieb C	4.5	± 0.0	3.2	± 0.0	71.8
Güllefeststoffe Betrieb C	21.4	± 0.0	19.4	± 0.0	90.7
Rohgülle Betrieb D	5.0	± 0.2	3.6	± 0.2	72.3
Dünngülle Betrieb D	3.7	± 0.0	2.5	± 0.0	66.2
Güllefeststoffe Betrieb D	25.1	± 0.3	22.4	± 0.3	89.3
Rohgülle Betrieb E	6.0	± 0.1	4.6	± 0.1	75.8
Dünngülle Betrieb E	3.6	± 0.0	2.3	± 0.0	64.7
Güllefeststoffe Betrieb E	20.7	± 0.1	18.3	± 0.1	88.2



Futtermittelanalytik: Gehalte org. Fraktionen

Tabelle 9: Zusammensetzung der organischen Substanz. Die Fraktionierung beschreibt das Verhältnis der leichtabbaubaren zu den schwerabbaubaren Substratanteilen.

Bezeichnung	Wasserlösliche Substanzen	Rohfett	Rohprotein	Rohfaser	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Gesamtmenge oTS	Fraktionierung
	[g / kg TS]	[g / kg TS]	[g / kg TS]	[g / kg TS]	[g / kg TS]	[g / kg TS]	[g / kg TS]	[g / kg TS]	
RG (A)	154	39	198	147	163	136	49	739	1 : 1.5
DG (A)	227	47	235	40	68	81	20	678	1 : 0.6
GFS (A)	94	8	126	329	226	187	241	882	1 : 4.9
RG (B)	159	23	159	146	191	160	53	745	1 : 2.2
DG (B)	211	36	209	47	105	48	39	649	1 : 0.8
GFS (B)	54	7	97	340	354	276	117	905	1 : 7.2
RG (C)	178	20	179	172	181	182	65	804	1 : 2.2
DG (C)	265	28	233	45	74	87	31	718	1 : 0.7
GFS (C)	143	10	99	308	340	212	104	907	1 : 6.0
RG (D)	233	30	185	110	170	61	44	723	1 : 1.3
DG (D)	235	50	222	20	73	69	13	662	1 : 0.6
GFS (D)	110	12	103	317	366	180	123	893	1 : 5.9
RG (E)	133	31	150	160	207	178	58	758	1 : 2.4
DG (E)	176	45	222	25	68	124	12	647	1 : 0.8
GFS (E)	106	9	91	343	355	206	114	882	1 : 6.7

Elementaranalytik

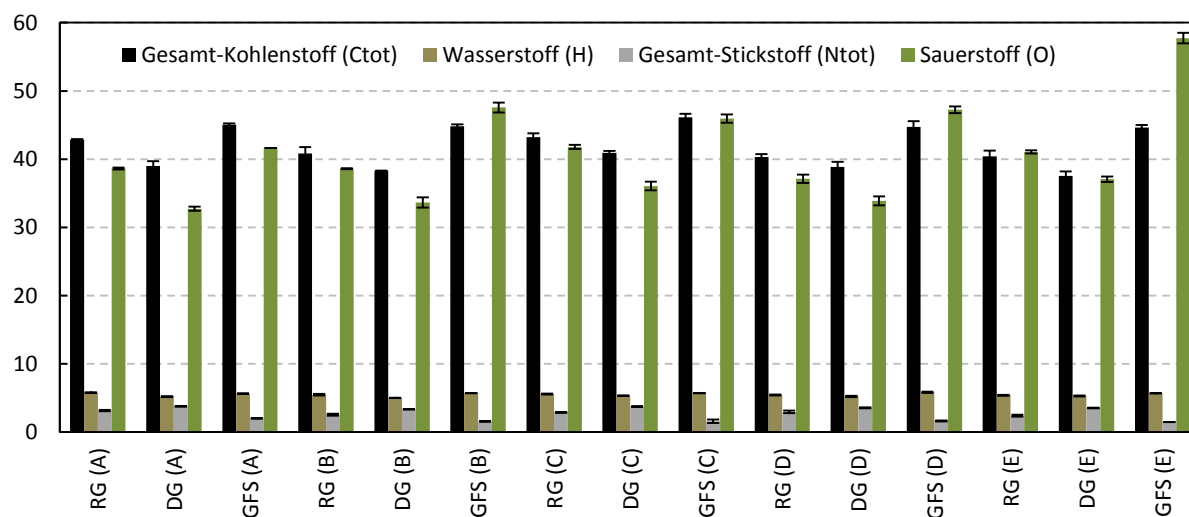


Abbildung 37: Elementare Zusammensetzung der Güllefraktionen in % bzw. g/100g TS



Übersicht und Bewertung der durchgeführten Laborversuche

ID	VersuchsID	Zu vergleichende Ansätze	Mittelwert (gemessen)	Mittelwert (interpoliert)	Mehrertrag (interpoliert)	relativer Mehrertrag (interpoliert)	p-Wert	alpha	alpha	alpha		
			[Nf / kg oTS]	[Nf / kg oTS]	[Nf / kg oTS]			0.05	0.025	0.01		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
2	15V002-7	GFS (A) roh, Enzym A	200.1 ± 5.6	199.1 ± 6.2	5.3	2.7%	0.292	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
3	15V002-6	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 10 kGy	177.8 ± 1.3	176.0 ± 1.0								
4	15V002-10	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 10 kGy, Enzym A	197.9 ± 1.0	196.9 ± 1.3	10.9	6.2%	0.002	signifikant	signifikant	signifikant		
5	15V002-4	GFS (A) gewaschen	160.1 ± 1.7	159.9 ± 1.9								
6	15V002-8	GFS (A) gewaschen, Enzym A	172.9 ± 1.2	172.8 ± 1.3	12.9	8.0%	0.001	signifikant	signifikant	signifikant		
5	15V002-4	GFS (A) gewaschen	160.1 ± 1.7	159.9 ± 1.9								
7	15V002-9	GFS (A) gewaschen, Enzym C	187.4 ± 4.3	187.1 ± 3.9	27.2	17.0%	0.037	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
11	15V003-4	GFS (A) roh, Enzym C	176.2 ± 2.5	175.7 ± 2.5	-18.1	-9.4%	0.005	signifikant	signifikant	signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
12	15V003-5	GFS (A) roh, 1/2 Enzym C	160.3 ± 4.3	160.1 ± 4.4	-33.7	-17.4%	0.001	signifikant	signifikant	signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
13	15V003-6	GFS (A) roh, 1/4 Enzym C	162.8 ± 3.0	163.1 ± 3.1	-30.7	-15.9%	0.001	signifikant	signifikant	signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
14	15V003-7	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 1 kGy Enzym C	183.9 ± 2.5	184.1 ± 2.6	-9.8	-5.0%	0.030	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
15	15V003-8	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 10 kGy Enzym C	188.4 ± 2.6	188.1 ± 2.7	-5.7	-3.0%	0.116	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
16	15V003-9	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 100 kGy Enzym C	164.0 ± 1.7	163.4 ± 1.6	-30.4	-15.7%	0.002	signifikant	signifikant	signifikant		
10	15V003-3	GFS (A) getrocknet, gemahlen	133.9 ± 3.4	133.3 ± 3.3								
17	15V003-10	GFS (A) getrocknet, gemahlen Enzym C	144.3 ± 1.7	143.9 ± 1.8	10.6	7.9%	0.016	signifikant	signifikant	nicht signifikant		
35	15V005-3	GFS (E) roh, 140°C 15min	203.9 ± 1.4	203.5 ± 1.4								
44	15V005-12	GFS (E) roh, 140°C 15min Enzym C	239.6 ± 16.6	237.5 ± 16.4	33.9	16.7%	0.067	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
15	15V005-5	GFS (E) roh, 150°C 15min	194.7 ± 5.6	194.6 ± 5.3								
45	15V005-13	GFS (E) roh, 150°C 15min Enzym C	233.9 ± 9.5	232.3 ± 9.6	37.7	19.4%	0.009	signifikant	signifikant	signifikant		
39	15V005-7	GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	231.5 ± 12.6								
46	15V005-14	GFS (E) roh, 160°C 15min Enzym C	264.2 ± 3.5	263.1 ± 3.9	31.6	13.7%	0.039	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
71	15V008-15	GFS (E) roh, 160° 15min (Wdhlg)	218.0 ± 6.8	216.9 ± 7.3								
72	15V008-16	GFS (E) roh, 160° 15min Enzym C (Wdhlg)	263.8 ± 4.0	261.3 ± 4.2	44.4	20.4%	0.002	signifikant	signifikant	signifikant		
41	15V005-9	GFS (E) roh, 170°C 15min	218.9 ± 8.5	218.2 ± 7.9								
47	15V005-15	GFS (E) roh, 170°C 15min Enzym C	254.7 ± 2.7	253.7 ± 2.0	35.6	16.3%	0.012	signifikant	signifikant	nicht signifikant		
49	15V006-4	GFS (A) roh, Elektronenstrahlung 10 kGy	181.4 ± 5.8	181.8 ± 6.0								
50	15V006-5	GFS (A) roh, Elektronenstrahlung 10 kGy Enzym C	199.0 ± 4.2	198.9 ± 4.2	17.2	9.4%	0.019	signifikant	signifikant	nicht signifikant		
87	15V009-13	GFS (B) roh	231.8 ± 7.6	229.8 ± 7.4								
88	15V009-14	GFS (B) roh, Enzym F	221.9 ± 5.4	220.8 ± 4.6	-9.0	-3.9%	0.192	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
87	15V009-13	GFS (B) roh	231.8 ± 7.6	229.8 ± 7.4								
89	15V009-15	GFS (B) roh, Enzym G	235.5 ± 7.0	233.6 ± 7.2	3.8	1.7%	0.553	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
5	15V002-4	GFS (A) gewaschen	160.1 ± 1.7	159.9 ± 1.9	-33.9	-17.5%	0.001	signifikant	signifikant	signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
10	15V003-3	GFS (A) getrocknet, gemahlen	133.9 ± 3.4	133.3 ± 3.3	-60.5	-31.2%	0.000	signifikant	signifikant	signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
84	15V009-10	GFS (A) gefriergetrocknet, gemahlen	190.1 ± 10.4	190.6 ± 9.7	-3.2	-1.6%	0.723	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
1	15V002-3	GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	193.8 ± 4.0								
3	15V002-6	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 10 kGy	177.8 ± 1.3	176.0 ± 1.0	-17.9	-9.2%	0.011	signifikant	signifikant	nicht signifikant		
48	15V006-3	GFS (A) roh, Aug 2015	186.3 ± 0.6	186.9 ± 0.9								
49	15V006-4	GFS (A) roh, Elektronenstrahlung 10 kGy	181.4 ± 5.8	181.8 ± 6.0	-5.2	-2.8%	0.272	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
48	15V006-3	GFS (A) roh, Aug 2015	186.3 ± 0.6	186.9 ± 0.9								
50	15V006-5	GFS (A) roh, Elektronenstrahlung 10 kGy Enzym C	199.0 ± 4.2	198.9 ± 4.2	12.0	6.4%	0.034	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
10	15V003-3	GFS (A) getrocknet, gemahlen	133.9 ± 3.4	133.3 ± 3.3								
16	15V003-9	GFS (A) gemahlen, Elektronenstrahlung 100 kGy Enzym C	164.0 ± 1.7	163.4 ± 1.6	30.0	22.5%	0.001	signifikant	signifikant	signifikant		
5	15V002-4	GFS (A) gewaschen	160.1 ± 1.7	159.9 ± 1.9								
8	15V002-5	GFS (A) gewaschen, 121°C 60min	163.7 ± 0.0	163.4 ± 0.4	3.5	2.2%	0.077	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
35	15V005-3	GFS (E) roh, 140°C 15min	203.9 ± 1.4	203.5 ± 2.0	6.3	3.2%	0.063	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
36	15V005-4	GFS (E) roh, 140°C 15min HAC 1.2%	193.9 ± 4.5	193.3 ± 4.9	-3.9	-2.0%	0.326	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
37	15V005-5	GFS (E) roh, 150°C 15min	194.7 ± 5.6	194.6 ± 5.3	-2.7	-1.4%	0.507	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
38	15V005-6	GFS (E) roh, 150°C 15min HAC 1.2%	218.3 ± 5.5	217.3 ± 5.0	20.1	10.2%	0.007	signifikant	signifikant	signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
39	15V005-7	GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	231.5 ± 12.6	34.3	17.4%	0.035	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
40	15V005-8	GFS (E) roh, 170°C 30min	233.7 ± 9.5	234.1 ± 9.7	36.8	18.7%	0.015	signifikant	signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
41	15V005-9	GFS (E) roh, 170°C 15min	218.9 ± 8.5	218.2 ± 7.9	20.9	10.6%	0.029	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
42	15V005-10	GFS (E) roh, 170°C 5min	219.5 ± 5.3	219.1 ± 4.7	21.9	11.1%	0.004	signifikant	signifikant	signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
43	15V005-11	GFS (E) roh, 170°C 5min HAC 2.4%	227.8 ± 5.3	226.4 ± 5.4	29.2	14.8%	0.003	signifikant	signifikant	signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
44	15V005-12	GFS (E) roh, 140°C 15min Enzym C	239.6 ± 16.6	237.5 ± 16.4	40.2	20.4%	0.046	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
45	15V005-13	GFS (E) roh, 150°C 15min Enzym C	233.9 ± 9.5	232.3 ± 9.6	35.0	17.8%	0.016	signifikant	signifikant	nicht signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
46	15V005-14	GFS (E) roh, 160°C 15min Enzym C	264.2 ± 3.5	263.1 ± 3.9	65.9	33.4%	0.000	signifikant	signifikant	signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
47	15V005-15	GFS (E) roh, 170°C 15min Enzym C	254.7 ± 2.7	253.7 ± 2.0	56.5	28.6%	0.000	signifikant	signifikant	signifikant		
34	15V005-2	GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	197.3 ± 3.4								
57	15V007-13	GFS (E) roh, 160°C 15min (Wdhlg)	205.2 ± 4.6	205.1 ± 4.3	7.9	4.0%	0.069	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
70	15V008-14	GFS (E) roh, Mai 2015	203.8 ± 4.6	203.0 ± 4.1								
71	15V008-15	GFS (E) roh, 160° 15min (Wdhlg)	218.0 ± 6.8	216.9 ± 7.3	13.9	6.8%	0.061	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
70	15V008-14	GFS (E) roh, Mai 2015	203.8 ± 4.6	203.0 ± 4.1								
73	15V008-16	GFS (E) roh, 170° 5min (Wdhlg)	240.8 ± 6.1	238.6 ± 6.2	35.6	17.5%	0.033	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
74	15V008-17	GFS (E) roh, Mai 2015	203.9 ± 4.6	203.0 ± 4.1								
74	15V008-18	GFS (E) roh, 170° 5min 2x HAC (Wdhlg)	238.4 ± 3.9	236.4 ± 3.7	33.3	16.4%	0.001	signifikant	signifikant	signifikant		
51	15V007-4	GFS (E) roh, August 2015	189.2 ± 2.4	188.4 ± 2.1								
52	15V007-5	GFS (E) roh, Termito 4d	207.9 ± 7.4	206.8 ± 7.9	18.4	9.8%	0.049	signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
51	15V007-4	GFS (E) roh, August 2015	189.2 ± 2.4	188.4 ± 2.1								
53	15V007-6	GFS (E) roh, Termito 2d	210.5 ± 0.9	209.5 ± 1.2	21.1	11.2%	0.000	signifikant	signifikant	signifikant		
51	15V007-4	GFS (E) roh, August 2015	189.2 ± 2.4	188.4 ± 2.1								
54	15V007-7	GFS (E) roh, Termito 1d	209.5 ± 16.4	208.6 ± 15.9	20.2	10.7%	0.157	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
51	15V007-4	GFS (E) roh, August 2015	189.2 ± 2.4	188.4 ± 2.1								
55	15V007-8	GFS (E) roh, Clado 1d	202.1 ± 3.1	201.3 ± 3.2	12.9	6.9%	0.007	signifikant	signifikant	signifikant		
51	15V007-4	GFS (E) roh, August 2015	189.2 ± 2.4	188.4 ± 2.1								
56	15V007-12	GFS (E) roh, Termito 2d (Wdhlg)	189.1 ± 4.3	189.0 ± 3.9	0.6	0.3%	0.824	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
57	15V007-13	GFS (E) roh, 160°C 15min (Wdhlg)	205.2 ± 4.6	205.1 ± 4.3								
58	15V007-14	GFS (E) roh, 160°C 15min Termito 2d	201.2 ± 4.5	201.2 ± 4.8	-3.9	-1.9%	0.353	nicht signifikant	nicht signifikant	nicht signifikant		
57	15V007-13	GFS (E) roh, 160°C 15min (Wdhlg)	205.2 ± 4.6	205.1 ± 4.3								
59	15V007-15	GFS (E) roh, 1										



A 4 Ergänzungen Resultate zu den Vorbehandlungsmethoden

Physikalisch- mechanische Vorbehandlung

Tabelle 10: Vergleich der Messwerte von getrockneten und gemahlenen GFS

Ansatzbezeichnung	spez. Methanertrag	Referenz	Mehr-/ Minder- ertrag absolut	Mehr-/ Minder- ertrag relativ	p-Wert
	[Nl / kg oTS]	[Nl / kg oTS]	[Nl / kg oTS]		
GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	194.6			
GFS (A) getrocknet, gemahlen	133.9 ± 3.4	194.6	-60.7	-31.2%	0.000
GFS (A) gefriergetrocknet, gemahlen	190.1 ± 10.4	194.6	-4.4	-2.3%	0.723

Thermo-chemische Vorbehandlung

Evaluation Zugabemenge Essigsäurekatalysator

Feststoffsuspension ca. 26 g/g in Wasser. Messung pH, Zugabe Eisessig bis pH 5.

Diese spez. Zugabemenge für Versuche mit 2 kg GFS verwendet

Dosierung Essigsäure Ø 0.0115 ml/g Feststoff

Für Chargen à 2.0 kg → 23 ml = 1.2 % w/w

Bestimmung Fettsäurenkonzentration

Von den gesteamten Proben mit Essigsäurezugabe, sowie deren Referenzen wurde die Fettsäurenkonzentration mittels IC gemessen. So soll der zusätzliche Gasertrag durch die Säurezugabe (Katalysator) kompensiert werden.

Probenvorbereitung: Feuchte Substratprobe 1:1 mit Reinwasser suspendiert, gut gemischt. 10 min @9000 Rpm zentrifugiert, Überstand in Vial abfiltriert (45um Spritzenfilter) und vermessen.

X Gramm Probe mit TS X + X Gramm Wasser → in diesem Gemisch besteht die Konz. Y

Tabelle 11: Fettsäurekonzentrationen thermochemisch behandelter GFS, Daten Kompensation spez. Methanertrag

Bezeichnung	Zugabe- menge HAC auf 2 kg FS	Ames- säure	Essigsäure	Propions- säure	Buttersäu- re	Valerian- säure	Essigsäu- reverlute	Essigsäure Überschuss durch Zugabe	Abzug zusätzliche Methan ausbeute
	g	g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM	Nl / kg FM
GFS (E), roh 140° 15min		0.077	1.879	0.695	0.192	0.011			
GFS (E), roh 140° 15min HAC	24.15	0.099	9.070	0.973	0.292	0.011	3.005	7.191	2.682
GFS (E), roh 150° 15min		0.161	3.100	0.981	0.250	0.021			
GFS (E), roh 150° 15min HAC	24.15	0.120	8.033	0.957	0.397	0.009	4.042	4.932	1.840
GFS (E), roh 170° 5min		0.154	2.672	1.020	0.364	0.019			
GFS (E), roh 170° 5min 2HAc	48.3	0.157	18.687	1.473	0.524	0.015	5.463	16.015	5.973

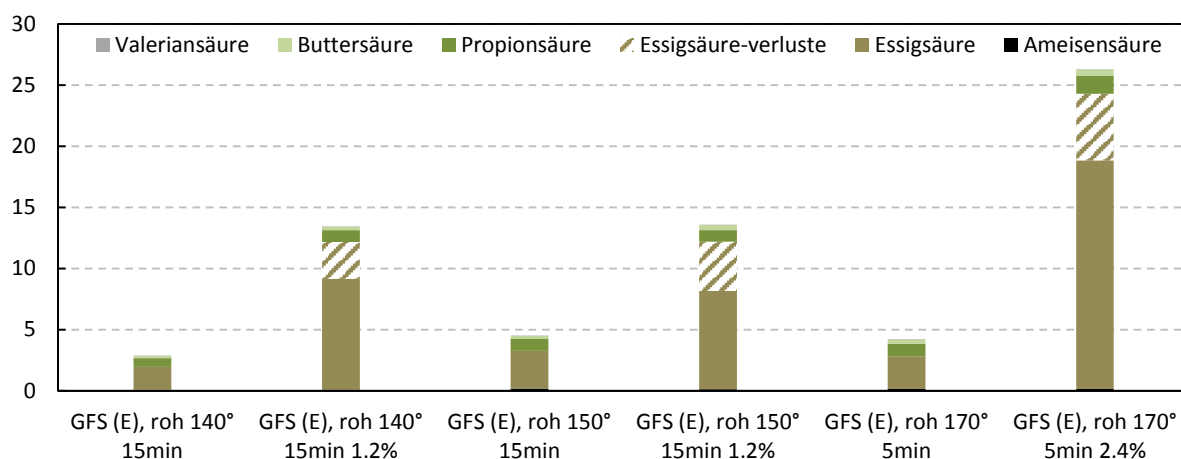


Abbildung 38: Gehalt gebildeter und zugegebener org. Säuren durch die thermochemische Vorbehandlung [g / kg FM]

Tabelle 12: Vergleich der Messwerte von thermochemisch behandelter GFS

Ansatzbezeichnung	spez.	Referenz	Mehr-/Minder- ertrag absolut	Mehr-/Minder- ertrag relativ	p-Wert
	Methanertrag [Nℓ / kg oTS]				
GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	198			
GFS (E) roh, 140°C 15min	203.9 ± 1.4	198	5.9	3.0%	0.063
GFS (E) roh, 150°C 15min	194.7 ± 5.6	198	-3.3	-1.7%	0.507
GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	198	34.8	17.6%	0.035
GFS (E) roh, 170°C 15min	218.9 ± 8.5	198	20.9	10.5%	0.029
GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	198			
GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	198	34.8	17.6%	0.035
GFS (E) roh, 170°C 5min	219.5 ± 5.3	198	21.5	10.9%	0.004
GFS (E) roh, 170°C 15min	218.9 ± 8.5	198	20.9	10.5%	0.029
GFS (E) roh, 170°C 30min	233.7 ± 9.5	198	35.7	18.0%	0.015
GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	198			
GFS (E) roh, 140°C 15min	203.9 ± 1.4	198	5.9	3.0%	0.063
GFS (E) roh, 140°C 15min HAc	193.9 ± 4.5	198	-4.1	-2.1%	0.326
GFS (E) roh, 150°C 15min	194.7 ± 5.6	198	-3.3	-1.7%	0.507
GFS (E) roh, 150°C 15min HAc	218.3 ± 5.5	198	20.3	10.3%	0.007
GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	198	34.8	17.6%	0.035
GFS (E) roh, 170°C 5min	219.5 ± 5.3	198	21.5	10.9%	0.004
GFS (E) roh, 170°C 5min 2xHAc	227.8 ± 5.3	198	29.8	15.0%	0.003
GFS (E) roh, Mai2015	198.0 ± 3.2	198			
GFS (E) roh, 140°C 15min	203.9 ± 1.4	198	5.9	3.0%	0.063
GFS (E) roh, 140°C 15min Enzym C	239.6 ± 16.6	198	41.6	21.0%	0.046
GFS (E) roh, 150°C 15min	194.7 ± 5.6	198	-3.3	-1.7%	0.507
GFS (E) roh, 150°C 15min Enzym C	233.9 ± 9.5	198	35.9	18.1%	0.016
GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	198	34.8	17.6%	0.035
GFS (E) roh, 160°C 15min Enzym C	264.2 ± 3.5	198	66.2	33.4%	0.000
GFS (E) roh, 170°C 15min	218.9 ± 8.5	198	20.9	10.5%	0.029
GFS (E) roh, 170°C 15min Enzym C	254.7 ± 2.7	198	56.7	28.6%	0.000
GFS (A) gewaschen	160.1 ± 1.7	160.1			
GFS (A) gewaschen, 121°C 60min	163.7 ± 0.0	160.1	3.5	2.2%	0.077

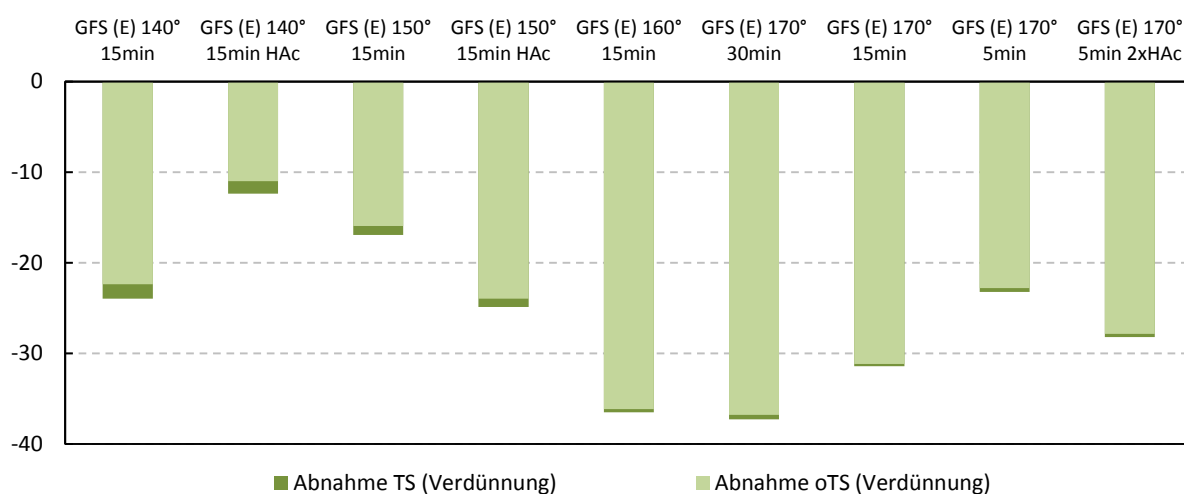


Abbildung 39: Verminderung des TS/oTS Gehaltes durch die Steamexplosion

Überschlagsmässiger Energiebedarf der Steam Explosion Methode.

Die Feststoffe der Rindergülle wurden mithilfe von Dampf von Umgebungstemperatur (10 °C) auf 140 – 170 °C erwärmt. Der Energiebedarf Q hängt von der spezifischen Wärmekapazität (c) und der Masse (m) der zu erwärmenden Substanz ab. Der Energiebedarf der Erwärmung der GFS setzt sich zusammen aus dem Wasser welches sich noch in den GFS befindet und der Trockensubstanz der Biomasse. Bei einer TS von 20 % sind es 0.8 kg Wasser und 0.2 kg Biomasse. Es besteht der Zusammenhang:

$$Q = \Delta T ((c * m)_{\text{Wasser}} + (c * m)_{\text{Biomasse}})$$

Wobei $c_{\text{Wasser}} = 4.18 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$ und $c_{\text{Biomasse}} = 1.7 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$

Bei $\Delta T = 160 \text{ °K}$ beträgt in Theorie $Q = 598 \text{ kJ}$, entsprechend 0.164 kWh. In der Praxis hängt der Energieaufwand der *Steam explosion* noch von den Wärmeverlusten und dem Grad der Wärmerückgewinnung ab. Je grösser die Anlagen desto besser ist die Energiebilanz der Behandlung.

Biochemische Vorbehandlung

Methode Kompensation spez. Methanertrag durch Cellulase vorgängig bereits beschrieben (Allgemeines im Anhang)

Zur enzymatischen Hydrolyse von GFS wurden vier verschiedene kommerzielle Enzympräparate verwendet. Da mit einigen Herstellern eine vertrauliche Behandlung der Daten vereinbart wurde, können diese nur anonymisiert dargestellt werden. Enzym C entspricht dem Produkt „Cellulase from *Trichoderma reesei* ATCC 26921“ des Herstellers Sigma-Aldrich. Die Enzyme resp. Enzymmischungen besitzen meist verschiedene Aktivitäten bezüglich der Angriffsstellen an den Zuckerpolymeren. Es gibt Endo-, und Exoglucanase Aktivitäten, sowie Enzyme die auf Cellulose oder Hemicellulose spezialisiert sind.

Tabelle 13 zeigt die verwendeten Enzyme mit ihren spezifischen Aktivitäten und Dosierungen im Versuchsansatz.



Tabelle 13: Liste der in den Experimenten verwendeten Enzyme zur Hydrolyse von GFS. Die Bezeichnungen der Enzyme sind anonymisiert dargestellt.

Enzym-bezeichnung	Spezifität	Temperatur Optimum	pH mum	Opti-	Aktivität im Ansatz	Aktivität pro g Frischmasse
G	pH-neutrale Cellulase	55 °C	6.0 bis 7.0		30 U/ml	120 U/g
F	Betaglucosidase, Hemicellulase und Arabinase Mischung	55 °C	6.0		7.5 U/ml	30 U/g
C	Endo-1,4-β-D-Glucanase, Xylanase	55 °C	4.5 bis 6.0		10 U/ml	35.7 U/g
A	Beta-glucosidase, doglucanase	En- 50 °C	4.6 bis 5.0		33.6U/ml	98.8 U/g

Tabelle 14: Vergleich der Messwerte von enzymatisch behandelter GFS

Ansatzbezeichnung	spez. Methanertrag	Referenz	Mehr-/Minderertrag absolut	Mehr-/Minderertrag relativ	p-Wert
	[Nt / kg oTS]	[Nt / kg oTS]	[Nt / kg oTS]		
GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	194.6			
GFS (A) roh, Enzym A	200.1 ± 5.6	194.6	5.5	2.8%	0.292
GFS (A) gewaschen	160.1 ± 1.7	160.1			
GFS (A) gewaschen, Enzym A	172.9 ± 1.2	160.1	12.7	7.9%	0.001
GFS (A) gewaschen, Enzym C	187.4 ± 4.3	160.1	27.3	17.0%	0.037
GFS (B) roh, Dez 2015	231.8 ± 7.6	231.8			
GFS (B) roh, Enzym F	221.9 ± 5.4	231.8	-10.0	-4.3%	0.192
GFS (B) roh, Enzym G	235.5 ± 7.0	231.8	3.6	1.6%	0.553
GFS (A) getrocknet, gemahlen	133.9 ± 3.4	133.9			
GFS (A) getrocknet, gemahlen Enzym C	144.3 ± 1.7	133.9	10.4	7.8%	0.016
GFS (E) roh, 140°C 15min	203.9 ± 1.4	203.9			
GFS (E) roh, 140°C 15min Enzym C	239.6 ± 16.6	203.9	35.7	17.5%	0.067
GFS (E) roh, 150°C 15min	194.7 ± 5.6	194.7			
GFS (E) roh, 150°C 15min Enzym C	233.9 ± 9.5	194.7	39.2	20.1%	0.009
GFS (E) roh, 160°C 15min	232.8 ± 12.8	232.8			
GFS (E) roh, 160°C 15min Enzym C	264.2 ± 3.5	232.8	31.4	13.5%	0.039
GFS (E) roh, 170°C 15min	218.9 ± 8.5	218.9			
GFS (E) roh, 170°C 15min Enzym C	254.7 ± 2.7	218.9	35.8	16.4%	0.012
GFS (E) roh, 160° 15min (Wdh.)	218.0 ± 6.8	218.0			
GFS (E) roh, 160° 15min Enzym C (Wdh.)	263.8 ± 4.0	218.0	45.7	21.0%	0.002
GFS (A) gemahlen, ebs. 10 kGy	177.8 ± 1.3	177.8			
GFS (A) gemahlen, ebs. 10 kGy, Enzym A	187.8 ± 1.0	177.8	10.0	5.6%	0.002
GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	194.6			
GFS (A) gemahlen, ebs. 10 kGy, Enzym A	187.8 ± 1.0	194.6	-6.7	-3.5%	0.002
GFS (A) getrocknet, gemahlen	133.9 ± 3.4	133.9			
GFS (A) getrocknet, gemahlen Enzym C	144.3 ± 1.7	133.9	10.4	7.8%	0.016



Biologische Vorbehandlung mit aeroben Pilzen

Tabelle 15: Vergleich der Messwerte biologisch behandelter GFS

Ansatzbezeichnung	spez. Methanertrag	Referenz	Mehr-/ Minder- ertrag absolut	Mehr-/ Minder- ertrag relativ	p-Wert
	[Nl / kg oTS]	[Nl / kg oTS]	[Nl / kg oTS]		
GFS (A) roh, Feb 2015	194.6 ± 3.9	194.6			
GFS (A) roh, verpilzt	194.6 ± 8.4	194.6	0.0	0.0%	0.886
GFS (E) roh, August 2015	189.2 ± 2.4	189.2			
GFS (E) roh, Termito 4d	207.9 ± 7.4	189.2	18.7	9.9%	0.049
GFS (E) roh, Termito 2d	210.5 ± 0.9	189.2	21.3	11.3%	0.000
GFS (E) roh, Termito 1d	209.5 ± 16.4	189.2	20.3	10.8%	0.157
GFS (E) roh, Clado 1d	202.1 ± 3.1	189.2	12.9	6.8%	0.007
GFS (E) roh, Termito 2d (Wdh.)	189.1 ± 4.3	189.2	-0.1	0.0%	0.824

Biologische Vorbehandlung mit Laktobazillen (Silage)

Tabelle 16: Parameter zu den verschiedenen Silagemischungen

Silagemischung / Verhältnis		TS (start)	oTS (start)	TS (end)	oTS (end)	pH nach Wochen	6Geruch nach 6 Wochen
		g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM	g / kg FM		
GFS (E) / Mais	1 : 1	335	316	321	304	4.61	essigsäuerlich
GFS (E) / Mais	1 : 2	365	348	359	345	5.03	fruchtig-säuerlich
GFS (E) / Mais	2 : 1	290	269	244	227	4.82	essigsäuerlich
GFS (E) / Gras	1 : 1	255	229	186	165	5.38	leicht grasig- säuerlich, eher unangenehm
GFS (E) / Zuckerrüben	1 : 1	205	187	164	150	3.56	leicht säuerlich, malzig
GFS (E) / Zuckerrüben	2 : 1	206	191	171	154	3.75	leicht säuerlich, malzig
GFS (E) / Zuckerrüben	1 : 2	201	189	156	145	3.43	fast nicht säuerlich riechend
Mais, siliert		458	446	350	340		säuerlich, nach Sauerkraut
Mais, unsiliert		458	446				
Gras, unsiliert		293	247				
Zuckerrüben, unsiliert		197	191				
GFS (E)		161	141				



Tabelle 17: Vergleich der Messwerte von silierten GFS

Ansatzbezeichnung	spez.	Referenz	Mehr-/	Min-Mehr-/	Min-p-Wert
	Methanertrag		der-ertrag	der-ertrag	
	[Nl / kg oTS]	[Nl / kg oTS]	absolut	relativ	
			[Nl / kg oTS]	[Nl / kg oTS]	
GFS (E) roh, Mais (1:1), unsiliert	294.7± 25.0	294.7			
GFS (E) roh, Mais (1:1), siliert	361.1± 36.4	294.7	66.4	22.5%	0.067
GFS (E) roh, Mais (1:2), unsiliert	385.7± 31.8	385.7			
GFS (E) roh, Mais (1:2), siliert	320.2± 13.3	385.7	-65.5	-17.0%	0.058
GFS (E) roh, Mais (2:1), unsiliert	291.9± 15.2	291.9			
GFS (E) roh, Mais (2:1), siliert	330.7± 22.2	291.9	38.8	13.3%	0.070
GFS (E) roh, Gras (1:1), unsiliert	242.2± 1.8	242.2			
GFS (E) roh, Gras (1:1), siliert	268.5± 6.1	242.2	26.3	10.9%	0.009
GFS (E) roh, Zuckerrüben (1:1), unsiliert	294.8± 7.3	294.8			
GFS (E) roh, Zuckerrüben (1:1), siliert	328.9± 2.8	294.8	34.1	11.6%	0.003
GFS (E) roh, Zuckerrüben (2:1), unsiliert	258.7± 3.4	258.7			
GFS (E) roh, Zuckerrüben (2:1), siliert	279.4± 4.2	258.7	20.7	8.0%	0.003
GFS (E) roh, Zuckerrüben (1:2), unsiliert	292.7± 12.5	292.7			
GFS (E) roh, Zuckerrüben (1:2), siliert	395.7± 9.6	292.7	103.0	35.2%	0.000
Mais, unsiliert	335.6± 42.5				
Mais, siliert	384.6± 31.9	335.6	49.0	15.6%	
Gras, unsiliert	278.1± 3.5				
Zuckerrüben, unsiliert	435.7± 21.3				

Tabelle 18: Messwerte zu den Konzentrationen der gebildeten Fettsäuren in den Silagemischungen

Substrat	Milch- säure	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Valerian- säure	Ethanol
	g/kg FM	g/kg FM	g/kg FM	g/kg FM	g/kg FM	g/kg FM	g/kg FM
GFS / Mais 1:1	0.5	0.0	12.7	1.2	8.3	0.1	0.0
GFS / Mais 1:2	0.0	0.1	2.6	1.4	9.0	0.0	2.3
GFS / Mais 2:1	0.6	0.0	5.6	1.3	8.5	0.4	0.4
GFS / Gras 1:1	0.0	0.0	5.2	1.4	7.0	0.4	0.3
GFS / Zuckerrüben 1:1	21.2	0.0	12.4	0.4	0.7	0.0	1.8
GFS / Zuckerrüben 1:2	20.3	0.0	12.1	0.3	0.5	0.0	1.7
GFS / Zuckerrüben 2:1	19.1	0.1	9.7	0.9	1.2	0.0	1.3
Mais siliert	3.9	0.0	8.2	0.0	0.0	0.0	2.1

Tabelle 19: Berechnete Steigerungen der Energieausbeuten der verschiedenen Güllen entsprechend den prozentualen Mehrerträgen der spez. Methanausbeuten. Die Zeile mit 0 % Steigerung zeigt die Basisausbeute in kWh aus den Erträgen der DG und GFS ohne Vorbehandlungsmassnahmen. Alle anderen Energieangaben sind Zusatzerträge zur Basis.

Steigerung spez. Methanertrag	Betrieb A		Betrieb B		Betrieb C		Betrieb D		Betrieb E	
	kWh/t	gesamt	kWh/t	gesamt	kWh/t	gesamt	kWh/t	gesamt	kWh/t	gesamt
+ 0%	90	40%	92	39%	122	36%	86	40%	117	47%
+ 10%	+ 9	44%	+ 9	43%	+ 12	40%	+ 9	44%	+ 12	52%
+ 25%	+ 22	50%	+ 23	49%	+ 30	45%	+ 21	50%	+ 29	59%
+ 50%	+ 45	61%	+ 46	59%	+ 61	55%	+ 43	60%	+ 59	71%
theor. BMP	+ 121	95%	+ 129	94%	+ 180	90%	+ 107	91%	+ 110	91%



A 5 Bilddokumentation



Abbildung 40: links: GFS roh, rechts: GFS getrocknet und gemahlen

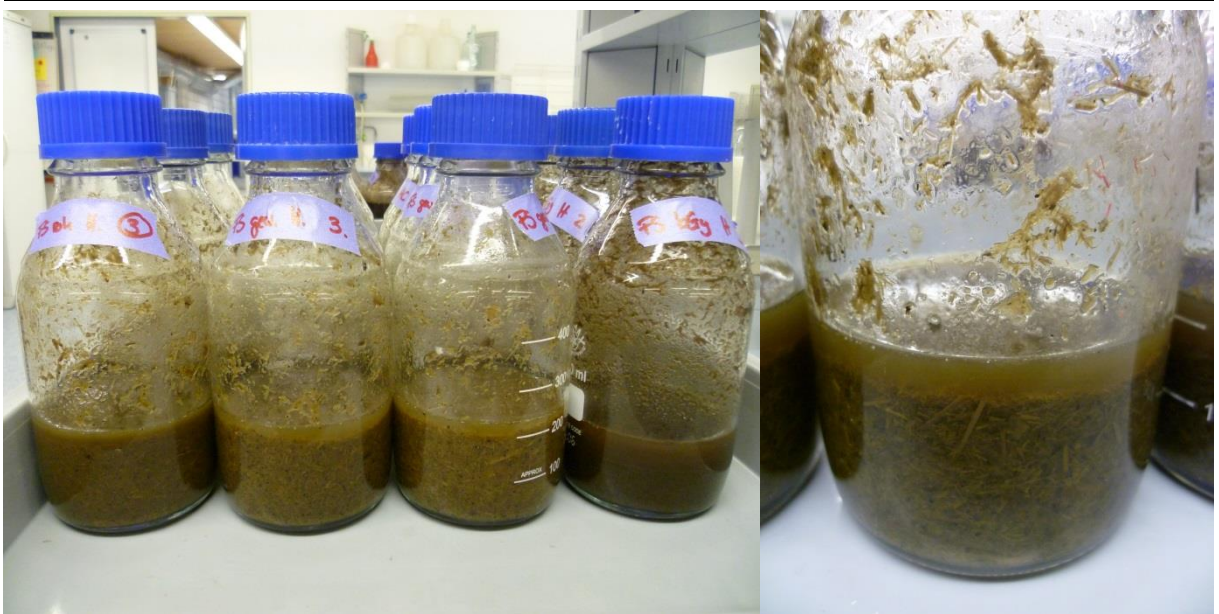


Abbildung 41: GFS nach 23 h enzymatischer Hydrolyse



Abbildung 42: links: unsilierte Mischung GFS Gras 1:1, rechts: silierte Mischung GFS Gras 1:1 nach 6 Wochen

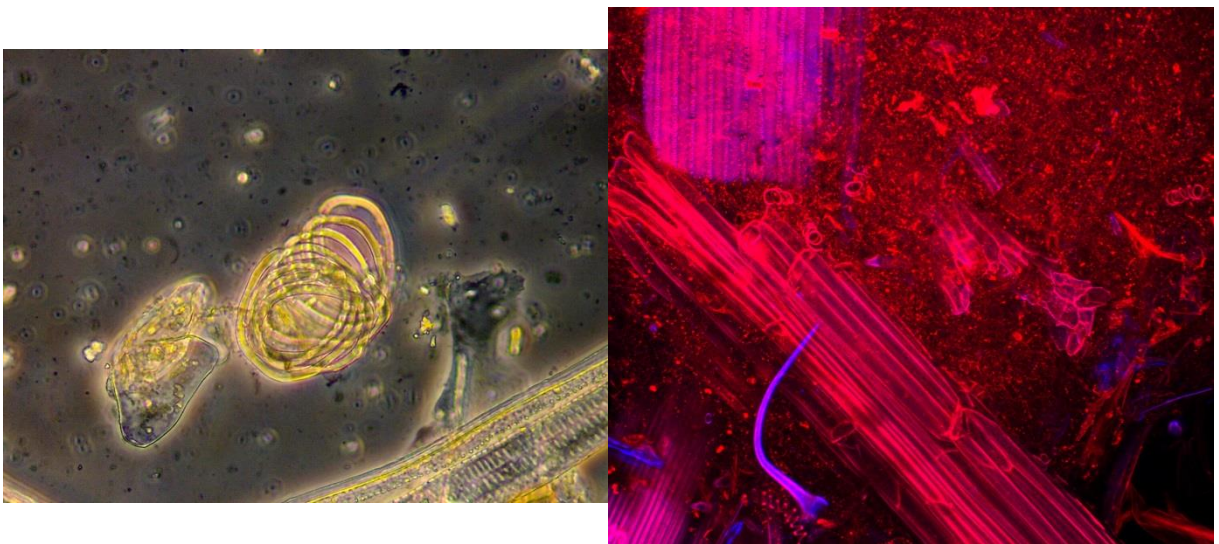


Abbildung 43: links: Lichtmikroskopie Waschwasser GFS, rechts: in Confocalaufnahmen anderer Proben sind dieselben Strukturen wiederzufinden (Spiralen unten links und gerippte Form oben links)

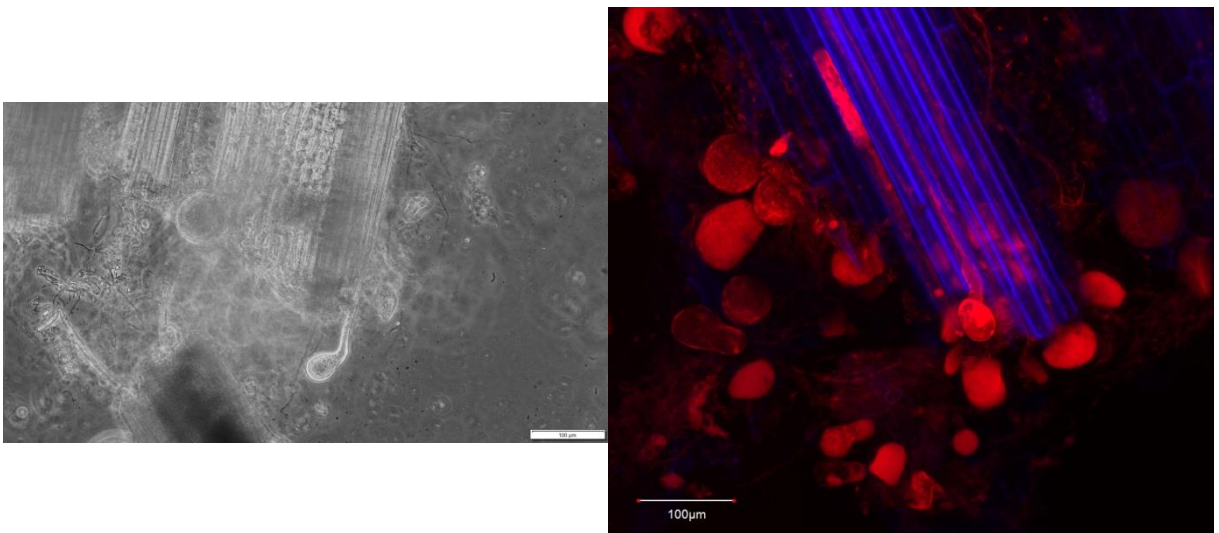


Abbildung 44: links: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Strohpartikels mit eingebohrtem anaeroben Pilz, rechts: Confocal-Aufnahmen anaerober Pilze.

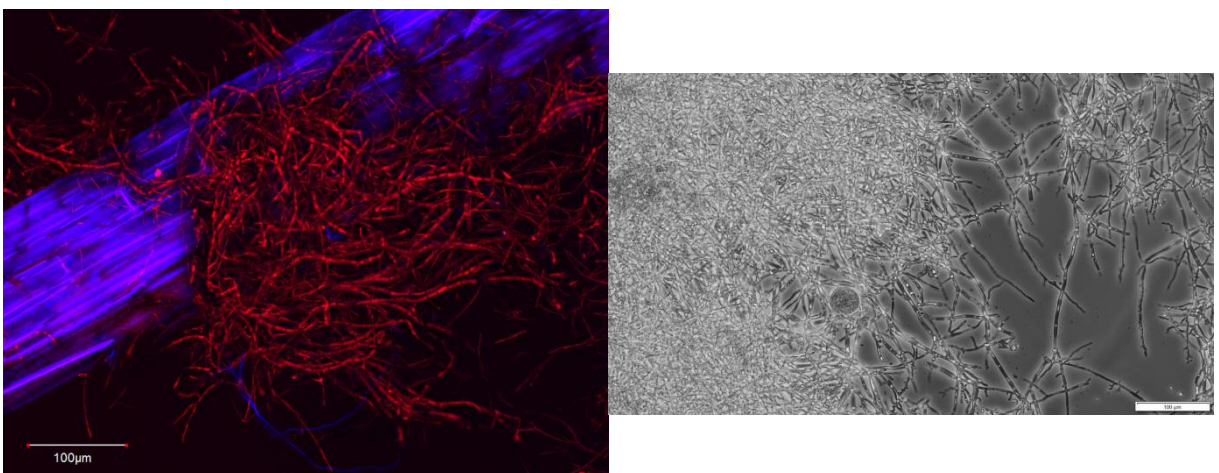


Abbildung 45: links: Confocalmikroskopie eines Cladosporium cladosporioides Pilzgeflechtes, rechts: Termitomyces im Lichtmikroskop

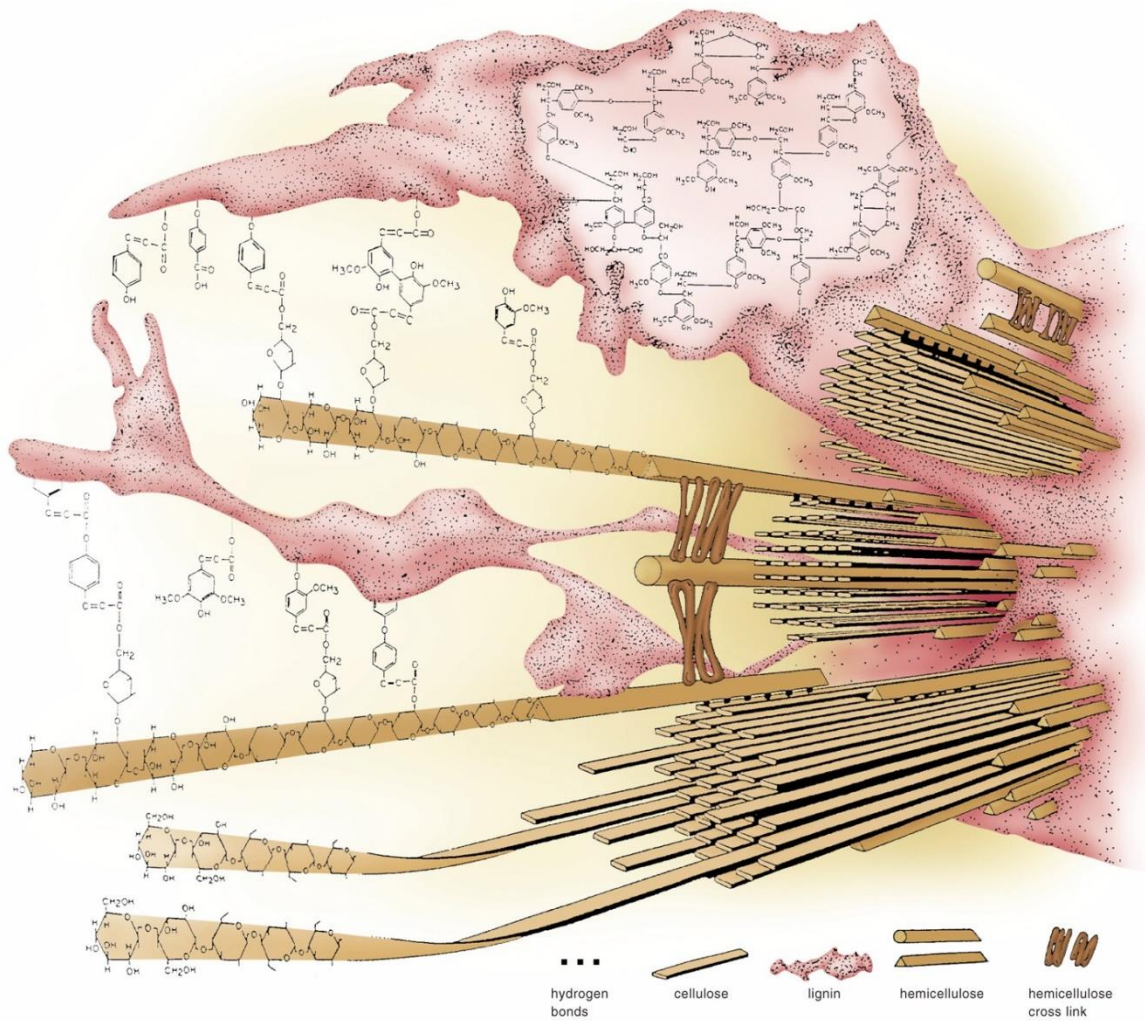


Abbildung: Struktur und Biochemie von Lignocellulose. Mit freundlicher Genehmigung von Dr. James Enderby Bidlack, University of Central Oklahoma (Bidlack 1992)

«Holocellulose-Spaghetti à la Sauce Lignin»