

Zur Verbesserung des Abbaus
faserreicher Biomasse

Substrataufbereitung



www.biogas-forum-bayern.de/bif8

Biogas Forum Bayern, Verfasser:

Rainer Kissel, Günter Henkelmann,
Veronika Dollhofer, Dr. Michael Lebuhn
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Jakob Seidel, Dr. Konrad Koch

Technische Universität München

Foren der ALB Bayern e.V.

ALB-Arbeitsblätter, ALB-Beratungsblätter, ALB-Infobriefe, ALB-Leitfäden und Fachinformationen werden in den Foren der Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. ausgearbeitet.

Die Foren, denen Fachleute der jeweiligen Sachgebiete angehören, sind Expertenausschüsse zum Informationsaustausch und zur Wissensvermittlung in die landwirtschaftliche Praxis.

Foren der ALB Bayern e.V.:

- ▶ Bau Forum Bayern (BaF),
Leitung: Jochen Simon, LfL-ILT
- ▶ Bewässerungsforum Bayern (BeF),
Leitung: Dr. Martin Müller (ALB)
- ▶ Biogas Forum Bayern (BiF),
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Landtechnik Forum Bayern (LaF),
Leitung: Dr. Markus Demmel, LfL-ILT

Förderer



Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten



Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft



Ämter für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

Impressum

Herausgeber Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. (ALB),
Vöttinger Straße 36, 85354 Freising
Telefon: 08161 / 71-3460
Telefax: 08161 / 71-5307
E-Mail: info@alb-bayern.de
Internet: www.alb-bayern.de

1. Auflage 2019
© ALB Alle Rechte vorbehalten
Bildquelle Titelfoto R. Kissel (LfL)

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	5
2. Physikalische Verfahren.....	5
2.1 Zerschneiden (Schneidmühle/Schredder)	5
2.2 Zerreißen und Zerfasern	6
2.2.1 Zermahlen.....	6
2.2.2 Querstromzerspannung	7
2.2.3 Rotierende Zahnscheiben.....	7
2.2.4 Extrusion.....	9
2.3 Elektrokinetische-Desintegration.....	10
2.4 Ultraschall-Desintegration	11
2.5 Hydrodynamische Kavitation	12
2.6 Thermische Behandlung	12
2.6.1 Dampfexplosion (steam explosion).....	12
2.6.2 Druckunterstützte thermische Aufbereitung	13
3. Chemische Verfahren	14
3.1 Alkalische Vorbehandlung.....	14
3.2 Säurevorbehandlung	15
3.3 Oxidative Vorbehandlung	16
4. Biologische Verfahren.....	17
4.1 Einsatz von Bakterienkulturen.....	17
4.2 Vorbehandlung mit Pilzen	18
4.3 Enzymeinsatz.....	19
5. Fazit.....	20
Literaturverzeichnis	21

1. Einleitung

Diese Fachinformation beschreibt unterschiedliche Techniken zur Aufbereitung von Substraten, die hohe Anteile an Lignocellulose enthalten. Lignocellulose besteht im Wesentlichen aus Lignin, Cellulose und Hemicellulose, die quervernetzt sind und die pflanzlichen Strukturen flexibel und widerstandsfähig machen (Abb. 1). Lignocellulose stabilisiert die Zellwand der Pflanze und schützt sie vor enzymatischem bzw. mikrobiellem Abbau.

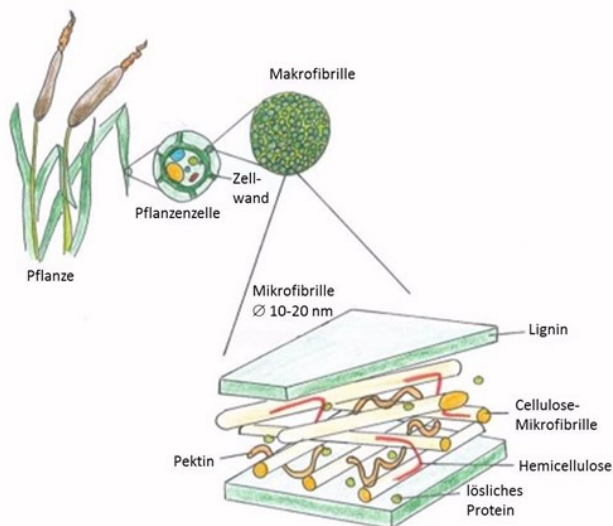


Abb. 1: Aufbau der Lignocellulose pflanzlicher Zellen (Quelle: I. Kinker LfL-AQU)

Cellulose ist neben Hemicellulose und Lignin ein wichtiger Bestandteil der pflanzlichen Zellwand. Mit etwa 50 % Massenanteil ist sie der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und damit die häufigste organische Verbindung und auch das häufigste Polysaccharid (Vielfachzucker) in Pflanzen überhaupt. Die molekulare Struktur der Cellulose besteht aus Beta-(1,4)-glykosidisch verbundenen D-Glukoseeinheiten mit der sog. Cellobiose als kleinstem Monomer (Abb. 2). Bei Kettenlängen von einigen hundert bis zu 15.000 Zuckermolekülen erhält man so unverzweigte, lineare Molekülketten. Da diese Ketten durch intramolekulare Wasserstoff-

brücken verknüpft sind, hat die Cellulose eine sehr stabile, „kristalline“ Struktur. Da diese Ketten aus D-Glucose (Zucker) aufgebaut sind, ist es von großem Vorteil für die Biogaserzeugung, wenn man diese Zucker verfügbar machen kann.

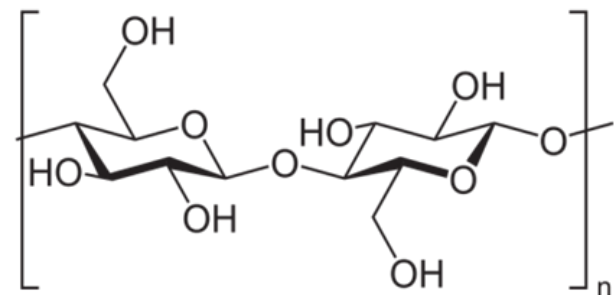


Abb. 2: Chemische Struktur einer Cellobioseeinheit der kristallinen Cellulose

Gelingt es, durch die Substrataufbereitung den Verbund zwischen den einzelnen Bestandteilen der Lignocellulose aufzulösen, kann die biologische Zersetzung deutlich beschleunigt und gegebenenfalls auch die absolute Methanausbeute erhöht werden. Die dafür zur Verfügung stehenden Verfahren lassen sich in drei Kategorien unterteilen: physikalisch, chemisch und biologisch. Auch kombinierte Verfahren sind möglich. Weiterhin können verfahrenstechnische Varianten wie mehrstufige oder mehrphasige Anlagenkonfigurationen, z. B. durch Vorschaltung eines „Hydrolysefermenters“ (s. hierzu die Fachinformation des Biogas Forum Bayern „Empfehlungen zu Verfahren der Hydrolyse in der Praxis“) oder einfach zur Verlängerung der Verweilzeit zur Verbesserung der Substrataufbereitung dienen. Solche großtechnischen Konzepte sind nicht Gegenstand der vorliegenden Fachinformation; hierzu findet sich mehr bei [1] und [2]. Es besteht auch kein Anspruch, dass die Verfahren, Techniken oder Maßnahmen in den angesprochenen Kategorien in dieser Fachinformation vollständig genannt bzw. gelistet sind.

2. Physikalische Verfahren

Ziel der physikalischen Aufbereitung ist ein Aufbruch der stabilen Lignocellulosestruktur und eine mechanische Oberflächenvergrößerung der pflanzlichen Strukturen. Beides vermehrt die Angriffsmöglichkeiten für Mikroben und durch Aufbrechen der kristallinen Struktur kann auch die Hydrolyse der Cellulose beschleunigt werden. Bei der mechanischen Vorbehandlung entstehen bei Verwendung geeigneter Materialien (z.B. Abrieb von Chrom oder Nickel in Edelstahl vermeiden!) keine toxischen Nebenprodukte. Eine Steigerung der realisierbaren Gasaus-

beute wurde für einige Einsatzstoffe wissenschaftlich nachgewiesen. Allerdings haben die Verfahren einen hohen Energieverbrauch, der mit dem Feuchtigkeitsgehalt, der anfänglichen Partikellänge und dem Grad der Zerkleinerung bzw. der Intensität des Aufschlusses ansteigt. Nachfolgend wird erläutert, welche Aufbereitungsverfahren sich in der Praxis für unterschiedliche Substrate als geeignet erwiesen haben. Eine zusammenfassende Übersicht findet sich in Tab. 1 am Ende dieses Kapitels.

2.1 Zerschneiden (Schneidmühle/Schredder)

Zerschnitten werden vorwiegend langfaserige Einsatzstoffe wie Gras oder Mist. Für eine Behandlung stehen verschiedene Techniken zur Verfügung.

Bei einer Methode wird das zu behandelnde Material durch mehrere Messer auf einer rotierenden Welle zerschnitten, bis die aufzubereitende Biomasse gesiebt werden kann. Mit dieser Verfahrenstechnik konnte etwa 20 bis 30 mm langes, getrocknetes Heu auf 0,5 mm Faserlänge zerkleinert und hierdurch die Gasausbeute um ca. 10 % gesteigert werden; auf 2 mm Länge geschnittene Sisalfasern lieferten sogar 20 bis 25 % mehr Gas als das 100 mm lange Ausgangsmaterial [1]. In Untersuchungen an der LfL wurde Mais- bzw. Grassilage auf Partikelgrößen von 10 bzw. 4 mm reduziert. Ein anschließender Batchansatz der aufbereiteten Substrate zeigte in diesem Fall jedoch keine signifikanten Gasertragssteigerungen [4].

Eine schneidende Wirkung wird auch durch ein Verfahren erzielt, bei dem ein Lochscheibenzerkleinerer (Abb. 3) in die Substratleitung integriert wird. Die Technik eignet sich besonders zur Behandlung langfaseriger Einsatzstoffe und reduziert die Vis-



Abb. 3: Rota-Cut (Quelle: Firma Vogelsang GmbH)

kosität. Somit lässt sich Rührenergie einsparen und die Homogenität der Suspension verbessern. Die Zerkleinerer sind vglw. preiswert, verfügen über einen Störstoffabscheider und können relativ einfach in bestehende Anlagen integriert werden.

Sollen Fermenterinhalt behandelt werden, sind große Mengen an Suspension zu transportieren. Eine Kombination mit einer Flüssigfütterung ist deshalb ideal, da ausschließlich die Inputmaterialien behandelt werden und keine zusätzliche Pumpe bzw.

Bypassleitung erforderlich ist. Im Biogasbereich ist von einem maximalen Durchsatz von 250 m³ Biomasse auszugehen. Je nach Durchflussmenge variieren die elektrischen Anschlussleistungen zwischen 2 und 18 kW.

2.2 Zerreißen und Zerfasern

2.2.1 Zermahlen (Hammermühle)

Zur Zerkleinerung von Körnermais, CCM und Getreide als Futtermittel werden vielfach Hammermühlen eingesetzt. Mehrere, auf einen Rotor montierte Hämmer oder Pendelschläger aus gehärtetem Flachstahl mit Kerben an den Enden werden kontinuierlich gegen das Mahlgut geschleudert und beschleunigen dieses mit enormer Geschwindigkeit in Richtung der Siebkanten. Durch den andauernden Aufprall auf den Hammer und die hohe Geschwindigkeit, mit der das Material auf die Siebkante auftrifft, werden die Pflanzenteile zerkleinert. Ausreichend feine Teilchen durchdringen den Siebmantel und werden von dort aus weiterbefördert. Dies kann durch ein Gebläse oder mechanisch erfolgen. Ausschlaggebend für die Partikelgröße sind das Lochmaß und die Form des Siebkorb(-mantels), der die Schlegelwelle und die Pendelschläger umgibt.

In der Biogasproduktion führen die Reduzierung der Partikelgröße und die Vergrößerung der Oberfläche zu einem beschleunigten Abbau und kann damit eine erhöhte Biogasproduktivität bewirken. Zudem wird die Neigung zur Bildung von Schwimmschichten verringert und die Rühr- und Pumpentechnik entlastet. Die Technik zeichnet sich durch vergleichsweise geringe Anschaffungskosten, große Robustheit und weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Störstoffen aus [1; 5]. Bei Anschlussleistungen von 22 bis 100 kW kann diese Vorbehandlung mit steigender Behandlungsintensität und Dauer allerdings sehr energieaufwändig

werden. Die Durchsatzleistungen stationärer Geräte betragen laut Hersteller zwischen 12 und 16 t/h und dürften stark von der Art der zu behandelnden Biomasse und den verwendeten Siebeinsätzen abhängen. In Versuchen mit Weizenstroh brachte die Vorbehandlung mit einer Hammermühle eine Steigerung der Hydrolyseausbeute von 6 % auf 34 % [6]. An der LfL erarbeitete vorläufige Ergebnisse zeigten Gasertragssteigerungen von 10 % bei Grassilage und Rindermist, während die Behandlung von Maissilage hier keinen Mehrertrag brachte.

Hammermühlen können auch zur Behandlung von bereits vergorenem Material verwendet werden. Dazu werden sie in die Substratleitung integriert und behandeln das flüssige Substrat, das aus dem Fermenter kommt und nach der Behandlung diesem wieder zugeführt wird.



Abb. 4: Hammermühle (Quelle: Kissel - LfL)

2.2.2 Querstromzerspanung

Bei dieser Verfahrenstechnik wird das Substrat durch eine oder zwei großmaschige Ketten, die auf einer senkrecht stehenden Welle montiert sind (s. Abb. 5) stark beschleunigt und gegen die Wand der Einrichtung geschleudert. Durch die Wucht des Aufpralls wird das Material zerkleinert und aufgebrochen. Auch diese Technik ist relativ tolerant gegenüber Störstoffen wie Steinen oder Metallteilen, jedoch energieaufwändig. In der Biogastechnik wird es häufig zur Aufbereitung von Grassilage eingesetzt [1]. Der Durchsatz hängt von der Behandlungsintensität und der Art der zu behandelnden Biomasse ab. Er beträgt zwischen 2 t/h (Grünschnitt) und 6 t/h (Maissilage) bei einer Anschlussleistung von 75 kW. Bei einer Anschlussleistung von 160 kW können 8 bis 20 t/h behandelt werden.

In Sachsen wurde ein Querstromzerspaner zur Aufbereitung von GPS und Grassilage eingesetzt. Dabei konnte eine Verbesserung der Eintrags- und Rieselfähigkeit festgestellt werden, jedoch keine Erhöhung der realisierten Methanausbeute [7]. Einem Bericht aus Hohenheim zufolge, erhöhte eine

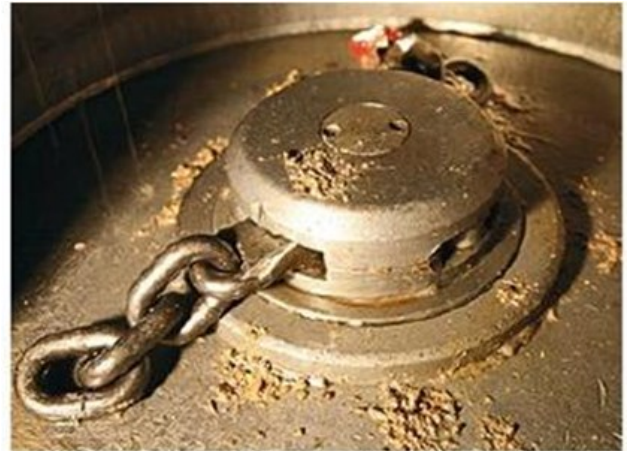


Abb. 5: Querstromzerspaner (Quelle: Firma Me-Wa Recycling GmbH)

15 Sekunden dauernde Behandlung von Pferdemist zusammen mit GPS, Gras- und Maissilage im Querstromzerspaner die Methanausbeute der Mixtur um knapp 10 % [8]. Eine längere Behandlung ergab keinen Mehrertrag. Die Technologie wurde auch an der LfL geprüft und erzielte Gasertragssteigerungen um 7 % bei der Aufbereitung von Mais- und Szarvasigrassilage. Die Behandlung von Rindermist und Grassilage zeigte hier keinen Effekt [9].

2.2.3 Rotierende Zahnscheiben

Dieses Verfahren besteht aus einer Trommel, in deren Zentrum eine Welle mit hoher Geschwindigkeit rotiert. Auf der Welle sind mehrere verzahnte Bleche oder auch Messer montiert. Die Trommel ist mit einem Ring ausgestattet, der das Gegenstück zu den verzahnten Blechen bildet. Er kann auch als Stator mit Gegenschnitten ausgeführt sein. Wird das Gärsubstrat zugeführt, kann der flüssige Anteil durch den einstellbaren schmalen Spalt zwischen Rotor und Stator passieren, größere Bestandteile hingegen werden zerrissen oder zerschnitten und erst dann weiter transportiert, wenn sie

soweit zerkleinert wurden, dass sie durch den Spalt passen. Dadurch lässt sich die Fließfähigkeit der Suspension verbessern und der Leistungsbedarf von Pumpen und Rührwerken wird herabgesetzt. Technische Lösungen, die nach diesem Wirkprinzip arbeiten, werden von unterschiedlichen Herstellern angeboten. Sie kommen mit elektrischen Anschlussleistungen ab 15 kW aus. Es werden Systeme angeboten, mit denen in Abhängigkeit des TS-Gehalts des Mediums in der Stunde 200 bis über 500 m³ behandelt werden können.

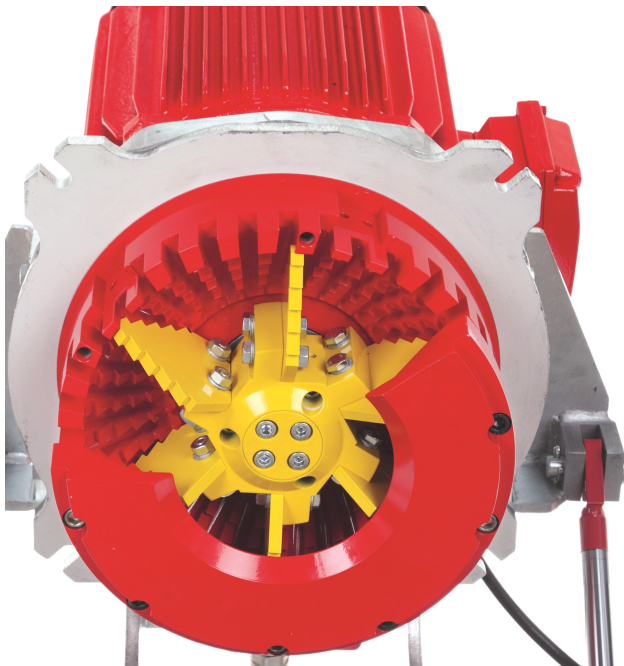


Abb. 6: Disruptor (Quelle: Firma Vogelsang GmbH)

Ein ähnliches Wirkprinzip hat ein Verfahren, bei dem in einem zylindrischen Gehäuse eine schräge Scheibe rotiert. Dadurch wird das Substrat in verschiedene Richtungen beschleunigt wodurch Schub und Scherkräfte entstehen, die das Material intensiv durchmischen. Feststoffe werden durch die Fliehkraft in die Nuten transportiert und von der Zahngeometrie der Schrägscheibe zerkleinert. Der Durchsatz liegt bei 50 m³/h bei 8 % TS und bei 20 m³ bei einem TS Gehalt

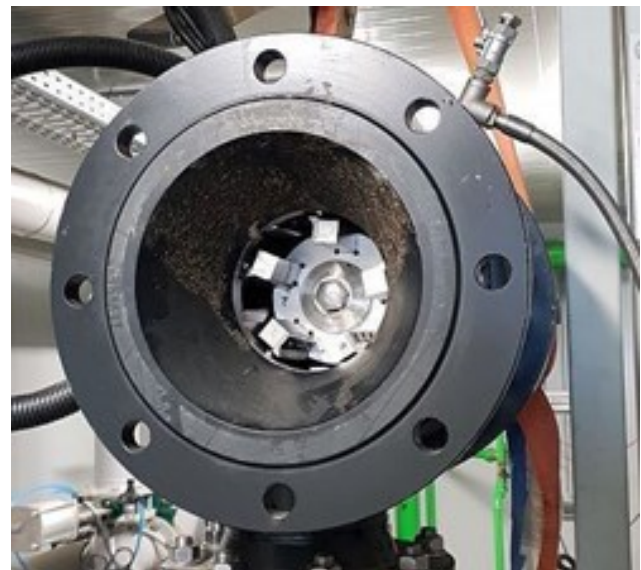


Abb. 7: Homogenisator (Quelle: Firma MICCRA GmbH)

des Substrats von 10 %. Der Energiebedarf liegt je nach TS-Gehalt zwischen 3 und 6 kWh/t [9]. Ein Test dieser Technologie an der LfL ergab bei einer Behandlung von Rindermist, Mais- und Szarvasigrassilage teilweise positive Effekte auf die Gasausbeute. Bei Maissilage betrug die Gasertragssteigerung 6 % und bei Rindermist 11 %. Die Behandlung von Grassilage zeigte keine signifikant positive Wirkung auf die realisierbare Gasausbeute [9].



Abb. 8: Gorator (Quelle: Firma hoelschertechnik-gorator® GmbH & Co.KG)

Nach dem Prinzip einer Drehkolbenpumpe arbeitet ein Verfahren, bei dem die zu behandelnde Biomasse zerrissen und zerhackt wird. Das Zerkleinerungsergebnis ist gröber als die der beiden oben beschriebenen Verfahren. Zur Behandlung von groben Feststoffen wie Kartoffeln, Rüben oder Gemüseresten ist es gut geeignet und kommt auch vorwiegend dort zum Einsatz. Langfaserige Stoffe können die Einrichtung im Einzelfall unzerkleinert passieren. Im Fall von störfstoffhaltigen Einsatzstoffen ist zu beach-

ten, dass diese nicht vor der Behandlung abgeschieden werden. Anstelle der herkömmlichen Drehkolben sind in den sogenannten Hackern ineinandergreifende Messerscheiben auf die beiden Antriebswellen montiert. Durch die Scheibenstruktur und die Rotationsgeschwindigkeit wird die Biomasse zerkleinert und damit fließfähiger, leichter zu pumpen und zu durchmischen. Bei Anschlussleistungen zwischen 4 und 30 kW können je nach Ausführung 60 bis 320 m³/h behandelt werden.



Abb. 9: Unihacker (Quelle: Firma Börger GmbH)

2.2.4 Extrusion

Das Verfahren der Extrusion kombiniert die thermische und mechanische Substratvorbehandlung. Dabei wird die aufzubereitende Biomasse durch eine oder mehrere Schnecken in einer Metallröhre gegen einen Widerstand gedrückt, wodurch hohe Scherkräfte entstehen, die wiederum zu lokalem Temperatur- und Druckanstieg führen [11]. Ein Teil der Lignocellulose wird dadurch aufgeschlossen, ein weiterer Aufschluss erfolgt bei der nachfolgenden Entspannung des Materials, bei dem intrazelluläres Wasser verdampft und die Zellwände schädigt.

Das Verfahren eignet sich für alle landwirtschaftlichen Reststoffe, insbesondere aber für krautiges Material [11]. Es führt zu einer Verringerung der Partikelgröße (Ober-

flächenvergrößerung) und ändert die gesamte Struktur der Biomasse [11]. Dadurch wird zusätzliche Organik für den enzymatischen und mikrobiellen Angriff verfügbar gemacht, was zu einer Steigerung der Methanausbeute führen kann.

Extruder weisen Anschlussleistungen zwischen 22 und 110 kW auf und können Durchsätze bis zu 9 t/h bewältigen.

Laut Firmenangaben liegt der Stromverbrauch bei 10 bis 25 kWh/t Biomasse. An der sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft wurde der Effekt der Extruderbehandlung auf die Gasausbeute von Mais- und Grassilage untersucht. Dabei wurden zwei Zerkleinerungsstufen geprüft. Bei

Maissilage bewirkte die Vorbehandlung eine Methanertragssteigerung von 7 bis 14 %, bei der Grassilage sogar 19 bis 26 % mehr Methan im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle [7]. Eine Untersuchung an der LfL zeigte positive Effekte für behandelten Rindermist sowie für Mais-, Gras- und Szarvasgrassilage. Der Methan-Mehrertrag lag zwischen 5 und 8 % [9].



Abb. 10: Extruder (Quelle: Barth, LfL)

2.3 Elektrokinetische Desintegration

Bei dieser Verfahrenstechnik wird die Gärsuspension einem elektrischen Hochspannungsfeld ausgesetzt, während sie durch eine Substratverrohrung gepumpt wird. Durch die Polarisierung des durchfließenden Mediums werden polare Verbindungen, z. B. Proteine oder Fettsäuren der Lipiddoppelschicht in der Zellmembran aus der Zellstruktur herausgelöst. Dadurch werden die Zellmembranen durchlässig. Durch osmotische Kräfte platzen die Zellen auf, und der Zellinhalt mit weiteren Nährstoffen und Spurenelementen sowie organischen Verbindungen werden für den enzymatischen und mikrobiellen Abbau verfügbar gemacht und die Enzymaktivität gesteigert. Gegebenenfalls kann dadurch die realisierbare Gasausbeute gesteigert werden. An der LfL wurde die Wirksamkeit der Methode untersucht, indem Gärgemischproben aus Klee gras und Rindermist, die an einer Praxisanlage vor und nach der Desintegration gezogen wurden, mittels eines Batch-Tests auf deren Gasertrag geprüft wurden. Dabei konnte allerdings keine statistisch signifikante Steigerung der Methanausbeute festgestellt werden [15]. In der Praxis wurde dagegen beobachtet, dass durch das Verfahren bis zu 5 % Mais eingespart wurden. Gleichzeitig sank der Eigenenergiebedarf um rund 20 %, da deutlich weniger Rühraufwand betrieben werden musste [36]. Die Besonderheit dieses Verfahrens liegt in dem

vergleichsweise sehr geringen Strombedarf. Laut den Angaben eines Herstellers benötigt eine 500 kW Anlage drei bis vier Module. Die elektrische Anschlussleistung beträgt dann unter 0,2 kW wodurch jährlich Stromkosten von lediglich 30 € anfallen [10]. Jedoch wird, zum Schutz vor Verstopfungen bzw. Fremdkörperschäden, häufig eine mechanische Zerkleinerungseinheit vorgeschaltet (siehe oben) wodurch der Strombedarf wieder ansteigt. Das System bewältigt in Abhängigkeit des TS-Gehaltes der Suspension Durchsätze bis 200 m³/h und kann deshalb relativ einfach in die bestehenden Substratleitungen integriert werden.



Abb. 11: BioCrack (Quelle: Firma Vogelsang GmbH)

2.4 Ultraschall-Desintegration

Die Desintegration von Biomasse mittels Ultraschall stellt eine der energieeffizientesten Methoden zum Aufschluss fester Partikel in flüssiger Biomasse dar. Dabei erzeugen leistungsstarke, elektrische Schwingensysteme in der Flüssigkeit feinste Kavitationsblasen. Bei der Implosion der Kavitationsblasen entstehen hohe Temperaturen, Drücke und Scherkräfte, welche das Substrat aufschließen und den Zellinhalt verfügbar machen. Durch die Zerstörung der Zellmembran werden intrazelluläre Enzyme freigesetzt, welche die optimale Umsetzung der Biomasse befördern [37]. Neben der Verbesserung des biologischen Abbaus wird die Viskosität des beschallten Substrats verringert. Dies verstetigt nicht nur den Anlagenbetrieb, sondern reduziert darüber hinaus den Bedarf an Rührenergie und das Risiko von Schwimmschichten.

Aufgrund einer verbesserten Schallübertragung in flüssigen Medien wird ausschließlich flüssiger Fermenterinhalt beschallt. Dabei wird das Substrat durch einen Bypass aus dem Hauptfermenter oder Nachgärer entnommen und mit einem Volumenstrom von wenigen m³ pro Stunde durch die Ultraschallreaktoren gefördert. Anschließend wird das aufgeschlossene Substrat zur weiteren Vergärung rückgeführt. Die Förderung des Substrats erfolgt i.d.R. durch kompakte Exzentrerschneckenpumpen. Zur Vermeidung von Verstopfungen der Pumpe durch Störstoffe sollte stets ein mechanischer Zerkleinerer vorgeschaltet werden.

Für die Erzeugung von Ultraschall sind aktuell Systeme mit zwei Grundprinzipien am Markt verfügbar. Zum einen kann die Ultraschallenergie durch stabförmige Sonotroden in das Substrat eingebracht werden. Hierbei besteht jedoch insbesondere bei faserhaltigen Substraten das Risiko von Verstopfungen und Ablagerungen [38]. Geeignete automatische Spülsysteme ermöglichen den-

noch einen kontinuierlichen Betrieb dieser Ultraschallsysteme.

Deutlich zuverlässiger ist der Einsatz sogenannter Rohrreaktoren. Dabei dient das gesamte substratführende Edelstahlrohr als resonantes Ultraschallsystem und kann das Substrat somit ohne hervorstehende Einbauten optimal beschallen [39]. Die in das Substrat eingebrachte Ultraschallenergie ist dabei abhängig von der Anzahl der eingesetzten Ultraschallmodule. Für beide Ultraschall-Verfahrensweisen wurde eine Steigerung der Gasausbeute von bis zu 20% im Labor erzielt [40; 41]. Der Energieaufwand für die Beschallung liegt im großtechnischen Maßstab bei 5 bis 10 kWh pro m³ behandelten Substrats. Dies umfasst den Strombedarf der Ultraschallreaktoren sowie der Nebenaggregate wie Pumpe und Feststoffzerkleinerer.

Insgesamt bietet sich der Einsatz von Ultraschallsystemen insbesondere auf Anlagen an, bei denen eine Verringerung der Viskosität des Substrats von hoher Bedeutung für eine optimale Gasausbeute ist.



Abb. 12: Ultraschall-Rohrreaktor zur Beschallung von Biogassubstrat (Quelle: Firma BANDELIN electronic GmbH & Co. KG)

2.5 Hydrodynamische Kavitation

Der Kavitationseffekt kann auch hydromechanisch hervorgerufen werden, indem Fermentermaterial mit 8 bis 10 bar Druck durch eine Düse gepresst wird (Abb. 13). Durch die schlagartige Entspannung entstehen Kavitationsblasen, die – wie bei der Ultraschallbehandlung beschrieben – implodieren, wodurch große Kräfte auf die Zellen einwirken. Andere Hersteller nutzen die durch hohe Drehzahlen eines Rotors entstehenden Druckdifferenzen zwischen Zu- und

Ablauf. Diese erzeugen ebenfalls Kavitationsblasen, die den gewünschten Effekt auf das zu behandelnde Medium ausüben (Abb. 14). Je nach Ausführung ist zur Vermeidung von Verstopfungen eine mechanische Zerkleinerungseinheit vorzuschalten (z. B. Schneidsieb). Anwender sprechen von homogenerem Gärsubstrat, reduzierten Rührzeiten und höheren Gaserträgen. Von wissenschaftlicher Seite liegen noch keine Informationen zur Effektivität des Verfahrens vor.



Abb. 13: Suprajjet (Quelle: Firma greentex-service)

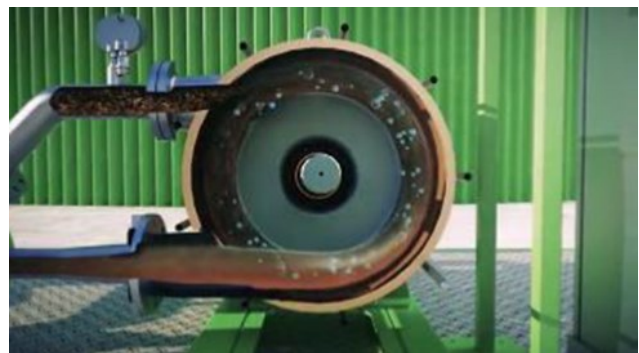


Abb. 14 : BioBANG-Kavitator
(Quelle: Firma BioBANG)

2.6 Thermische Behandlung

Die thermische Behandlung von Biomasse bei Temperaturen zwischen 150 °C und 180 °C führt dazu, dass sich - verstärkt durch zusätzlichen Überdruck - Teile der Lignocellulose zu lösen beginnen. Wenn Wasser vorhanden ist, wird ein Teil der Hemicellulose hydrolysiert, und es werden Zu-

cker freigesetzt. Durch das Aufbrechen der stabilen Lignocellulosestruktur lässt sich die Gasausbeute steigern. Ab ca. 160°C nimmt aber die Gefahr der Hemmstoffbildung zu was zu einem Rückgang der Ausbeute führen kann [16].

2.6.1 Dampfexplosion (steam explosion)

Zusätzlich zur gewöhnlichen Dampfbehandlung wird bei dem Verfahren der Dampfexplosion durch eine schnelle Druckentlastung mit anschließender rascher Abkühlung die Flüssigkeit in der Biomasse zum Explodieren

gebracht, wodurch die geordnete Zellstruktur zerstört wird. Durch diesen Prozess wird ein großer Teil der Hemicellulose gelöst und so für hydrolytische Mikroorganismen leichter zugänglich [5; 16].

Die Dampfexplosion ist eine Methode zur Aufbereitung landwirtschaftlicher Reststoffe, da sie im Vergleich zu mechanischen Verfahren etwa 70 % weniger Energie zur Erreichung eines vergleichbaren Zerkleinerungsgrads benötigt [12]. Die erforderliche Behandlungsdauer steigt mit dem Wassergehalt der aufzubereitenden Biomasse. Zu beachten ist, dass diese Verfahrenstechnik

zur Bildung toxischer Substanzen im Gärgemisch führen kann. Eine dadurch hervorgerufene Beeinträchtigung der Methanbildung kann durch die Zugabe von verdünnten Säuren (z.B. H_2SO_4 ; Gefahrstoff!) verhindert werden [17]. Außerdem kann sich die methanbildende Biozönose an eine gewisse Konzentration von Hemmstoffen anpassen [16].

2.6.2 Druckunterstützte thermische Aufbereitung

Bei diesem Verfahren dringt 180 – 220 °C heißes Wasser in die Lignocellulosestruktur ein, wodurch Teile der Hemicellulose und des Lignins herausgelöst und für die Hydrolyse verfügbar gemacht werden. Um das Wasser flüssig zu halten, muss das Verfahren unter Druck durchgeführt werden. Auch hier können die hohen Temperaturen zur Bildung von Hemmstoffen führen, die aufgrund der eingesetzten Wassermengen aber in geringeren Konzentrationen vorliegen als bei der Dampfbehandlung. Die Bildung der Hemmstoffe scheint auch unterbunden werden zu können, wenn ein pH-

Wert von 4 bis 7 eingehalten wird [5; 16]. Die Behandlung wird als besonders geeignet für Maisstroh beschrieben, ist jedoch aufgrund des hohen Wasserbedarfs, des dafür erforderlichen Drucks und der hohen Temperaturen vergleichsweise aufwändig [1]. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens muss deshalb betriebsindividuell kritisch geprüft werden.

Eine Übersicht und qualitative Bewertung der gängigen physikalischen Verfahren zur Substrataufbereitung in der Biogastechnik gibt die untenstehende Tabelle.

Verfahren/ Aggregat	Beschleunigung der Hydrolyse	Hemmstoff- bildung	Stör- stoffan- fälligkeit	War- tungs- bedarf	Strom- bedarf	Wäme- bedarf	Substrate, für die eine Steigerung der Methanausbeute nach Behandlung nachgewiesen wurde
Schneidmühle/ Schredder	ja	nein	ja	mittel	mittel	null	Maissilage
Hammermühle	ja	nein	nein	mittel	hoch	null	Stroh, Grassilage, Rindermist
Querstrom- zerspaner	ja	nein	nein	gering	hoch	null	Mais- u. Grassilage, Mixtur von Mist/Mais/ GPS/Grassilage
Rotierende Zahnscheiben	n.n.*	nein	ja	mittel	gering	null	Rindermist, Mais- und Szarvasigrassilage
Kavitation	n.n.*	nein	nein	gering	mittel	null	Belebtschlamm in Abwasserreinigungsanlagen
Elektrokinetik	ja	nein	nein	gering	gering	null	Mischschlamm
Druckunterstützte thermische Aufbereitung	ja	bedingt	nein	gering	hoch	hoch	Maisstroh, Energiepflanzen (allgemein)
Extrusion	ja	nein	ja	mittel	hoch	null	Mais-, Gras-, und Szarvasigrassilage, Rindermist

* nicht nachgewiesen

Tab. 1 : Eigenschaften unterschiedlicher physikalischer Methoden zur Aufbereitung von Biomasse

3. Chemische Verfahren

Nach einer chemischen Hydrolyse und Spaltung kann ein hoher Anteil an biologisch abbaubaren Zuckern aus der Cellulose verfügbar gemacht werden [18]. Typische chemische Vorbehandlungen sind alkalische, saure und oxidative Vorbehand-

lungen. Die Vorbehandlung mittels Basen oder Säuren wird in der Praxis noch selten eingesetzt. Chemische Vorbehandlungen könnten jedoch für die Biogaserzeugung künftig eine gewisse Rolle spielen [17].

3.1 Alkalische Vorbehandlung

Für eine alkalische Vorbehandlung werden verdünnte Lösungen von Natriumhydroxid (NaOH) und Löschkalk (Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) aber auch z.B. Kaliumhydroxid (KOH) oder Ammoniak (NH_3) verwendet [19].

Die alkalische Behandlung kann u. a. die Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen spalten. Dies führt zu einem Aufquellen der gesamten Struktur der Biomasse [20]. Mikroorganismen und Enzyme können das Substrat dann leichter abbauen [18]. Die Vorbehandlung mit alkalischen Chemikalien hat den Vorteil, dass die Senkung des pH-Werts vermieden wird [18]. Bei stark holzigen Lignocelluloseverbindungen im Substrat ist die Vorbehandlung mit Basen wohl besser geeignet als die saure Vorbehandlung. Die Hydrolyse läuft zwar bereits ohne zusätzliche Temperaturerhöhung ab, allerdings kann eine höhere Temperatur den Aufschluss verbessern [18].

Aus mehreren Studien folgern Zheng et al. [20], dass die alkalische Vorbehandlung mit Natronlauge (NaOH) für Stroh wirtschaftlich und machbar ist. So wurde z.B. Weizenstroh über 5 Tage bei 37 °C mit 4 % NaOH vorbehandelt, was zu einer Zunahme der Methanausbeute um 112 % führte [20]. Eine Vorbehandlung von Maisstroh mit 6 % NaOH erzielte im Vergleich zu unbehandeltem Maisstroh eine um 48 % höhere Biogasausbeute. Auch bei Gras als Substrat

fand man in verschiedenen Untersuchungen höhere Gaserträge als ohne Behandlung [18]. Kalilauge (KOH) hat eine ähnliche Wirkung wie Natronlauge (NaOH). Da sie aber viel teurer ist, ist schon aus wirtschaftlichen Gründen ein größerer Einsatz fraglich. Vorbehandlungen mit Ammoniak (NH_3) wurden ebenfalls intensiv geprüft, da diese Chemikalie wenig kostet und nicht korrosiv ist. Sie hatte im Versuch eine geringere toxische Wirkung und konnte zudem rückgewonnen werden [19]. Jedoch ist der Aufschluss mit Ammoniak gegenüber der Natronlauge weniger intensiv, und eine hohe Ammoniakkonzentration kann den Mikroorganismen im Fermenter schaden.

Allgemein ist die Wirksamkeit der basischen Chemikalien vom Substrat, vom Ligningehalt und von den Behandlungsbedingungen abhängig [17]. Sie sind besser geeignet für Substrate mit geringerem Ligningehalt [19] und daher effektiver bei landwirtschaftlichen Rückständen, die einen niedrigeren Ligningehalt aufweisen [17]. Der Vorteil der alkalischen gegenüber einer Vorbehandlung mit Säuren ist, dass die basischen Verbindungen im Fermenter die während der initialen Acidogenese (Versäuerungsphase) gebildeten Säuren zumindest teilweise neutralisieren. Eine Anhebung des pH-Werts in den Neutralbereich kann die Methanogenese sogar beschleunigen.

ACHTUNG!

Natronlauge, Kalilauge, Löschkalk und Branntkalk können bei Kontakt mit der Haut und den Augen zu schweren Reizungen und Verätzungen führen! Bei allen alkalischen Chemikalien handelt es sich um Gefahrstoffe, die mit entsprechender Vorsicht zu handhaben sind!

Siehe hierzu auch die Fachinformationen des Biogas Forum Bayern:

Hinweise zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen

Teil 1: Rechtliche Grundlagen, Kennzeichnung, Gefährdungsbeurteilung

Teil 2: Praxishilfe für die Umsetzung der TRGS 529

3.2 Säurevorbehandlung

Bei einer sauren Vorbehandlung wird die Biomasse typischerweise mit verdünnter Säure (z.B. Schwefelsäure, H_2SO_4 , oder Schwefeldioxid, SO_2) und möglicherweise mit Dampf mit ca. 150 – 180 °C behandelt. Bei diesem Prozess werden die Glucose-(1,4)-Bindungen (Abb. 2) gelöst, und die Cellulose wird teilweise in Zucker umwandelt. Hemicellulosen, die aus Monosacchariden wie z.B. Mannose, Glukose, Xylose und Arabinose aufgebaut sind, werden ebenfalls aufgeschlossen. Sie sind sogar reaktiver als die langen Cellulose-Moleküle. Mit einer Säurevorbehandlung sind daher hohe Zuckerausbeuten bei der Hydrolyse möglich [17; 16]. Für eine maximale Ausbeute an Zuckern ohne die Bildung von Inhibitoren müssen die Bedingungen (Temperatur, Behandlungszeit, Säurekonzentration) bei der Behandlung dem eingesetzten Einsatzstoff entsprechend optimiert werden [17]. Bei der Säurebehandlung von Hemicellulosen und ligninhaltigen Strukturen können auch hemmende Nebenprodukte (Inhibitoren) wie z.B. Furfural und insbesondere Vanillin gebildet werden. Bestimmte, für den Prozess relevante Mikroorganismen können diese Nebenprodukte nur begrenzt tolerieren. Wird ein kritischer Wert erreicht, haben diese Stoffe eine hemmende Wirkung. Zu beden-

ken ist auch, dass eine zusätzlicher Neutralisation der Säuren vor der Fermentation nötig ist [21].

Das schwer hydrolysierbare Lignin kann nur mit sehr starken, konzentrierten und oxidierenden Säuren, wie z.B. Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst werden. Untersuchungen von Ahmad et al. [19] ergaben eine höhere Löslichkeit von Lignin in Zeitungspapier unter Verwendung von Salpetersäure (HNO_3). Konzentrierte Säuren sind allerdings toxisch, korrosiv und gefährlich und erfordern besondere Schutzmaßnahmen. Bei ihrer Verwendung benötigt man Reaktoren mit besonders korrosionsbeständigen Materialien, die Bildung von Inhibitoren ist möglich, und die so vorbehandelten Substrate müssen aufwändig neutralisiert werden, bevor sie im Fermenter enzymatisch oder mikrobiell abgebaut werden können [21]. Die Kosten dafür sind viel höher als bei anderen, z.B. physikalischen Vorbehandlungsmethoden, weshalb diese Art der chemischen Vorbehandlung nur sehr selten durchgeführt wird. H_2SO_4 wird am häufigsten verwendet, weil es eine kostengünstige, sehr reaktive und leicht verfügbare Säure ist.

ACHTUNG!

Bei Säuren handelt es sich um Gefahrstoffe. Es sind unbedingt entsprechende Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung dieser Stoffe zu treffen!

Siehe hierzu auch die Fachinformationen des Biogas Forum Bayern:

Hinweise zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen
Teil 1: Rechtliche Grundlagen, Kennzeichnung, Gefährdungsbeurteilung
Teil 2: Praxishilfe für die Umsetzung der TRGS 529

3.3 Oxidative Vorbehandlung

Bei der oxidativen Vorbehandlung werden oxidierende Verbindungen wie z.B. Ozon (O_3) oder Wasserstoffperoxid (H_2O_2) eingesetzt. Ozon kann durch Hochspannung direkt erzeugt oder als Gas eingeleitet werden. Ziel ist es, die Hemicellulose und Lignin oxidativ zu spalten um die Abbauprodukte und die Cellulose für die Mikroorganismen und Enzyme besser zugänglich zu machen [16]. Diese Behandlung wird jedoch aus Kostengründen nur sehr selten eingesetzt. Auch besteht die Gefahr der Bildung von oxidierten Carbonsäuren und Peroxiden, die auch als Inhibitoren wirken können.

Wasserstoffperoxid in Konzentration von 30 % in wässriger Lösung ist einfacher verfügbar als Ozon [20]. H_2O_2 hat eine ähnliche Wirkung wie eine alkalische Vorbehandlung bei lignocellulosehaltigen Einsatzstoffen [1]. Für einen wirksamen Abbau des Lignins muss hierbei ein enger pH-Bereich von 10 bis 12 eingehalten werden. Für einen guten Ligninabbau sollte das Verhältnis zwischen

dem H_2O_2 und der Biomasse etwa 1:4 betragen. Die Behandlung mit 4 % H_2O_2 bei thermophilen Bedingungen (etwa ab 50 °C) führte zu einem besseren anaeroben Abbau von Sonnenblumenstängeln und folglich zu einem Anstieg der Methanproduktion von 33 % [18]. Hendriks und Zeeman [16] geben ein pH-Maximum von 11,5 für H_2O_2 an. Unter einem pH-Wert von 10,0 findet keine Delignifizierung mehr statt. Bei einem pH-Wert \geq von 12,5 wurde auch keine Wirkung des H_2O_2 auf den enzymatischen Abbau festgestellt [16]. Der Hauptvorteil dieser Methode ist, dass bei der richtigen Konzentration von H_2O_2 anscheinend nur geringe Mengen an Hemmstoffen entstehen. Zudem entstehen keine chemischen Rückstände, da sich Wasserstoffsuperoxid vollständig abbaut [18]. Bei zu hohen Konzentrationen, können jedoch Oxidationsprodukte entstehen, die eine toxische Wirkung haben und insbesondere anaerobe Mikroorganismen hemmen können. Auch sollte beachtet werden, dass durch die oxidative Vorbehandlung gegebenenfalls ein Teil des vorhandenen Biogaspotentials vernichtet wird.

4. Biologische Verfahren

Von den verschiedenen Methoden zum Substrataufschluss ist die biologische Vorbehandlung noch am wenigsten untersucht, in vielen Bereichen besteht noch Forschungsbedarf. Mit zunehmendem Verständnis der Bedürfnisse der Mikroorganismen und der Mechanismen steigen aber die Möglichkeiten, geeignete Mikroben oder Konsortien ökonomisch und ökologisch vorteilhaft zum Lignocelluloseabbau einzusetzen. Der prinzipielle Vorteil der biologischen Aufbereitung liegt darin, dass die „kleinen Akteure“ einen Teil der Substrate zu ihrer Vermehrung und Enzymproduktion verwenden, und dass keine oder kaum Hilfsstoffe für einen dauerhaften Substratabbau zugesetzt werden müssen. Bei der Behandlung mit Enzymen aus industrieller Produktion ist das anders, da diese nur eine bestimmte Zeit lang wirksam sind, im Prozess abge-

baut werden und deshalb regelmäßig bei Bedarf zugesetzt werden müssen (siehe hierzu auch die Fachinformation „Marktübersicht Zusatz- und Hilfsstoffe in Biogasanlagen“).

Bei der biologischen Vorbehandlung mit Mikroorganismen werden lebende Bakterien oder Pilze eingesetzt, die lignocellulolytisch wirksame Enzyme bilden. Diese greifen die chemische Struktur der Lignocellulose an, Pilze mit ihren Hyphen auch physikalisch, sie verändern die Lignin-Struktur und verbessern die Löslichkeit u.a. von Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Durch den Aufbruch der Ligninschicht entsteht eine größere Angriffsfläche für die im Biogasprozess aktiven Mikroorganismen, und der Zugang zu den energiereichen Verbindungen wird erleichtert.

4.1 Einsatz von Bakterienkulturen

Eine Vielzahl von Bakterien ist in der Lage, Lignocellulose oder deren Bestandteile Cellulose und Hemicellulose enzymatisch aufzuspalten. Dabei gelten Cellulose und Hemicellulose als leichter abbaubar und können von vielen verschiedenen Bakterien abgebaut werden (z. B. *Cellulomonas fimi* und *Thermomonospora fusca*; [22]). Einige Bakteriengruppen (z. B. viele Clostridien) besitzen neben frei sekretierten Enzymen spezialisierte Multienzymkomplexe (Cellulosome), in denen neben synergistisch wirkenden Cellulasen und Hemicellulasen eine Cellulose-Binde-Domäne integriert ist, um die Substrate direkt zu attackieren.

Der Abbau von Lignin ist zwar die Domäne der aeroben Weißfäulepilze, es ist aber bekannt, dass auch manche Bakterien Peroxidasen, Laccasen und β -Etherasen bilden können und somit das enzymatische Potential für den Ligninabbau aufweisen. Der bak-

terielle Abbau von Lignin ist allerdings bisher noch kaum untersucht und wegen der Gefahr der Bildung inhibierender Verbindungen auch nicht unbedingt erwünscht. Um eine möglichst effektive mikrobielle Vorbehandlung zu erzielen, ist ein Einsatz von mikrobiellen Konsortien mit Spezialisten für die einzelnen Aufschlussschritte am erfolgversprechendsten.

An der LfL wurde ein Voraufschluss von Gras- und Maissilage mit bakteriellen Kulturen (z.B. *Clostridium thermocellum*, *C. stercorarium*, Mischungen mit diesen und verschiedene Anreicherungskonsortien) u.a. im einstufig thermophilen sowie mesophilen Betrieb in Batch- und Durchflussansätzen untersucht [23]. Für Maissilage wurde wohl wegen der a priori hohen Abbaueffizienz nur ein geringfügig gesteigerter Methanertrag erreicht, bei Grassilage war wohl wegen intensivierten Proteinabbaus

eine verstärkte NH_3 (Ammoniak) -Toxizität zu beobachten. Das bedeutet aber nicht, dass die Kulturen wirkungslos waren: die starke Säureproduktion nach der Inokulation zeigte, dass Hydrolyse und Acidogenese intensiviert waren. Die angeimpften Organismen starben aber wohl wegen nicht passender Umwelt- bzw. Prozessbedingungen schnell ab.

Generell erweist sich die Etablierung einer prozessfremden Kultur zur Bioaugmentation in einem funktionierenden Biogasprozess

als schwierig, da sie sich in der vorhandenen Biozönose schlecht behaupten kann und rasch ausgeschwemmt wird [24]. Bei zweistufigem Betrieb mit mikrobiellem Voraufschluss sollte diese Problematik reduziert sein. In einem separaten, speziell zum Voraufschluss und entsprechend den Bedürfnissen der eingesetzten Mikroorganismen gestalteten Prozess ist die Chance wesentlich größer, dass sich die Konsortien etablieren und vermehren.

4.2 Vorbehandlung mit Pilzen

Pilze gehören zu den effektivsten Verwertern lignocellulosereicher Biomasse (LCB) in der belebten Umwelt. Der aktuelle Kenntnisstand zu diesem Thema ist in Bomble et al. [25] sehr schön zusammengestellt. Die Fähigkeit aerober und anaerober Pilze, beträchtliche Mengen an lignocellulolytischen Enzymen zu produzieren und Fasern auch mechanisch aufzuschließen, macht sie zu potentiellen Kandidaten für die Vorbehandlung von LCB. Durch den spezifischen Zusatz solcher Pilze und damit der Nutzung ihrer z.T. speziellen Abbaustrategien, die höchst synergistisch zu denen der Bakterien arbeiten können, kann ein besserer Aufschluss und eine gesteigerte Methanproduktion aus solchen schwerverdaulichen Substraten erzielt werden.

Zu den lignocellulolytischen Pilzen zählen Vertreter der Ascomycota, der Basidiomycota, inklusive der Weißfäule- und Braunfäulepilze, sowie Vertreter der Neocallimastigomycota, der anaerober Pilze. Das lignocellulolytische Potenzial dieser Pilzgruppen wurde beispielsweise zur Vorbehandlung von Bioabfall unter aeroben [26] und zur Vorbehandlung von Maissilage und Rohrkolben sowie Heu unter anaeroben Bedingungen [27; 28] untersucht. Pilze ließen sich auch zum weiteren Aufschluss abgepresster Gärrestfasern aus Biogasanlagen [29] nutzen. Die genannten Studien wurden

allerdings im Labor- oder Technikumsmaßstab durchgeführt. Unserer Kenntnis nach werden aktuell noch keine lignocellulolytischen Pilze zur Substratvorbehandlung in großtechnischen Biogasanlagen eingesetzt.

Bei einem Einsatz aerober Pilze zum LCB-Aufschluss ist allerdings zu bedenken, dass diese das Substrat bei Verfügbarkeit von O_2 (Sauerstoff) zwar sehr schnell und effizient aufschließen, aber auch einen Teil der organischen Substanz unter Freisetzung von CO_2 veratmen. Dabei kann relativ viel pilzliche Biomasse anwachsen. Wenn dies nicht vermieden wird, entstehen a priori Verluste, die in anaeroben Prozessen nicht anfallen. Weiterhin können beim LCB-Abbau für den Methanbildungsprozess toxische Verbindungen entstehen. Besonders wenn die Ligninfraktion enzymatisch angegriffen wird, entstehen phenolische Verbindungen, die wie z.B. Vanillin [30] bekanntermaßen ein hohes Hemmpotential haben [31].

Ein Einsatz anaerober Pilze wird aktuell untersucht. Vor einem Einsatz in der Praxis muss allerdings noch ihre bislang schwierige Kultivierung vereinfacht werden. Die Forschung läuft intensiv, es bedarf aber sicher noch einiger Jahre Entwicklung vor substantiellen Erfolgsmeldungen.

4.3 Enzymeinsatz

Enzyme sind industriell hergestellt und nicht mehr wie Mikroorganismen lebendig und vermehrungsfähig. Der Sammelbegriff „Enzyme“ beinhaltet ein breites Spektrum an verschiedenen Proteinen wie z.B. Proteasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Amylasen, Pectinasen, Laccasen oder Peroxidasen. Als biologische Katalysatoren beschleunigen sie meist sehr spezifisch bestimmte stofflichen Reaktionen und Abbauvorgängen oder ermöglichen diese sogar erst. Beispielsweise greifen Hemicellulasen typischerweise keine Cellulose an, und selbst bei den cellulosespaltenden Cellulasen gibt es große Unterschiede in der Wirksamkeit und im Wirksamkeitsbereich. Als Einsatzorte kommen die Einsatzstoffe, die Fermenter und der (ggf. abgepresste) Gärrest in Frage. Eine Einführung in die Thematik findet sich in [32], und in der Fachinformation „Marktübersicht Zusatz- und Hilfsstoffe in Biogasanlagen“ des Biogas Forums Bayern findet sich eine Zusammenstellung kommerzieller Hersteller. Brémond et al. [2] stellen aktuelle Produkte und Anwendungsberichte auch für landwirtschaftliche Reststoffe vor.

In einem optimal funktionierenden Fermenter produzieren die Mikroorganismen die erforderlichen Enzyme ständig selbst in ausreichender Konzentration. Ein Enzymzusatz bringt hier keine Verbesserung. Enzyme sind nur eine gewisse Zeit aktiv, sie werden von den Mikroorganismen abgebaut und als Substrate verwertet. Enzympräparate müssen dem Prozess daher kontinuierlich zugeführt werden.

Der Einsatz von spezifisch zusammengestellten Enzympräparaten kann also von Nutzen sein, wenn bestimmte Prozessschritte suboptimal ablaufen und die Methanausbeute nicht den Erwartungen entspricht. Solche Situationen können beispielsweise auftreten, wenn

- ▶ die (lignocellulosereiche) Biomasse nicht ausreichend (vor)aufgeschlossen ist,
- ▶ das Methanpotential im Gärrest (z.B. in Form unverdauter Fasern) noch erheblich ist,
- ▶ Schwimmschichten in den Gärbehältern oder im Gärrestlager nicht mehr abgebaut werden oder
- ▶ die erforderliche Rührenergie infolge hoher Viskosität in Fermentern massiv ansteigt.

In solchen Fällen kann ein Enzymeinsatz bei den Substraten, in Fermentern oder (abgepressten) Gärrestfasern sinnvoll, in Notsituationen sogar die einzige Möglichkeit sein. Allerdings ist die biotechnologische Herstellung solcher Enzympräparate aufwändig und entsprechend kostenintensiv [32; 33]. Es muss daher situationsabhängig sorgsam abgewogen werden, ob ein Einsatz von Enzymen ökonomisch sinnvoll ist und nicht andere Maßnahmen wie beispielsweise die Veränderung des Fütterungsmanagements die bessere, weil kostengünstigere Alternative darstellen.

5. Fazit

Um speziell den Abbau faserreicher Biomasse in Biogasanlagen durch eine Vorbehandlung zu steigern, stehen eine Reihe physikalischer, chemischer und biologischer Verfahren zur Verfügung. Mehrstufige Anlagenkonzepte und physikalische Aufschlussverfahren sind in der landwirtschaftlichen Praxis bereits weit verbreitet, chemische und biologische Verfahren weniger oder noch gar nicht.

Für viele landwirtschaftliche Substrate ist eine initiale physikalische Behandlung zur Zerkleinerung der Einsatzstoffe wie z.B. Häckseln – wenn diese nicht ohnehin Bestandteil des Ernteprozesses ist – kaum zu umgehen, will man die Einbring-, Förder- und Rührtechnik schonen und prozessbiologische Probleme vermeiden. In der vorliegenden Fachinformation werden weitergehende Vorbehandlungsmethoden vorgestellt. Bei ihrem Einsatz können gegebenenfalls auch Substrate in der Biogasanlage verwertet werden, die ansonsten gemieden würden.

Solche physikalischen Vorbehandlungsverfahren, z.B. der Einsatz einer Hammermühle, sind bereits Bestandteil einiger Biogasanlagen. Der erforderliche Energieeinsatz ist allerdings oft beträchtlich. Weiterhin sind Faktoren wie Störstoffanfälligkeit, Wartungsbedarf und Hemmstoffbildung für eine ökonomische Betrachtung zu berücksichtigen. Entsprechende Erfahrung aus der Praxis ist in die vorliegende Fachinformation eingeflossen.

Die chemische Vorbehandlung ist typischerweise mit dem Einsatz von Gefahrstoffen verbunden. Die Produktion der Chemikalien ist kostenintensiv, es besteht die Gefahr der

Bildung von Störstoffen und abhängig von der Natur der Chemikalien sind auch schädliche Umweltwirkungen nicht auszuschließen. Dementsprechend ist ihr Einsatz in der Praxis aktuell vernachlässigbar und wird dies wohl auf absehbare Zeit auch bleiben.

Bei den biologischen Verfahren wird insbesondere dem Einsatz lebender Mikroorganismen oder Mischungen von solchen ein hohes Potential zur Verbesserung des Aufschlusses lignocellulosereicher Biomasse zugeschrieben. Diese Techniken stecken aber, abgesehen von gängigen Arbeitsschritten wie z.B. der Silierung, mangels solider Kenntnisse zu den Mikroorganismen und ihren Bedürfnissen noch in den Kinderschuhen. Die Forschung zur mikrobiologischen Substrataufbereitung läuft allerdings intensiv; es können daher bald praxisreife Anwendungen erwartet werden.

Der Einsatz von Enzymen bzw. Enzymmischungen aus industrieller Produktion wird bereits vielfach beworben. In bestimmten Notsituationen, wie beispielsweise bei verfestigten Schwimmschichten, gibt es hierzu aktuell auch kaum sinnvolle Alternativen. Die Produktionskosten der Enzyme sind allerdings erheblich und ihre Aktivitätszeit ist sehr begrenzt. Manche Verfahren könnten aber in Kombination mit physikalischer Unterstützung künftig für den Einsatz bislang nicht genutzter Reststoffe an Bedeutung gewinnen.

Für alle der genannten Verfahren gilt, dass der mit dem Einsatz verbundene Aufwand dem Nutzen gegenübergestellt und bewertet werden sollte – dies nicht nur monetär, sondern auch hinsichtlich ökologischer Effekte.

Literaturverzeichnis

1. WAGNER, A.; LACKNER, N.; MUTSCHLECHNER, M.; PREM, E.; MARKT, R.; ILLMER, P. (2018): Biological Pretreatment Strategies for Second-Generation Lignocellulosic Resources to Enhance Biogas Production. *Energies*, 11(7), 1797.
2. BRÉMOND, U.; DE BUYER, R.; STEYER, J.P.; BERNET, N.; CARRERE, H. (2018): Biological pretreatments of biomass for improving biogas production: an overview from lab scale to full-scale. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 583-604.
3. MONTGOMERY, L.F.R; BOCHMANN, G. (2014): Pretreatment of feedstock for enhanced biogas production, ISBN-13: 987-1-910154-05-2, pp. 28. IEA Bioenergy, Tulln.
4. ANDRADE, D.; HEUWINKEL, H.; GRONAUER, A. (2009): Optimierung der Prozesskette zur Methangewinnung aus Grünlandaufwuchs. Abschlussbericht. Als Teilprojekt im Biogas Crops-Network (BCN) Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse. Förderkennzeichen: 03SF0317B
5. BHUTTO, A. W.; QURESHI, K.; HARIJAN, K.; ABRO, R.; ABBAS, T.; BAZMI, A.A.; KARIM, S.; YU, G. (2017): Insight into progress in pretreatment of lignocellulosic biomass. *Energy* 122, 724-745.
6. RODRIGUEZ, C.; ALASWAD, A.; BENYOUNIS, K.Y.; OLABI, A.G. (2017): Pretreatment techniques used in biogas production from grass. *Renewable and sustainable energy reviews* 68, 1193-1204.
7. BRÜCKNER, C.; SAWATZKI, T. (2011): Effizienzsteigerung in Biogasanlagen, Schriftenreihe, Heft 35/2011, Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/15095>
8. MÖNCH-TEGEDER, M. (2014): Untersuchungen zur Verwertbarkeit von Pferdemist im Biogasprozess; Dissertation; Universität Stuttgart–Hohenheim. http://opus.uni-hohenheim.de/volltexte/2014/987/pdf/Diss_MMoench_Tegeder.pdf
9. ANDRADE, D.; BARTH, J.; LICHTI., F. (2018): BIOSHRED - Systematische Evaluation der mechanischen Zerkleinerung als Substratvorbehandlung in der Biogaserzeugung. Teilvorhaben 3. Unveröffentlicht: Freigabe des Abschlussberichts folgt durch die FNR. Mündliche Mitteilung Mai 2018 in Oldenburg.
10. NEUMANN, H. (2012): Zeigen sie dem Substrat die Zähne. Top Agrar online; Energiemagazin 09/2012. <https://www.topagrar.com/archiv/Zeigen-Sie-dem-Substrat-die-Zaehne-918105.html>
11. DUQUE, A.; MANZANARES, P.; BALLESTEROS, M. (2017): Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: fundamentals and application. *Renewable energy* 114, 1427-1441.
12. DAS, A.; MONDAL, C.; ROY, S. (2015): Pretreatment methods of lignocellulosic biomass: a review. *Journal of engineering science and technology review* 8 (5), 114-165.
13. SCHRÖDER, K. (2012): Substratdesintegration bei einer Biogasanlage durch Ultraschalltechnik. Bachelor Thesis; Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg; http://edoc.sub.uni-hamburg.de/haw/volltexte/2012/1835/pdf/lsab12_89.pdf
14. CARRERE, H.; ANTONOPOULOU, G.; AFFES, R.; PASSOS, F.; BATTIMELLI, A.; LYBERATOS, G.; FERRER, I. (2016): Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: from lab-

scale research to full-scale application. *Bioresource Technology* 199, 386-397.

15. KLARL, J. (2007): Verfahrenstechnische Optimierung einer Biogasanlage mit Vergärung hoher Anteile an Kleegrassilage; Diplomarbeit Fachhochschule Weihenstephan.

16. HENDRIKS, A.T.W.M.; ZEEMAN, G. (2009): Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 100, 10-18.

17. SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. (2015): Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. *Carbohydrate Polymers* 117, 624-631.

18. PAUDEL, S.; BANJARA, S.; CHOI, O.; PARK, K.; KIM, Y.; LEE, J. (2017): Pretreatment of agricultural biomass for anaerobic digestion: Current state and challenges. *Bioresource Technology* 245, 1194 – 1205.

19. AHMAD, S.; PATHAK, V.V.; KOTHARI, R.; SINGH, R.P. (2017): Prospects for pretreatment methods of lignocellulosic waste biomass for biogas enhancement: opportunities and challenges. *Biofuels*, DOI: 10.1080/17597269.2017.1378991.

20. ZHENG, Y.; ZHAO, J.; XU, F., LI, Y. (2014): Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science* 42, 35-53.

21. BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J. (2011): Chemical and Physiochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *Enzyme Research* 787532, pp. 17; doi: 10.4061/2011/787532.

22. SHARMA, H.K.; XU, C.; QIN, W. (2017): Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview. *Waste and Biomass Valorization*, 1-17.

23. FNR (2010): Abschlussbericht des Verbundvorhabens IBMN (Intensivierung des anaeroben Biomasseabbaus zur Methanproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen); http://www.lfl.bayern.de/itt/umwelttechnik/biogastechnik/40725/ibmn_abschlussbericht.pdf
<https://www.fnr.de/index.php?id=11150&fkz=22011505>

24. TSAPEKOS, P.; KOUGIAS, P. G.; VASILEIOU, S. A.; TREU, L.; CAMPANARO, S.; LYBERATOS, G.; ANGELIDAKI, I. (2017): Bioaugmentation with hydrolytic microbes to improve the anaerobic biodegradability of lignocellulosic agricultural residues. *Bioresource technology*, 234, 350-359.

25. BOMBLE, Y. J.; LIN, C.Y.; AMORE, A.; WEI, H.; HOLWERDA, E.K.; CIESIELSKI, P.N.; DONOHOE, B.S.; DECKER, S.R.; LYND, L.R.; HIMMEL, M.E. (2017): Lignocellulose deconstruction in the biosphere. *Current opinion in chemical biology*, 41, 61-70.

26. MUTSCHLECHNER, M.; ILLMER, P.; WAGNER, A.O. (2015): Biological pretreatment: Enhancing biogas production using the highly cellulolytic fungus *Trichoderma viride*. *Waste Management* 43:98-107. doi:10.1016/j.wasman.2015.05.011

27. NKEMKA, V.; GILROYED, B.; YANKE, J.; GRUNINGER, R. AND VEDRES, D. (2015): Bioaugmentation with an anaerobic fungus in a two-stage process for biohydrogen and biogas production using corn silage and cattail. *Bioresource Technology* 185:79–88. doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.100

28. DOLLHOFER, V.; DANDIKAS, V.; DORN-IN, S.; BAUER, C.; LEBUHN, M.; BAUER, J. (2018): Accelerated biogas production from lignocellulosic biomass after pre-treatment with *Neocallimastix frontalis*. *Bioresource Technology*, 264, 219-227.

29. SANTI, G.; MUZZINI, V.G.; GALLI, E.; PROIETTI, S.; MOSCATELLO, S.; BATTISTELLI, A. (2015): Mycelial growth and enzymatic activities of white-rot fungi on anaerobic digestates from industrial biogas plants. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(7), 1713-1719.
30. BARAKAT, A.; MONLAU, F.; STEYER, J.P.; CARRERE, H. (2012): Effect of lignin-derived and furan compounds found in lignocellulosic hydrolysates on biomethane production. *Bioresource technology*, 104, 90-99.
31. LIN, R.; CHENG, J.; DING, L.; SONG, W.; ZHOU, J.; CEN, K. (2015): Inhibitory effects of furan derivatives and phenolic compounds on dark hydrogen fermentation. *Bioresource technology*, 196, 250-255.
32. CHRISTY, P.M.; GOPINATH, L.R.; DIVYA, D. (2014): A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 167-173.
33. PARAWIRA, W. (2012): Enzyme research and applications in biotechnological intensification of biogas production. *Critical reviews in biotechnology*, 32(2), 172-186.
34. KLINGSPOR, G. (2018): Ultraschall Desintegration von Biomasse - Funktionsprinzip und Besonderheiten. Schriftliche Mitteilung, Ultrawaves – Wasser- und Umwelttechnologien GmbH, Hamburg.
35. WENNER, C.. (2018): Steigerung des Abbaugrades von Mischschlamm durch eine elektrokinetische Aufbereitung. Schriftliche Mitteilung.
36. NEUMANN (2016): Strom lässt Zellen platzen. In: *Top agrar - Energie-Magazin* 02/2016. Münster.
37. YU, G., HE, P., SHAO, L., ZHU, Y., 2009. Enzyme extraction by ultrasound from sludge flocs. *J. Environ. Sci.* 21, 204–210. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62252-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62252-4)
38. EDER, B., 2004. Untersuchungen zur Verbesserung des Stoffstrommanagements auf Kläranlagen - Auslegungsansätze von Ultraschallanlagen zur Klärschlammbehandlung: Dissertation. Oldenbourg.
39. KOCH, K., LIPPERT, T., Sabadini, N.H., Drewes, J.E., 2017. Tube reactors as a novel ultrasonication system for trouble-free treatment of sludges. *Ultrason. Sonochem.* <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.005>
40. APPELS, L., HOUTMEYERS, S., VAN MECHELEN, F., DEGRÈVE, J., VAN IMPE, J., DEWIL, R., 2012. Effects of ultrasonic pre-treatment on sludge characteristics and anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 66, 2284–2290. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.415>
41. NICKEL, K., NEIS, U., 2007. Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation. *Ultrason. Sonochem.*, Selected papers from the Tenth Meeting of the European Society of Sonochemistry 10th Meeting of the European Society of Sonochemistry 14, 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.012>

Zitiervorlage: Kissel, R., G. Henkelmann, J. Seidel, K. Koch, V. Dollhofer und M. Leubhn (2019): Substrataufbereitung - Zur Verbesserung des Abbaus faserreicher Biomasse. In: *Biogas Forum Bayern*, Hrsg. ALB Bayern e.V., <https://www.biogas-forum-bayern.de/bif8>, Stand [Abrufdatum].