Bauhaus- Universität Weimar
Juniorprofessur Biotechnologie in der Abfallwirtschaft
Prof. Dr.- Ing. E. Kraft

Perkolierte Feststoffvergärung von Stroh im Batchbetrieb bei Einsatz von Enzymen

Diplomarbeit

Bearbeiter:
B. Sc. Cornelia Viehmann

Betreuer:
Prof. Dr.- Ing. E. Kraft
Dipl.- Ing. T. Haupt

Weimar, Juli 2008

ABSTRACT

Viehmann, C.: Bauhaus- Universität Weimar
Perkolierte Feststoffvergärung von Stroh im Batchbetrieb bei Einsatz von Enzymen.
Diplomarbeit, Weimar, Juli 2008.
Schlagwörter: Trockenfermentation, Biogas, Stroh, Perkolation, Enzyme

Basierend auf den aus dem vermehrten Anbau von Energiepflanzen resultierenden ökologischen und gesellschaftspolitischen Konflikten rückt die Verwertung von Abfallprodukten zur Biogasgewinnung zunehmend in den Mittelpunkt. Demzufolge wurden in der vorliegenden Arbeit Versuche zum Einsatz von Stroh, als Abprodukt der Lebensmittelproduktion, in der perkolierten Trockenfermentation durchgeführt. Stroh besteht aus der strukturreichen Polysacchariden Cellulose und Hemicellulose, die mit dem anaerob nicht abbaubaren Lignin verbunden sind. Folge dessen ist ein langsames Anlaufen des anaeroben Abbauprozesses und somit lange Verweilzeiten bzw. geringe Biogas. und Methanausbeuten. Dem soll durch eine geeignete Vorbehandlung entgegengewirkt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Enzympräparat für die Vorbehandlung des Strohs verwendet. Anschließend daran erfolgt die Bewertung des Einsatzes von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation im Allgemeinen sowie der Einfluss des Enzympräparates.

ABSTRACT

Viehmann, C.: Bauhaus- University Weimar
The use of enzymes with percolated dry fermentation of straw
Diploma thesis: Weimar, July 2008.
Key Words: dry fermentation, biogas, straw, percolation, enzyme

Due to the intensified cultivation of energy plants and the resulting ecological and socio-political tensions the use of waste products to obtain biogas increasingly became a centre of interest. Accordingly, the thesis at hand presents tests using straw, as a by-product of the food production, with percolated dry fermentation. Straw is composed of strong polysaccharide, cellulose and hemicelluloses structures, which are connected to lignin that cannot be degraded anaerobicly. The result is a slow degradation process causing long retention-times and, as the case may be, a low rate of yield for biogas and methane. However, under a certain pre-treatment of the straw this effect can be prevented. In the course of this thesis an enzyme compound was used for that matter. Subsequently the use of straw with percolated dry fermentation was evaluated in general and under the use of an enzyme compound.

Abstract…… I

Inhaltsverzeichnis …… II

Abbildungsverzeichnis……... IV

Tabellenverzeichnis…… VII

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis…….. VIII

1 Einleitung...……1
1.1 Problemstellung……..…… ……..1
1.2 Zielstellung……..……..2

2 Stand des Wissens – anaerober Abbau……..……3
2.1 Grundlagen des Stoffwechsels ..……..……..3
2.2 Vier Stufen des anaeroben Abbaus……..……..4
2.3 Enzyme……..……..7
2.4 Einflussparameter…….…… ……11
2.5 Verfahren……..……18

3 Stand des Wissens – Substrat ……..……22
3.1 Potentialabschätzung……...……..……..23
3.2 Charakterisierung von Stroh……..……25
3.3 Substratparameter……..……28
3.4 Charakterisierung der Komponenten……..……31
3.4.1 Cellulose ……33
3.4.2 Hemicellulose……..……34
3.4.3 Lignin……35
3.4.4 Lignocellulose……35
3.5 Aufschlussverfahren……..……37
3.5.1 physikalische Aufschlussverfahren……..……38
3.5.2 chemische Aufschlussverfahren ……..……40
3.5.3 biologische Aufschlussverfahren……..……42
3.6 Erkenntnisgewinn für die anstehenden Versuche……..……43

4 Versuchsprogramm ……..……45
4.1 Versuchsziele……...……..……45
4.2 Versuchsmaterial……..……..……46
4.2.1 Stroh……..……46
4.2.2 Hemicellulose……..……47
4.2.3 Enzympräparat Metha*Plus*® ……...……48

4.3 Versuchsaufbau……48
4.3.1 Vorversuche……49
4.3.2 Hauptversuche……50
4.4 Versuchsdurchführung……52
4.4.1 Vorversuch VV3……53
4.4.2 Hauptversuch HV1……53
4.4.3 Hauptversuch HV2……53
4.4.4 Nebenversuch NV1……54
4.5 Messgrößen und –geräte ……54
4.5.1 Substratparameter ……54
4.5.2 Betriebsparameter……55
4.5.3 Kennwerte ……58
4.5 Erwartungshaltungenen an die Versuche ……60

5 Darstellung der Versuchsergebnisse……62
5.1 Vorversuch VV3 ……62
5.3 Hauptversuch HV1 ……68
5.4 Hauptversuch HV2……75
5.4 Nebenversuch NV1 ……83

6 Diskussion und Auswertung der Versuchsergebnisse ……86
6.1 Beurteilung der angewandten Technik und Methodik ……86
6.2 Beurteilung des gewählten Mischungsverhältnisses……88
6.3 Beurteilung des anaeroben Abbau von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation ……89
6.4 Beurteilung des Einflusses der Perkolation……91
6.5 Beurteilung des Einflusses des Enzympräparates Metha*Plus*® ……95
6.6 Einordnung der Ergebnisse in Literaturwerte ……100
6.7 Umsetzung in die Praxis……102

7 Zusammenfassung und Ausblick……104

Literaturverzeichnis ……XI

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Auf- und Abbauwege der organischen Substanz nach [Fritsche, 1998] .. 3
Abb. 2-2: die vier Phasen des anaeroben Abbaus nach [Aid, 2003; Santen, 2007] 4
Abb. 2-3: Wirkungsweise der Enzyme durch herabsetzen der Aktivierungs--- energie $\Delta G^{\#}$ [Roempp, 2008] 7
Abb. 2-4: Schlüssel- Schloss- Theorie nach [Roempp, 2008] 8
Abb. 2-5: Induced- Fit Theorie nach KOSHLAND nach [Roempp, 2008] 8
Abb. 2-6: graphische Darstellung der MICHAELIS- MENTEN- Gleichung [Roempp, 2008] 9
Abb. 2-7: Einfluss der Temperatur auf die Enzymaktivität [Dressler et al., 1990].. 10
Abb. 2-8: Einfluss des pH- Wertes auf die Enzymaktivität [Dressler et al., 1990].. 10
Abb. 2-9: Einflussgrößen auf den anaeroben Abbauprozess nach [Bekker, 2007] 12
Abb. 2-10: Zusammenhang zwischen Temperatur und Wachstumsrate der acetogenen Bakterien [Santen, 2007] 13
Abb. 2-11: Zusammenhang zwischen Temperatur und Wachstumsrate der methanogenen Bakterien [Santen, 2007] 13
Abb. 2-12: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht NH_3/NH_4 [Santen, 2007] 15
Abb. 2-13: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht H_2S/S [Santen, 2007] 15
Abb. 2-14: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht Fettsäuren [Santen, 2007] 15
Abb. 2-15: Einteilung der Fermentationsverfahren nach [Bischofsberger et al., 2005; Weiland, 2006] 18
Abb. 2-16: Gasproduktion zeitlich versetzter Fermenter [Weiland, 2006] 19
Abb. 2-17: Wachstumskinetik einer Bakterienkultur nach [Kusch, 2007] 19
Abb. 2-18: perkolierte Trockenfermentation nach BEKON [FAL, 2007a] 20

Abb. 3-1: Einteilung der fermentierbaren Substrate nach [Wilfert et al., 2004] 22
Abb. 3-2: Übersicht zum Potentialbegriff 23
Abb. 3-3: Strohaufkommen in Deutschland 1997 – 2006 24
Abb. 3-4: Zusammensetzung von Biomasse 25
Abb. 3-5: Schichten der Zellwand 26
Abb. 3-6: Entwicklung Trockenrückstand, organischer Trockenrückstand und Wassergehalt während des Reifeprozesses nach [Amon, 2006] 27
Abb. 3-7: Veränderung des Gehaltes an Asche, Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten während des Reifeprozesses nach [Amon, 2006] 27
Abb. 3-8: Veränderung des Gehaltes der verschiedenen Kohlenhydrate während des Reifeprozesses nach [Amon, 2006] 28
Abb. 3-9: Detergentienmethode nach VAN SOEST 29
Abb. 3-10: Futtermittelanalyse nach WEENDER 29

Abb. 3-11: Hydrolysephase strukturreicher und strukturarmer Kohlenhydrate nach [Bekker, 2007] ... 32
Abb. 3-12: Abbaubarkeit der verschiedenen Komponenten nach [Bekker, 2007] ... 32
Abb. 3-13: Teilschritte des Celluloseabbaus nach [Isaacshon, 1991; Howard et al., 2003] ... 33
Abb. 3-14: Teilschritte des Hemicelluloseabbaus nach [Howard et al., 2003] ... 34
Abb. 3-15: Aufbau der Lignocellulose [Telschow, 2006] ... 36
Abb. 3-16: Einteilung der Aufschlussverfahren ... 38

Abb. 4-1: schematischer Versuchsaufbau der Vorversuche ... 49
Abb. 4-2: Reaktoren für den Vorversuche ... 49
Abb. 4-3: schematischer Aufbau der Hauptversuche ... 50
Abb. 4-4: Reaktoren für die Hauptversuche ... 51
Abb. 4-5: Perkolationsvorrichtung ... 52
Abb. 4-6: Trommelgasuhr der Firma RITTER ... 55
Abb. 4-7: Gasanalysegerät der Firma AWITE ... 56
Abb. 4-8: Apparaturen für die pH- Wert- Analyse ... 57

Abb. 5-1: Biogasraten VV3 ... 63
Abb. 5-2: spezifische Biogasraten VV3 ... 64
Abb. 5-3: Biogasausbeuten VV3 ... 64
Abb. 5-4: spezifische Biogasausbeuten VV3 ... 65
Abb. 5-5: Methangehalte VV3 ... 65
Abb. 5-6: Methanraten VV3 ... 66
Abb. 5-7: spezifische Methanraten VV3 ... 66
Abb. 5-8: Methansausbeuten VV3 ... 67
Abb. 5-9: spezifische Methanausbeuten VV3 ... 67
Abb. 5-10: Temperaturverlauf HV1-IN ... 69
Abb. 5-11: Temperaturverlauf HV1-IN+S1 ... 69
Abb. 5-12: Temperaturverlauf HV1-IN+S2 ... 69
Abb. 5-13: Verlauf der pH- Werte HV1 ... 70
Abb. 5-14: Biogasraten HV1 ... 70
Abb. 5-15: spezifische Biogasraten HV1 ... 71
Abb. 5-16: Biogasausbeuten HV1 ... 71
Abb. 5-17: spezifische Biogasausbeuten HV1 ... 72
Abb. 5-18: Methangehalte HV1 ... 72
Abb. 5-19: Methanraten HV1 ... 73
Abb. 5-20: spezifische Methanraten HV1 ... 73
Abb. 5-21: Methanausbeuten HV1 ... 74
Abb. 5-22: spezifische Methanausbeuten HV1 ... 74
Abb. 5-23: Temperaturverlauf HV2-IN ... 76
Abb. 5-24: Temperaturverlauf HV2–IN+S1 ... 76
Abb. 5-25: Temperaturverlauf HV2–IN+S2 ... 76
Abb. 5-26: Verlauf der pH- Werte HV2 ... 77

Abb. 5-27: Biogasrate HV2 ... 77
Abb. 5-28: spezifische BiogasratenHV1 ... 78
Abb. 5-29: Biogasausbeuten HV2 ... 79
Abb. 5-30: spezifische Biogasausbeuten HV2 ... 79
Abb. 5-31: Methangehalte HV2 ... 80
Abb. 5-32: Methanraten HV2 ... 81
Abb. 5-33: spezifische Methanrate HV2 ... 81
Abb. 5-34: Methansausbeuten HV2 ... 82
Abb. 5-35: spezifische Methanausbeuten HV2 ... 82
Abb. 5-36: TR- Gehalt Perkolat In- und Output ... 83
Abb. 5-37: TR- Gehalt Stroh In- und Output ... 83
Abb. 5-38: oTR- Gehalt Perkolat In- und Output ... 84
Abb. 5-39: oTR- Gehalt Stroh In- und Ouput ... 84
Abb. 5-40: CSB- Gehalt des Perkolats NV 1 ... 85

Abb. 6-1: spezifische Biogasausbeuten VV3 ... 88
Abb. 6-2: spezifische Biogas- und Methanraten HV1 ... 89
Abb. 6-3: spezifische Biogas- und Methanausbeuten HV1 ... 90
Abb. 6-4: Verlauf der pH- Werte HV1 ... 90
Abb. 6-5: spezifische Biogasausbeuten VV3 und HV1 ... 92
Abb. 6-6: Verlauf der Differenz der spezifischen Biogasausbeuten zwischen VV3 und HV1 ... 92
Abb. 6-7: Vergleich der spezifischen Methanausbeuten VV3 und HV1 ... 94
Abb. 6-8: Verlauf der Differenz der spezifischen Methanausbeuten zwischen VV3 und HV1 ... 94
Abb. 6-9: spezifische Biogasraten HV1 und HV2 ... 96
Abb. 6-10: Erhöhung der Biogasausbeute durch Vorbehandlung mit und ohne Metha*Plus*® [%] ... 97
Abb. 6-11: spezifische Biogassummenkurven VV3 und HV1 ... 98
Abb. 6-12: Verlauf der Differenz der spezifischen Biogassummenkurven zwischen HV1 und HV2 ... 98

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Zusammensetzung des Biogases nach [Kaltschmitt et al., 2001 ; Thomé- Kozmiensky, 1995] 6
Tab. 2-2: Einteilung der Enzyme nach [Telschow, 2006] 10
Tab. 2-3: Biogasertrag von Fetten, Kohlenhydraten und Eiweißen nach [VDI, 2006] 12
Tab. 2-4: hemmende Konzentrationen diverser Spurenstoffe nach [*1Santen, 2007; *2Kaltschmitt et. al, 2001] 17

Tab. 3-1: Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der energetisch nutzbaren Menge 24
Tab. 3-2: Literaturwerte für Stroh 25
Tab. 3-3: Mikroorganismen, die in der Lage sind Cellulose abzubauen [Howard et al., 2003; Roempp, 2008] 34
Tab. 3-4: Mikroorganismen, die in der Lage sind Lignin abzubauen [Haider, 1988] 35
Tab. 3-5: Enzympräparate nach [Telschow, 2006; Bioreact, 2008] 43

Tab. 4-1: Versuchsplan 45
Tab. 4-2: Charakteristik des Strohs 46
Tab. 4-3: Charakteristik des Gärrestes aus München 47
Tab. 4-4: Charakteristik des Gärrestes aus Saalfeld 47
Tab. 4-5: Versuchsplan des Nebenversuches 54

Tab. 5-1: Zusammenfassung der Werte VV3 68
Tab. 5-2: Zusammenfassung der Werte HV1 75
Tab. 5-3: Zusammenfassung der Werte HV2 83

Tab. 6-1: Literaturwerte zu Biogas- und Methanausbeute von Stroh 100
Tab. 6-2: Ergebnisse der durchgeführten Versuche (HV1) 100
Tab. 6-3: Literaturwerte bzgl. des Einsatzes von Metha*Plus*® 101

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a	Jahr
Abb.	Abbildung
AG	Aktiengesellschaft
bar	Bar
BG	Biogas
BHKW	Blockheizkraftwerk
bspw.	beispielsweise
C	Kohlenstoff
$C_nH_{2n}O_n$	Monosaccharide
$C_nH_{2n-1}O_{n-1}$	Dissacharide
$(C_6H_{10}O_5)_n$	Cellulose
ca.	circa
$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid
CH_4	Methan
$CH_3CH_2CH_2COO^-$	Buttersäure
$CH_3CH_2O^-$	Ethanol
CH_3COO^-	Propionsäure
CH_3COOH	Essigsäure
cm	Zentimeter
cm^3	Kubikzentimeter
CO_2	Kohlendioxid
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
Cr	Chrom
d	Tage
d_R	Durchmesser des Reaktors
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
eG	eingetragene Gesellschaft
et al.	und Andere
etc.	et cetera
FM	Frischmasse
g	Gramm
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
$\Delta G^{\#}$	Aktivierungsenergie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
H_2	Wasserstoff

h_R	Höhe des Reaktors
h_S	Höhe des eingefüllten Substrates
ha	Hektar
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
K_M	MICHAELIS- MENTEN- Konstante
$K_2Cr_2O_7$	Kaliumdichromat
kg	Kilogramm
KH	Kohlenhydrate
l	Liter
l_N	Normliter
m	Meter bzw. Masse
M	Mischung
max	maximal
mg	Milligramm
Mg	Megagramm
mabr	Millibar
min	minimal
ml	Milliliter
N_2	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NH_3	Ammoniak
NH_4-N	Ammonium
Ni	Nickel
NiCrNi	Nickel-Chrom-Nickel
NO_3^-	Nitrat
Nr	Nummer
O_2	Sauerstoff
OH^-	Hydroxid- Ion
oTM	organische Trockenmasse
oTR	organsicher Trockenrückstand
p	Druck
P	Phosphor
PA	Polyamid
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
Pb	Blei
ppm	parts per million
s	Sekunde
S	Stroh
SO_4^-	Sulfat-Anion

T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TM	Trockenmasse
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
v	Reaktionsgeschwindigkeit
v_{max}	maximale Reaktionsgeschwindigkeit
V_R	Volumen des Reaktors
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Vol.-%	Volumenprozent
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Ziel des im Jahre 2004 novellierten Erneuerbare- Energien- Gesetzes (EEG) ist, den Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromversorgung in Deutschland bis 2010 auf mindestens 12,50 % und bis 2020 auf 20,00 % zu erhöhen. Bereits 2006 wurden 12,00 % des deutschen Bruttostromverbrauches aus erneuerbaren Energiequelle gewonnen. 15,00 % davon sind im Jahr 2005 mittels der Erzeugung von Biogas aus Biomasse einschließlich des biogenen Anteils des Abfalls gewonnen worden. [FNR, 2007].

Extravergütungen, wie bspw. der NaWaRo- Bonus und der Technologie- Bonus haben in den letzten Jahren für zunehmendes Interesse an der Biogastechnik in der Landwirtschaft gesorgt. Durch diese Extravergütungen wird der Einsatz von Energiepflanzen gefördert, welcher folglich in den letzten Jahren deutlich zugenommen hat. Einhergehend damit ist auch das Interesse an dem Verfahrenskonzept der Trockenfermentation gestiegen, in dem hauptsächlich Feststoffe vergärt werden. Folglich ist die Biogaserzeugung nun auch in den Gebieten möglich, in denen nur unzureichende Mengen an Flüssigmist vorhanden sind. Mit der Novellierung des EEG, welches am 01.01.2009 in Kraft treten wird, ändern sich jedoch die Förderungsbedingungen. Der Fokus wird durch die Einführung eines Gülle- Bonus wieder weg von den nachwachsenden Rohstoffen auf die Gülle und somit auch die Nassfermentation gelenkt. Darüber hinaus entfällt der Technologie- Bonus für die Trockenfermentation. Folglich müssen die Betreiber von Trockenfermentationsanlagen deren Betrieb zunehmend wirtschaftlich, ohne die zusätzlichen Extravergütungen, betreiben.

Die Energiegewinnung aus Energiepflanzen, bspw. durch die Erzeugung von Biogas, steht jedoch zunehmend in der Kritik. Einerseits ist dies im zunehmenden Anbau von Monokulturen und der damit einhergehenden Schädigung des Grundwassers infolge des erhöhten Einsatzes von Düngemitteln begründet. Andererseits bewirkt der zunehmende Flächenverbrauch für die Energiepflanzen, eine Verknappung der Anbaufläche für die Lebensmittelproduktion. Resultierend daraus können Engpässe bei der Lebensmittelversorgung entstehen, mit der Folge der Verteuerung der Lebensmittel. Dies zeigt, dass die Energieerzeugung nicht nur ökologische, sondern auch gesellschaftspolitische Probleme mit sich bringt. Daraus folgend sollte der Einsatz der Vergärungstechnologie zum Einsatz der Energiegewinnung aus Abfällen als Verwertungsmaßnahme gefördert und ausgebaut werden. Basierend auf dieser Diskussion knüpft die Zielstellung der vorliegenden Arbeit an.

1.2 Zielstellung

In Hinblick auf die Diskussion über die Konkurrenz der Anbaufläche zwischen Energiepflanzen und Pflanzen zur Lebensmittelproduktion wurde sich an dieser Stelle für das Stroh als Substrat entschieden. Der wesentliche Vorteil von Stroh ist, dass es als Abprodukt in der Lebensmittelproduktion entsteht und somit nicht zur Verknappung der Anbauflächen von Lebensmitteln beiträgt. 70 bis 90 % des Strohs werden bereits anderweitig eingesetzt, bspw. als Futtermittel oder Bodenverbesserer auf dem Feld. Der Einsatz von Stroh in der Trockenfermentation birgt jedoch noch einigen Optimierungsbedarf, hinsichtlich der Verweilzeit und der Biogasausbeute pro organischer Masse.

Aufgrund dessen wird im Rahmen dieser Arbeit das Verhalten von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation durch Laborversuche ermittelt. Darüber hinaus wird in Hinblick auf die Optimierung der Biogasausbeute bzw. der Verweilzeit des Strohs, der Einsatz von Enzymen in der perkolierten Trockenfermentation erprobt. Die Ergebnisse werden neben den Auswirkungen von alternativen Aufschlussmethoden auf den Abbauprozess des Strohs ebenso mit dem Einsatz von Enzymen auf den Abbau anderer organischer Substrate verglichen.

2 Stand des Wissens – anaerober Abbau

Das Fundament, für die Bearbeitung der Zielstellung und somit für die Durchführung der Fermentationsversuche, bilden die im Folgenden dargestellten Grundlagen bezüglich des anaeroben Abbaus.

2.1 Grundlagen des Stoffwechsels

Eine wesentliche Eigenschaft lebender Zellen ist der Stoffwechsel (Metabolismus), der neben dem Stoffaustausch zwischen der Zelle und deren Umgebung auch den Stoffumsatz innerhalb der Zelle beinhaltet. Im Stoffwechsel werden unter Energiegewinn chemisch komplexe Verbindungen in deren Monomere zerlegt (Katabolismus), die erneut für den Aufbau von Zellsubstanz benötigt werden (Anabolismus). [Chmiel, 2006; Ottow et al., 1997; Voß, 2006]

Entsprechend des Sauerstoffangebotes kann der Abbau der chemisch komplexen Verbindungen auf die in Abb. 2-1 dargestellten Wegen erfolgen.

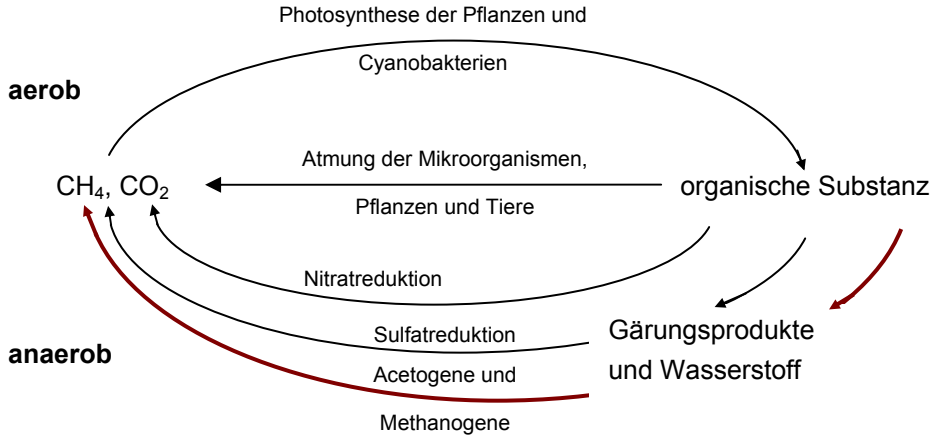

Abb. 2-1: Auf- und Abbauwege der organischen Substanz nach [Fritsche, 1998]

Der Hauptteil der organischen Substanz wird unter Anwesenheit von Sauerstoff (aerob) durch die Atmung der Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere zu Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) abgebaut. Hierbei werden alle Phasen des Abbaus von einer Mikroorganismengruppe ausgeführt, wobei der Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor fungiert. In Feuchtbiotopen, Gewässer- und Meeressedimenten sowie dem Pansen der Wiederkäuer steht für die Atmungsaktivitäten der Mikroorganismen nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung. In diesem anaeroben Milieu wird die organische Substanz in mehreren Phasen von verschiedenen Mikroorganismengruppen zu Kohlendioxid (CO_2) und Methan (CH_4) abgebaut. Als Wasserstoffakzeptor fungieren hierbei mehrere Spaltprodukte, bspw. SO_4^{2-}, NO_3^- und CO_2. Aus dem geringen Po-

tentialunterschied zwischen Wasserstoff und den Wasserstoffakzeptoren, resultiert ein geringer Energiegewinn beim anaeroben Abbau im Gegensatz zu dem Aeroben. [Fritsche, 1998; Santen, 2007]

In Anlehnung an die Zielstellung dieser Arbeit, soll im Nachstehenden auf den in Abb. 2-1 rot hervorgehobenen Weg des anaeroben Abbaus detaillierter eingegangen werden.

2.2 Vier Stufen des anaeroben Abbaus

Beim anaeroben Abbau werden die zum Teil hochmolekularen organischen Substrate, in den in Abb. 2-2 dargestellten aufeinander aufbauenden Phasen, zu Methan und Kohlendioxid abgebaut.

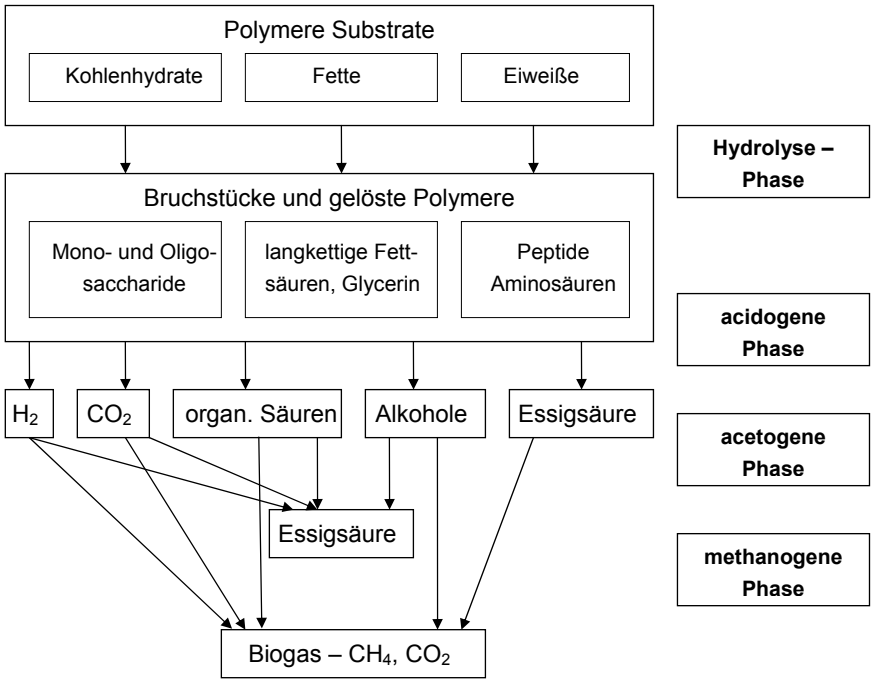

Abb. 2-2: die vier Phasen des anaeroben Abbaus nach [Aid, 2003; Santen, 2007]

Hydrolyse

Zunächst spalten die hydrolytischen Mikroorganismen die Fette, Kohlenhydrate und Eiweiße mittels extrazellulären Enzymen in deren Monomere. Diese werden anschließend mittels des enzymatischen Transportes unter Energieaufwand in das Zellinnere aufgenommen.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Hydrolyse hat die Substratzusammensetzung. Nicht nur die drei Hauptkomponenten Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße unterscheiden sich deutlich in deren Hydrolysierbarkeit, sondern insbesondere die verschieden aufgebauten Kohlenhydrate, auf deren Verhalten an dieser Stelle auf das Kapitel 3.3

verwiesen werden soll. Generell kann vorgegriffen werden, dass strukturarme Kohlenhydrate (Mono- und Disaccharide) einfacher zu hydrolisieren sind als strukturreiche Kohlenhydrate (Polysaccharide), da deren chemisch komplexen Verbindungen zunächst aufgebrochen werden müssen. Folglich kann bei strukturreichen Kohlenhydraten die Hydrolyse die geschwindigkeits-limitierende Phase sein und somit der Schlüssel für eine nachhaltige Produktivitätssteigerung. Prinzipiell sind Geschwindigkeit und Umfang der Hydrolyse von der Substratkonzentration, der Konzentration der hydrolase-bildenden Mikroorganismen, der Durchmischung des Fermenters sowie der Verfügbarkeit des Substrates abhängig. [Bischofsberger et al., 2005; Gerhardt et al.; Habeck- Tropfke, et al. 1992; Ochs, 2004; Santen, 2007; Voß, 2006]

acidogene Phase

Die niedermolekularen Zwischenprodukte werden in der acidogenen Phase von derselben Mikroorganismengruppe zu niederen wasserdampfflüchtigen, organischen Säuren (Essig-, Propion- und Buttersäure), Alkohol (Ethanol) und geringen Mengen an Wasserstoff und Kohlendioxid abgebaut. Welche der genannten organischen Säuren als Zwischenprodukt entsteht, wird entscheidend vom pH- Wert beeinflusst.

Wohingegen ein niedriger Wasserstoffpartialdruck und neutraler pH- Wert zur Bildung kurzkettiger Essigsäure führen, bewirken ein schwach saurer pH- Wert und ein erhöhter Wasserstoffpartialdruck die vermehrte Bildung längerkettiger Propion- und Buttersäure. Letzteres tritt dann auf, wenn viel leicht hydrolisierbares Substrat in den Fermenter gelangt. Die verschiedenen organischen Säuren können in den nachfolgenden Phasen unterschiedlich gut weiterverarbeitet werden.

Die acidogenen Mikroorganismen benötigen für deren Stoffwechselaktivitäten neben Kohlenstoff auch Sauerstoff. Durch die Verwertung des gelösten Sauerstoffes schaffen sie die für die methanogenen Mikroorganismen benötigten anaeroben Bedingungen. [Bischofsberger et al. 2005; Meisgeier, 2007; Santen, 2007; Thomé- Kozmiensky, 1995; Voß, 2006]

acetogene Phase

Einige Produkte der acidogenen Phase, darunter Kohlendioxid, Wasserstoff und Essigsäure, können direkt in der methanogenen Phase weiter zu Methan und Kohlendioxid abgebaut werden. Dem gegenüber müssen die längerkettigen Butter- und Propionsäure, sowie das Ethanol in dieser Phase zu den Zwischenprodukten Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt werden. Der geschwindigkeits- limitierende Schritt stellt in der acteogenen Phase der Abbau der Propionsäure dar, welche erst dann angegriffen wird, wenn alle anderen Zwischenprodukte aufgebraucht sind. Der Abbau der einzelnen Zwischenprodukte kann nach [Voß, 2006] folgendermaßen zusammengefasst werden. [FNR, 2006; Kämpfer, 2001; Ochs, 2004; Santen, 2007; Thomé- Kozmiensky, 1995]

Ethanol: $2CH_3CH_2O^- + 2H_2O \leftrightarrow 2CH_3COO^- + 2H^+ + 3H_2$

Buttersäure: $CH_3CH_2CH_2COO^- + 2H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$

Propionsäure: $CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2$

Nicht nur der Abbau der Propionsäure, sondern alle Abbauprozesse der acetogenen Phase bedürfen eines geringen Wasserstoffpartialdruckes. Ein geringer Wasserstoffpartialdruck wird durch das Zusammenwirken der methanogenen Phase erreicht, da hier der molekulare Wasserstoff für den Abbauprozess verzehrt wird.

methanogene Phase

In der abschließenden methanogenen Phase werden über zwei verschiedene Wege die Zwischenprodukte der vorherigen Phasen zu Methan umgewandelt. 30 % des Methans entstehen aus der Reduktion von Wasserstoff und Kohlendioxid und 70 % aus dem Abbau des Acetas.

Essigsäure: $CH_3COOH + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$

Kohlendioxid und Wasserstoff: $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Anhand dieser zwei Gleichungen und der in Tab. 2-1 aufgezeigten Zusammensetzung des Biogases ist zu erkennen, dass ein Rest Kohlendioxid im Gasgemisch verbleibt. Dies ist auf einen unzureichenden Anteil von Wasserstoff im Substrat zurückzuführen, wodurch die methanogenen Mikroorganismen nicht das gesamte Kohlendioxid zu Methan abbauen können. Ferner ist zu erkennen, dass neben dem Kohlendioxid und Methan auch noch andere Spurengase im Biogas vorhanden sein können. [Christ, 1999; Santen, 2007; Thomé- Kozmiensky, 1995]

Tab. 2-1: Zusammensetzung des Biogases nach [Kaltschmitt et al., 2001 ;Thomé- Kozmiensky, 1995]

Komponente	Konzentration [Vol.-%]
Methan CH_4	50 – 75
Kohlendioxid CO_2	25 – 45
Wasserstoff H_2	< 1
Sauerstoff O_2	< 2
Stickstoff N_2	< 2
Ammoniak NH_3	< 1
Schwefelwasserstoff H_2S	20 – 20.000 *

* Angabe in ppm

Die methanogenen Mikroorganismen weisen unter den am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismengruppen die längste Reproduktionsrate auf. Folglich wird diese Phase häufig als geschwindigkeits-limitierender Schritt angesehen. Die trifft für Substrate mit einem überwiegenden Anteil an strukturarmen Kohlenhydraten zu.

2.3 Enzyme

Wirkungsweise

Bei allen ablaufenden Reaktionen stoßen sich zunächst die Elektronen beider Reaktionspartner ab. Für die Überwindung dieser anfänglichen Abstoßung ist ein bestimmter Energiebetrag, die Aktivierungsenergie notwendig. Enzyme sind in der Lage die erforderliche Aktivierungsenergie herabzusetzen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2-3 dargestellt. [Dressler et al., 1990; Roempp, 2008]

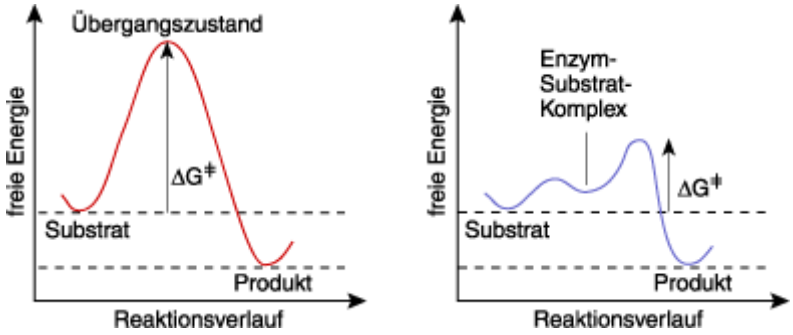

Abb. 2-3: Wirkungsweise der Enzyme durch herabsetzen der Aktivierungsenergie $\Delta G^{\#}$ [Roempp, 2008]

Hierbei verändern Enzyme nicht das Reaktionsgleichgewicht, sondern sie ermöglichen eine beschleunigte Einstellung dessen. Ohne die Anwesenheit von Enzymen würden eine Vielzahl an biochemischen Reaktionen nicht oder nur sehr langsam ablaufen. Folglich spielen Enzyme bei Stoffwechselvorgängen aller lebenden Organismen und somit auch beim anaeroben Abbau der organischen Substanz eine zentrale Rolle.

Bei Enzymen handelt es sich um komplexe Proteine, deren Struktur sehr komplex und präzise festgelegt ist. Die Abfolge der aneinander zu Polypeptidketten gereihten Aminosäuren ist festgelegt und wird als Primärstruktur bezeichnet. Die Sekundärstruktur eines Enzyms entsteht einerseits aus Wechselwirkungen zwischen Aminosäure-Seitenketten und andererseits aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den C-O- und NH-Gruppen der Polypeptidketten, welche α-Helixces und ß-Faltblättchen ausbilden. Aus dieser Sekundärstruktur entsteht infolge Faltungsprozess die Teritiärstruktur. Die hierfür benötigten Informationen für die Steuerung sind in den linearen Aminosäuresequenzen enthalten. Jedes Enzym weist definierte Vorsprünge, Rippen und Hohlräume auf, welche als Bindungsstelle (aktives Zentrum) für das Substrat dient. Somit ist das aktive Zentrum für die katalytische Wirkung eines Enzyms verantwortlich.

Zu Beginn der enzymatischen Reaktion bilden Enzym und Substrat einen Komplex, der dann zu einer Reaktion führt, wenn die beiden beteiligten Moleküle mehr als zur Reaktion benötigte minimale Energie aufweisen. Als Ergebnis der Reaktion dissozi-

iert der Komplex in Produkt und Enzym, wobei das Enzym dessen ursprüngliche Form beibehält.

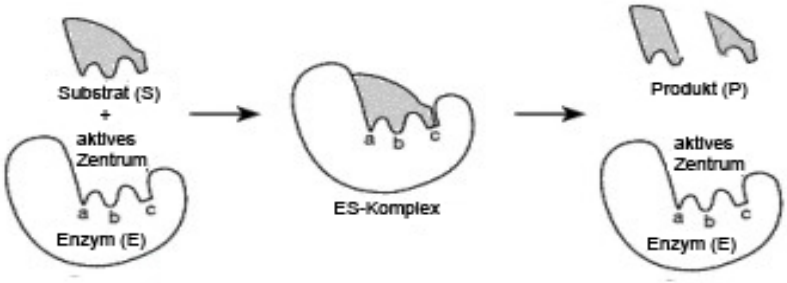

Abb. 2-4: Schlüssel- Schloss- Theorie nach [Roempp, 2008]

Die in Abb. 2-4 dargestellte Schlüssel- Schloss- Theorie nach FISCHER besagt, dass die spezielle Struktur des aktiven Zentrums (Schloss) nur mit einem dazu passendem Substrat (Schlüssel) den Komplex bilden kann. [Dressler, 1990; Präve et al., 1994; Telschow 2006]

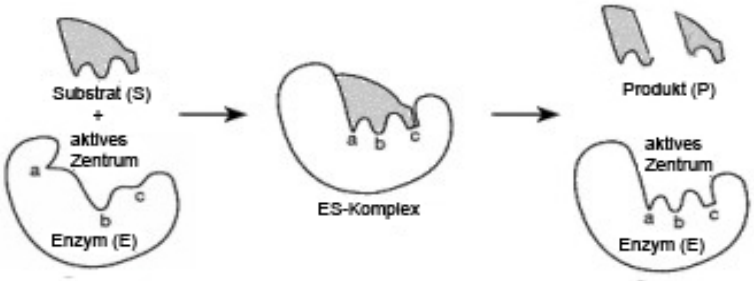

Abb. 2-5: Induced- Fit Theorie nach KOSHLAND nach [Roempp, 2008]

In Abb. 2-5 ist die Theorie nach KOSHLAND, die so genannte Induced- Fit- Theorie dargestellt. Nach dieser Theorie kann das aktive Zentrum des Enzyms dessen Form geringfügig der des Substrates anpassen. Allerdings können auch schon kleine Strukturunterschiede dazu führen, dass das Substrat von dem Enzym als solches nicht mehr erkannt wird. Enzyme sind jedoch nicht nur substratspezifisch, sondern auch wirkungsspezifisch, da sie in der Regel nur einen bestimmten Reaktionstypen katalysieren. [Nabors, 2007; Präve et al., 1994; Telschow, 2006]

Neben dem aktiven Zentrum des Enzyms können Cofaktoren die biochemischen Reaktionen unterstützen, indem sie Energie bereitstellen. Cofaktoren können entweder anorganische Mineralionen (Magnesium, Calcium), oder organische Verbindungen (Vitamine) sein. Organische Verbindungen, die keine Proteine sind, werden auch als Coenzyme bezeichnet, die keine feste Verbindung mit dem Enzym eingehen. [Nabors, 2007; Telschow, 2006]

Grundlage für die kinetische Beschreibung einer enzymatischen Reaktion ist die Theorie von MICHAELIS und MENTEN, die später von BRIGGS und HALDANE erweitert wurde. Entsprechend dieser Theorie wird die Reaktionsgeschwindigkeit von

der Substratzusammensetzung bestimmt. Die graphische Darstellung ist in Abb. 2-6 dargestellt und zeigt eine hyperbolische Funktion.

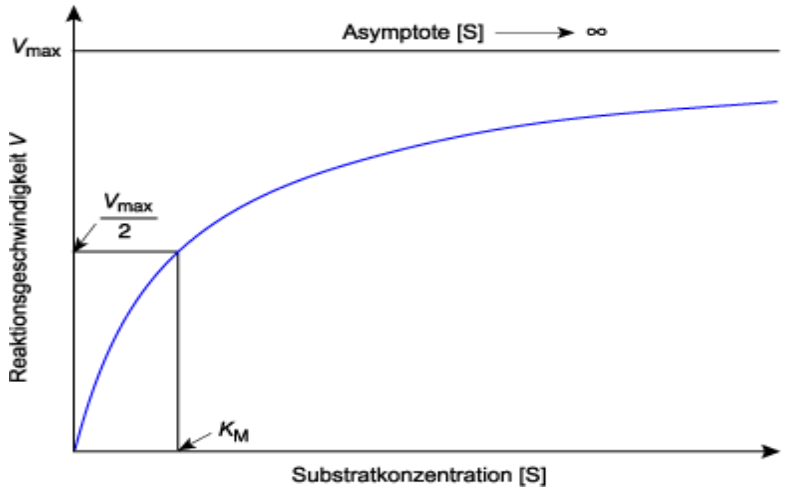

Abb. 2-6: graphische Darstellung der MICHAELIS- MENTEN- Gleichung [Roempp, 2008]

Aus Abb. 2-6 ist zu erkennen, dass sich bei einer niedrigen Substratkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dazu verhält. Bei zunehmender Substratkonzentration nähert sich die Funktion asymptotisch dem Sättigungswert, der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, an. Unter Sättigung ist in diesem Zusammenhang die Belegung aller aktiven Zentren der Enzyme zu verstehen. Aus der Abbildung kann folgende Beziehung

$$v = v_{max} * \frac{S}{(S + K_m)} \qquad \textit{(Gleichung 2-1)}$$

mit den Parametern

v	-	Reaktionsgeschwindigkeit [m/s]
v_{max}	-	maximale Reaktionsgeschwindigkeit [m/s]
S	-	Substratkonzentration [g/l]
K_m	-	MICHAELIS- MENTEN- Konstante [-]

abgeleitet werden.

Die MICHAELIS- MENTEN- Konstante gibt an, wie viel Substrat bei der halben maximalen Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt werden kann. Hierbei gilt, je geringer der K_m- Wert, desto höher ist die Enzymaktivität des eingesetzten Substrates.

Die Enzymaktivität ist von den vorherrschenden Rahmenbedingungen Temperatur und pH- Wert abhängig. Mit steigender Temperatur nimmt die Aktivität der Enzyme zu. Dies liegt darin begründet, dass mit einer zunehmenden Temperatur mehr Energie in das System eingebracht wird. Dies bewirkt wiederum eine erhöhte Energie und Bewegung der Moleküle, wodurch mehr Moleküle pro Zeiteinheit umgewandelt werden können. Dies gilt allerdings nur bis zu einer bestimmten Temperatur. Nach Überschreiten dieser nimmt die Aktivität analog Abb. 2-7 wieder stark ab, da dies zur De-

naturierung führt. Ursache hierfür sind schwache Bindungen in der Tertiärstruktur des Enzyms, welche durch den erhöhten Energieeintrag gestört werden können. Folge dessen ist die Inaktivierung des Enzyms.

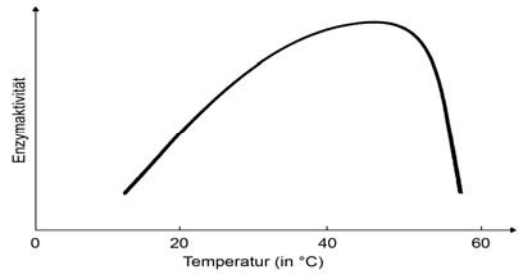

Abb. 2-7: Einfluss der Temperatur auf die Enzymaktivität [Dressler et al., 1990]

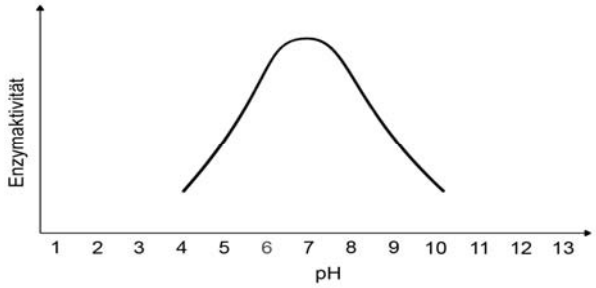

Abb. 2-8: Einfluss des pH- Wertes auf die Enzymaktivität [Dressler et al., 1990]

Auch gegenüber dem pH- Wert weisen Enzyme den in Abb. 2-8 dargestellten Toleranzbereich auf, dessen Optimum im neutralen Bereich liegt. Das pH- Optimum eines Enzyms ist von Zusammensetzung des Substrates, Temperatur und pH- Stabilität des Enzyms abhängig. [Dressler et al., 1990; Präve et al., 1994]

industrieller Einsatz

Nach einschlägiger Literatur sind bereits einige tausend Enzyme bekannt. Diese werden, entsprechend der zu katalysierenden Reaktion, in die in Tab. 2-2 aufgelisteten sechs Hauptgruppen klassifiziert.

Tab. 2-2: Einteilung der Enzyme nach [Telschow, 2006]

Hauptkategorie	Wirkungsweise
Oxidoreduktasen	Übertragung von Elektronen oder Wasserstoff
Transferasen	Übertragung von Molekülgruppen
Hydrolasen	Katalyse von Bindungsspaltungen unter Anlagerung von Wasser
Lyasen	Katalyse von Gruppenübertragung unter Ausbildung von C-C- Doppelbindungen oder Addition an Doppelbindungen
Isomerasen	Katalyse von intramolekularen Umlagerungen
Ligasen	Katalyse der Verknüpfungen von zwei Substratmolekülen unter gleichzeitiger Spaltung von Adenosintriphosphat

Für eine weitere Klassifizierung der Enzyme erfolgt die Einteilung in Kategorien, die den Substrattyp und die Erforderlichkeit von Coenzymen beschreiben. Innerhalb der Kategorien wird den Enzymen eine spezielle Nummer zugeteilt, die die spezielle katalysierte Reaktion angibt. Mit Hilfe dieser Systematik kann die große Anzahl der mittlerweile bekannten Enzyme, es sind Angaben von 2.500 bis 40.000 verschiedenen Enzymen zu finden, eindeutig geordnet werden. [Telschow, 2006]

Von dieser großen Anzahl an bekannten Enzymen werden verhältnismäßig wenige für industrielle Zwecke genutzt. Als Quelle für die Gewinnung industrieller Enzyme dienen mittlerweile hauptsächlich gentechnisch optimierte Produktionsstämme (Bakterien, Schimmelpilze und Hefen). Die Gewinnung aus pflanzlichen und tierischen Quellen tritt immer weiter in den Hintergrund, da die Verwendung natürlicher Enzymquellen mit einigen Problemen, wie bspw. ethische Vorbehalte, Krankheitserreger, chemische Verunreinigungen, behaftet ist. Enzyme tierischer Herkunft werden nur aus bestimmten Organen (Bauchspeicheldrüse, Leber oder Niere) und pflanzlicher Herkunft aus Presssäften oder Früchten gewonnen. Infolge der Weiterentwicklung der Gentechnik werden für den Großteil der industriellen Enzymproduktion Mikroorganismen verwendet. Diese haben die Vorteile von relativ kurzen Generationszeiten, geringem Aufwand bei der Kultivierung und der Produktion einer großen Vielzahl an potentiell nutzbaren Enzymen. Die in einem Fermenter kultivierten Mikroorganismen reichern das zu synthetisierende Enzym entweder in der Zelle an (intrazelluläre Enzyme), oder geben es an die Kulturflüssigkeit ab (extrazelluläre Enzyme). Für die industrielle Nutzung werden extrazelluläre Enzyme bevorzugt, da für die Isolierung des Enzyms kein aufwendiger Zellaufschluss notwendig ist. Im Anschluss an die Kultivierung werden die Kulturmedien, entsprechend des benötigten Reinheitsgrades, gereinigt und aufbereitet. [Roempp, 2008 Präve et al., 1994; Telschow, 2006]

Industriell erzeugte Enzyme werden im Wesentlichen in der Lebensmittelindustrie, aber auch in der Futtermittelindustrie sowie der chemisch pharmazeutischen Industrie, Textil- und Papierindustrie, für die Herstellung von Kosmetik und Waschmittel, Umwelttechnik und der lebensmitteltechnischen, klinischen und biochemischen Analytik eingesetzt. Hierbei finden vorallem extrazelluläre, hydrolytische Enzyme, die natürlich vorkommende Polymere abbauen, Anwendung. Hierzu zählen unter anderem Cellulasen und Xylanasen (=Hemicellulasen) [Präve et al., 1994]

2.4 Einflussparameter

Der Erfolg des aufgezeigten komplexen anaeroben Abbauprozesses ist von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Für eine erfolgreiche Prozessführung ist die Kenntnis der beeinflussenden Parameter unabdingbar. In der nachstehenden Abb. 2-9 sind die wichtigsten Parameter zusammengefasst.

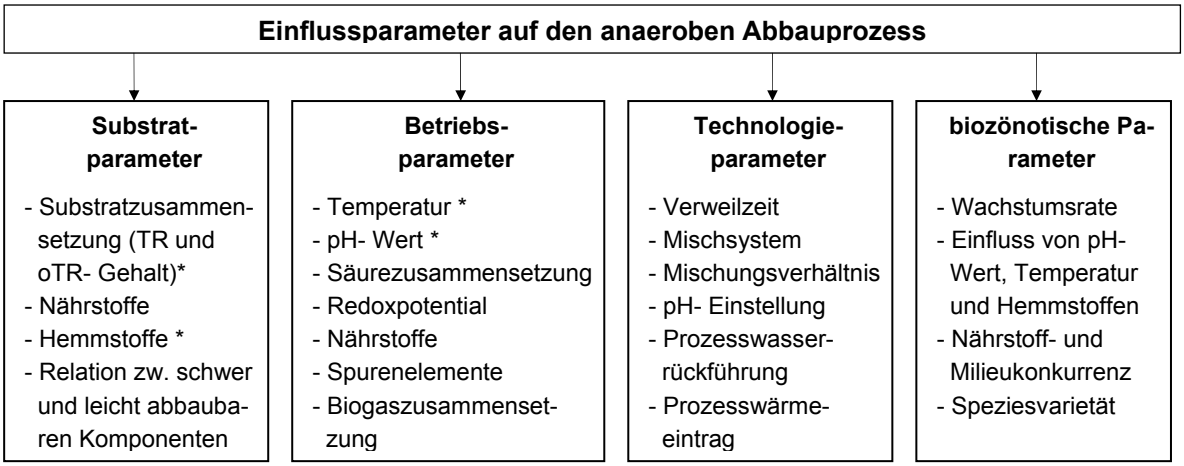

Abb. 2-9: Einflussgrößen auf den anaeroben Abbauprozess nach [Bekker, 2007]

Im Folgenden werden die mit * gekennzeichneten Einflussparameter näher erläutert.

Substratzusammensetzung

Die Zusammensetzung des eingesetzten Substrates hat einen bedeutenden Einfluss auf den anaeroben Abbau. Die am Abbau beteiligten Mikroorganismen benötigen für die Aufrechterhaltung der Lebensfunktionen und dem Aufbau neuer Zellsubstanz geeignete Substrate, aus denen sie die erforderliche Energie synthetisieren können. Hierzu gehören neben den lebensnotwendigen Nährstoffen (Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor) auch diverse Spurenelemente (Eisen, Nickel etc). Im Hinblick auf die verschiedenen Kohlenhydrate soll an dieser Stelle auf das Kapitel 3.3 verwiesen werden. Hierbei ist anzumerken, dass die Nährstoffe in einer Form vorliegen, in der sie von den Mikroorganismen aufgenommen und weiterverarbeitet werden können. Dies gilt auch für eine Vielzahl an Spurenelementen, welche nur in undissoziierter Form von den Mikroorganismen aufgenommen werden können.

Die Substratzusammensetzung hat folglich einen entscheidenden Einfluss auf die Quantität und Qualität des Biogases. Dies zeigt Tab. 2-3, in der die prinzipiell zu erwartenden Biogas- und Methanerträge der drei Komponenten Fette, Kohlenhydrate und Eiweiße zusammengefasst sind.

Tab. 2-3: Biogasertrag von Fetten, Kohlenhydraten und Eiweißen nach [VDI, 2006]

	Theoretische Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	Theoretische Biogaszusammensetzung [Vol.-%]	
		Methan CH_4	Kohlendioxid CO_2
Fette	1390	72	28
Kohlenhydrate	750	50	50
Proteine	800	60	40

Neben den erwähnten Nährstoffen und Spurenelementen ist ein Wassergehalt von mindestens 15 % für den anaeroben Abbau unabdingbar. Einerseits können die Mik-

roorganismen die Nährstoffe und Spurenelemente nur aus wässrigen Lösungen aufnehmen. Andererseits kann ein zu geringer Wassergehalt auch den Abtransport der Versäuerungsprodukte hemmen. Infolge dessen können sich innerhalb des Fermenters verschiedene Milieubedingungen entwickeln. [Bekker, 2007; Bischofsberger et al., 2005; FNR, 2006; Kusch, 2007; Santen, 2007]

Temperatur

Aus den Gesetzen der Thermodynamik lässt sich ableiten, dass mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen exponentiell zunimmt. Die Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen bestehen aus einer Vielzahl chemischer und biologischer Reaktionen. Daher lässt sich vermuten, dass die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen mit zunehmender Prozesstemperatur ebenso steigt. Dies trifft nur bedingt zu, da die Aktivität, der verschiedenen Mikroorganismengruppen, ein entsprechendes Temperaturoptimum bedarf. Liegen die Prozesstemperaturen unter- sowie oberhalb der entsprechenden Temperaturoptima, so kann dies zur reversiblen und irreversiblen Schädigung und somit zur Verringerung der Aktivität der jeweiligen Mikroorganismen führen. Vorallem das Überschreiten des Temperaturoptimums der entsprechenden Mikroorganismen kann zur Schädigung der Eiweißstrukturen und somit zur Inaktivierung der Enzyme führen.

Grundlegend können die an Abbauprozessen beteiligten Bakterien, entsprechend deren Temperaturoptima, in folgende drei Gruppen eingeteilt werden

- psychrophile Bakterien (> 25 °C),
- mesophile Bakterien (32 – 42 °C) und
- themophile Bakterien (50 – 57 °C).

Beim anaeroben Abbau organischer Substrate kommen nur die mesophilen und thermophilen Bakterien in Frage. Dies liegt daran, dass die Abbauleistung und Gasproduktion der Bakterien im psychrophilen Bereich gegenüber den anderen beiden Gruppen stark vermindert ist.

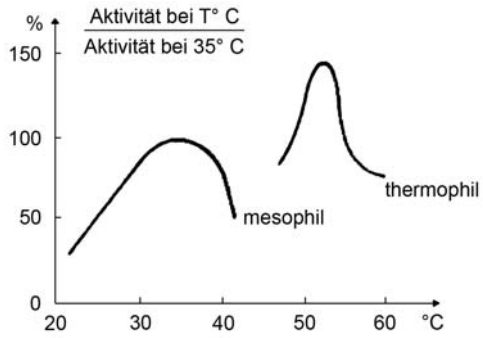

Abb. 2-10: Zusammenhang zwischen Temperatur und Wachstumsrate der acetogenen Bakterien [Santen, 2007]

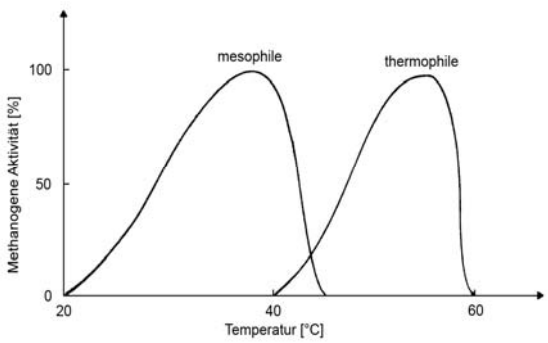

Abb. 2-11: Zusammenhang zwischen Temperatur und Wachstumsrate der methanogenen Bakterien [Santen, 2007]

Anhand Abb. 2-10 und Abb. 2-11 ist zu erkennen, dass die mesophilen Bakterien ein breiteres Temperaturoptimum aufweisen als die thermophilen Bakterien. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Vielfalt der mesophilen Methanbakterien größer ist als die der Thermophilen. Folglich reagiert die im mesophilen Bereich entstehende Population unempfindlicher auf Temperaturschwankungen und führt somit zu einer höheren Prozessstabilität. Im Gegensatz dazu ist in Abb. 2-10 zu erkennen, dass die thermophilen Bakterien, aufgrund der höheren Temperatur, eine höhere Aktivität in der hydrolytischen und acetogenen Phase besitzen und folglich eine höhere Gasausbeute aufweisen. Hierbei ist jedoch nicht außer Acht zu lassen, dass mit steigender Temperatur der Kohlendioxidanteil des Biogases zunimmt und der Methangehalt abnimmt. Ein Vorteil des anaeroben Abbaus im thermophilen Bereich ist die Abtötung gesundheitsschädlicher Keime. Nachteilig ist jedoch die erhöhte Energiezufuhr zum erreichen der erwünschten Prozesstemperatur bei der thermophilen Prozessführung, welche sich negativ auf die Gesamtenergiebilanz auswirkt. [Bischofsberger et al., 2005; FNR, 2006; Kusch, 2007; Santen, 2007; Thomé- Kozmiensky, 1995; Voß, 2006]

pH- Wert

Der pH- Wert ist als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration definiert. Er dient zur Angabe der Wasserstoff (H^+)- oder Hydroxid (OH^-)-ionenkonzentration in wässriger Lösung. Somit kann anhand des pH- Wertes eine Aussage über das vorherrschende Milieu (basisch, sauer oder neutral) getroffen werden.

Analog zur Temperatur ist der anaerobe Abbau organischer Substanz wesentlich vom pH- Wert abhängig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich der pH- Wert auf die mikrobielle Aktivität der Mikroorganismen auswirkt, indem die Enzymaktivität sowie die Ladung der Substrate und Produkte beeinflusst werden. Des Weiteren bestimmt der pH- Wert das Dissoziationsgleichgewicht der gelösten Gaskomponenten Kohlendioxid, Ammoniak (Abb. 2-12), Schwefelwasserstoff (Abb. 2-13) und der organischen Säuren (Abb. 2-14).

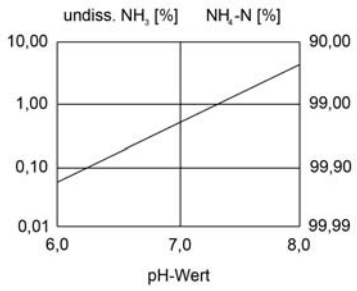

Abb. 2-12: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht NH_3/NH_4 [Santen, 2007]

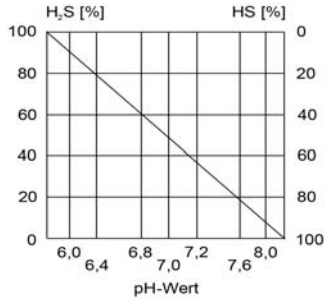

Abb. 2-13: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht H_2S/S [Santen, 2007]

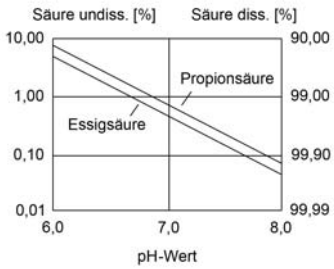

Abb. 2-14: Zusammenhang zwischen pH- Wert und Dissoziationsgleichgewicht Fettsäuren [Santen, 2007]

Die Mikroorganismen können die jeweiligen Substanzen nur in undissoziierter Form aufnehmen. Aus Abb. 2-13 geht hervor, dass bei einem abnehmenden pH- Wert zunehmend Schwefelwasserstoff (H_2S) und organische Säuren undissoziiert vorliegen und sich somit hemmend auf den Prozess auswirken können. Im Gegensatz dazu ist bis zu einem pH- Wert von 7,0 mit einer Hemmung, infolge des zunehmenden undissoziierten Ammoniaks, zu rechnen. Ferner ist die Art der in der acetogenen Phase gebildeten organischen Säure vom pH- Wert abhängig. Je niedriger der pH- Wert, desto weniger kurzkettige organischen Säuren (Essigsäure) und umso mehr langkettige Fettsäuren, wie Butter- und Propionsäure, werden gebildet. Der unterschiedliche Aufbau der benannten organischen Säuren wirkt sich auf deren weiteres Abbauverhalten aus, da die längerkettigen Butter- und Propionsäure zunächst in die kurzkettige Essigsäure abgebaut werden müssen.

Die an den verschiedenen Phasen des anaeroben Abbaus beteiligten Mikroorganismen bevorzugen unterschiedliche pH- Werte. Die pH- Optima liegen für die hydrolisierenden und acidogenen Mikroorganismen bei 4,50 – 6,30 und für die acetogenen und methanogenen Bakterien bei 6,80 – 7,20.

Die Stoffwechselaktivität der hydrolysierenden und acetogenen Mikroorganismen wird infolge erhöhter pH- Werte nur geringfügig gehemmt. Im Gegensatz dazu sind die methanogenen Mikroorganismen wesentlich anfälliger gegenüber pH- Werten außerhalb des angegebenen Bereiches. [Bischofsberger et al., 2005; FNR, 2006; Kusch, 2007; Santen, 2007]

Hemmstoffe

Prinzipiell wird unter einer Hemmung die reversible Veränderung der kinetischen Parameter der beteiligten Bakterien verstanden. Im Gegensatz zur Hemmung, bei der nach Unterschreitung der Hemmschwelle die maximale Wachstumsgeschwindigkeit wieder erreicht werden kann, bewirkt die toxische Wirkung eine (irreversible) Abtötung der Mikroorganismen. Dies kann auch nach Beendigung der toxischen Umgebung durch den Zuwachs neuer Mikroorganismen nicht ausgeglichen werden.

Neben dem bereits erwähnten hemmenden Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes, sofern sie außerhalb deren Toleranzbereiche liegen, können sich nahezu alle Substanzen, in Abhängigkeit von deren Konzentration, hemmend auf den anaeroben Abbau auswirken. Generell ist zwischen Hemmstoffen, die mit dem Substrat in den Fermenter gelangen und solchen, die als Zwischenprodukt bei dem schrittweise ablaufenden Abbau entstehen, zu unterscheiden.

Als Vertreter der ersten Gruppe können vor allem Substanzen, wie Sauerstoff, Antibiotika, Desinfektions- bzw. Lösungsmittel, Herbizide, Salze und Schwermetalle genannt werden. Ferner können alle Substanzen, auch die für den anaeroben Abbau essentiellen Nährstoffe und Spurenelemente, ab einer bestimmten Konzentration auf den Prozess eine hemmende Wirkung haben. Ebenso ist zu beachten, dass einige der genannten Substanzen nur in Wechselwirkung mit anderen Substanzen eine hemmende Wirkung aufweisen.

Zu den Hemmstoffen, die als Zwischenprodukt des anaeroben Abbaus entstehen, zählt unter anderem Ammoniak (NH_3), dessen hemmende Wirkung sich schon bei geringen Konzentrationen entfaltet. Ein weiteres Zwischenprodukt des anaeroben Abbaus mit hemmender Wirkung ist der Schwefelwasserstoff (H_2S). Schwefel, sowie einige Schwermetalle, sind ebenso essentielle Spurenelemente für die methanogenen Mikroorganismen. Für diese Substanzen ist es schwierig eine Konzentrationsgrenze festzulegen, da die hemmende Wirkung stark von den Milieubedingungen (pH- Wert, Temperatur, Anwesenheit anderer Substrate, Fermenterbauweise) beeinflusst wird und dementsprechend stark differieren kann. Daher sind die in Tab. 2-4 angegebenen hemmenden Konzentrationen verschiedener Spurenelemente nur als Richtwerte anzusehen.

Eine weitere Gruppe, die sich hemmend auf den anaeroben Abbau auswirken kann, sind die organischen Säuren. Diese können sowohl mit dem Substrat in den Fermenter gelangen, als auch als Zwischenprodukt beim Abbauprozess entstehen. Bei einem stabil ablaufenden Abbauprozess stehen Bildung und Abbau der organischen Säuren im Gleichgewicht, welches zu einer geringen Konzentration an organischen Säuren führt. Eine Konzentrationszunahme tritt dann auf, wenn die in der acidogenen Phase gebildeten Säuren von den methanogenen Mikroorganismen nicht ausreichend weiterverarbeitet werden können.

Tab. 2-4: hemmende Konzentrationen diverser Spurenstoffe nach [*1Santen, 2007; *2Kaltschmitt et. al, 2001]

Hemmstoffe	Konzentration [mg/l]	Anmerkung
Sauerstoff O_2	> 0,1 *1	Hemmung der Methanbakterien
Schwefelwasserstoff H_2S	> 30- 50 *1,2	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH- Wertes
organische Säuren	> 2.000 *1	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH- Wertes
Ammonium	2.700 – 10.000 *2 4.000 – 6.000 *1	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH- Wertes, im Gleichgewicht mit Ammoniak
Ammoniak	> 150 *2	Wechselwirkung mit Calcium und Natrium
Magnesium	> 2.400 *2	Wechselwirkung mir organischen Säuren
Schwermetalle - Kupfer Cu - Zink Zn - Chrom Cr - Nickel Ni - Blei Pb	 > 40 *1,2 > 150 *1, > 400 *2 > 100 *1, >130 *2 > 10 *2 > 340 *2	nur in gelöster Form
Desinfektionsmittel und Antibiotika	1 – 100	schwierig, da anaerobe Bakterien nicht auf alle Antibiotika reagieren

Letztendlich ist die Hemmwirkung der unterschiedlichen Substanzen von einer Vielzahl von verschiedenen Faktoren abhängig. Zum einen wirken lediglich die in undissoziierter Form vorliegenden Substanzen hemmend auf den Abbauprozess. Die Lage des Dissoziationsgleichgewichts ist wiederum von den Prozessbedingungen (Temperatur, pH- Wert etc.) abhängig. Zum anderen kann die hemmende Wirkung der verschiedenen Substanzen durch Wechselwirkungen untereinander aufgehoben oder aber auch verstärkt werden. [Bischofsberger et al., 2005; FNR, 2006; Kaltschmitt et al., 2001; Santen, 2007]

2.5 Verfahren

Für den anaeroben Abbau organischer Masse gibt es eine Vielzahl an Verfahren die analog Abb. 2-15 eingeteilt werden können.

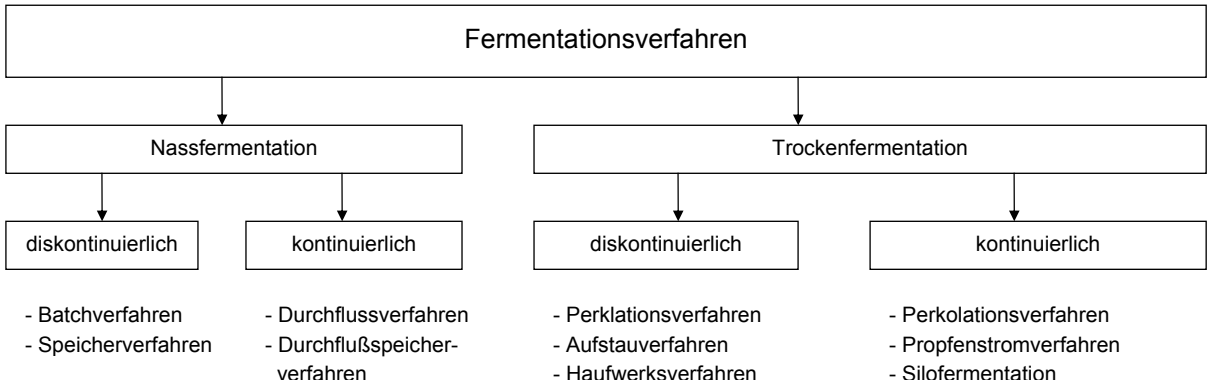

Abb. 2-15: Einteilung der Fermentationsverfahren nach [Bischofsberger et al., 2005; Weiland, 2006]

Gemäß der Zielstellung der Arbeit werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche an das Verfahrenskonzept der Firma GEMES GmbH angelehnt. Die GEMES GmbH wendet die perkolierte Trockenfermentation im diskontinuierlichen Betrieb nach BEKON an, welche im Nachstehenden näher erläutert werden soll.

Diskontinuierliche Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass das gesamte zu fermentierende Substrat zu einem Zeitpunkt in den Fermenter ein- und ausgetragen wird. Aufgrund der einheitlichen Verweildauer des Substrates kann eine Kurzschlussströmung ausgeschlossen werden. Weiterhin hat dies den Vorteil, dass die Befüllung der Reaktoren unproblematisch an die qualitativen und quantitativen Substratschwankungen in der Praxis angepasst werden können. Für diese Verfahrensvarianten stehen kostengünstige Anlagensysteme zur Verfügung. Diese sind wenig wartungsanfällig, da keine aufwendige Misch-, Beschickungs- und Austragstechnik im Fermenterinnenraum integriert ist. Negativ ist allerdings die ungleichmäßige Verteilung von Wasser, Nährstoffen und Mikroorganismen anzusehen. Dies kann einerseits die Aufkonzentrierung von Substanzen bis hin zur Hemmung bewirken und andererseits zu Totzonen führen, in denen die besagten Substanzen bzw. Mikroorganismen fehlen.

Ein weiterer charakteristischer Punkt des diskontinuierlichen Betriebes ist die qualitative und quantitative Schwankung der Biogasproduktion. Folglich ist es unabdingbar analog der Abb. 2-16 mehrere Fermenter zur Vergleichmäßigung des Biogasanfalls zeitversetzt zu betreiben.

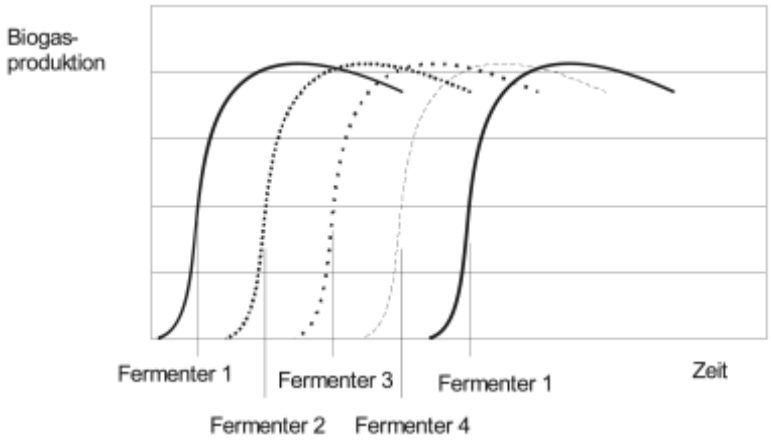

Abb. 2-16: Gasproduktion zeitlich versetzter Fermenter [Weiland, 2006]

Die schwankende Biogasproduktion ist auf die in Abb. 2-17 dargestellten Wachstumskinetik der Mikroorganismen zurückzuführen.

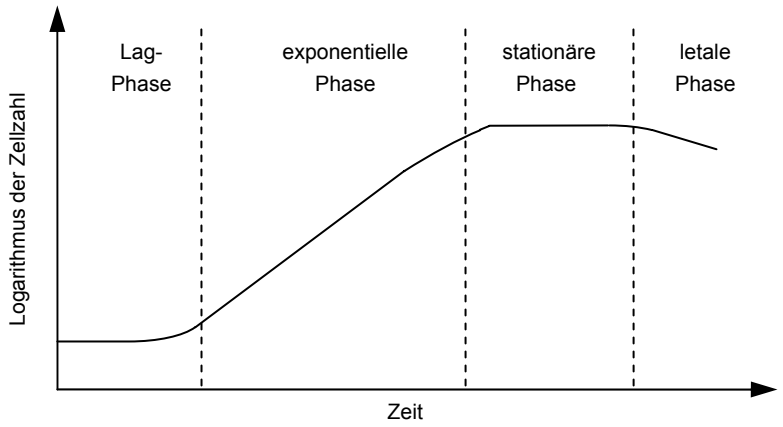

Abb. 2-17: Wachstumskinetik einer Bakterienkultur nach [Kusch, 2007]

Zu Beginn stellt sich die Lag- Phase ein, deren Dauer von der Adaptionsfähigkeit der Mikroorganismen abhängig ist. Die Anzahl der Zellen bleibt zunächst konstant oder nimmt leicht ab, da sich der Stoffwechsel der Mikroorganismen zunächst an das vorherrschende Milieu anpassen muss. Im Anschluss daran erreichen die Stoffwechsel- und Fortpflanzungsaktivitäten der Mikroorganismen ihre maximale Geschwindigkeit. Dies zeigt sich im exponentiellen Anstieg der Kurve in Abb. 2-17. Sind ein oder mehrere essentielle Nährstoffe bzw. Spurenelemente verbraucht, so führt dies zum Rückgang der Wachstumsrate (stationäre Phase). Infolge des weiteren Rückgangs oder der zunehmenden Bildung hemmend wirkender Stoffwechselprodukte kommt es zum Absterben der Mikroorganismen. Übersteigt die Zahl der absterbenden Mikroorganismen die der neu gebildeten, so ist die letale Phase erreicht.

Bei dem nachzubildenden Verfahrenskonzept der Firma BEKON wird das Substrat mittels Radladern in die garagenförmigen Boxenfermenter eingebracht. Zuvor wird das zu behandelnde Substrat entsprechend eines ermittelten und erprobten Mi-

schungsverhältnis mit dem Gärrest des entleerten Fermenters zum animpfen des Substrates vermischt. Da es sich um ein diskontinuierliches Verfahren handelt, wird während des gesamten Fermentationsprozesses kein weiteres Substrat zugeführt und es findet keine Durchmischung des Substrates statt. Zur Gewährleistung der Betriebstemperatur im mesophilen Bereich sind im Boden und den Wänden des Fermenters Heizschleifen integriert, sodass keine Einbauten im Fermenterinnenraum notwendig sind. Das infolge der Fermentation entstandene Biogas wird in einem Blockheizkraftwerk zur Gewinnung von Strom und Wärme weiterverarbeitet. Nach der Fermentationszeit wird der Fermenter vollständig entleert und anschließend wieder neu befüllt.

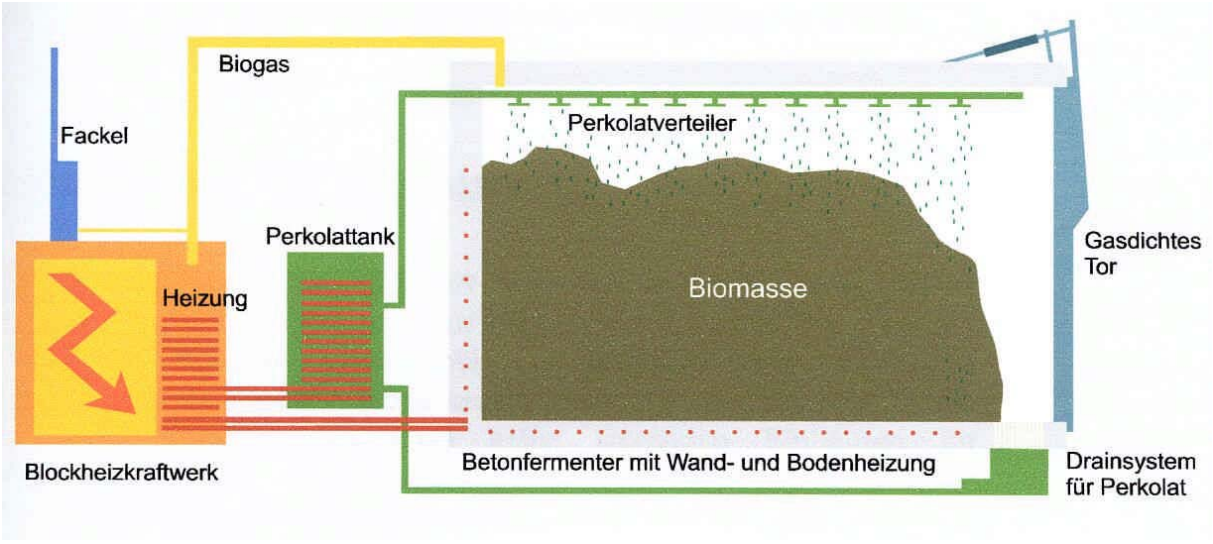

Abb. 2-18: perkolierte Trockenfermentation nach BEKON [FAL, 2007a]

In Abb. 2-18 ist auch der Perkolationskreislauf dieses Verfahrens dargestellt. Das während der Fermentation entstehende Perkolat wird über Drainagerinnen im Boden gesammelt, in einem Tank zwischengespeichert und periodisch erneut über dem Substrat versprüht. Bei der Bemessung des Tankes ist darauf zu achten, dass auch hier eine erhebliche Biogasproduktion stattfindet. Im Allgemeinen wird unter einer Perkolation der Fluss einer flüssigen Phase durch ein poröses Substrat verstanden. Resultierend daraus, sollte das bei einem Perkolationsverfahren eingesetzte Substrat eine ausreichende Feststoffstruktur mit hinreichendem Porenvolumen aufweisen, so dass eine Durchrieselung des Perkolats während der gesamten Prozessdauer gewährleistet werden kann. Andernfalls führt die Perkolation zu einer schichtenweisen Einlagerung oder Aufstauung des Perkolats im Fermenter. Das Perkolat, die Flüssigkeit die unterhalb des Substrates abgezogen wird, entsteht erst dann, wenn die maximale Wasserhaltekapazität des Substrates überschritten ist. Im Rahmen dieses Verfahrenskonzeptes steigert das Perkolat den Stofftransport. Hierbei sollten einerseits die flüssigen Hydrolyseprodukte und die gelösten organischen Substanzen gezielt ausgewaschen werden und andererseits das Substrat gleichmäßig befeuchtet, beimpft und temperiert werden.

Letztendlich wird sich von der Erweiterung einer diskontinuierlichen Trockenfermentation um eine Perkolation die Erhöhung und Beschleunigung des biologischen Abbaus versprochen. Dies kann zur Verkürzung der Behandlungszeit, aber auch zur Verminderung des Impfmaterials führen, welches eine Optimierung der Raumbelastung bedeuten würde. [FAL, 2007a; Fischer et al.; Habeck- Tropfke, 1992; Kusch, 2006; Lutz, 2002; Santen, 2007]

3 Stand des Wissens - Substrat

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Grundlagen zu dem anaeroben Abbau, Enzymen und dem Verfahrenskonzept geschaffen wurden, soll im Nachstehenden auf das eingesetzte Substrat und dessen Zusammensetzung und Abbaubarkeit eingegangen werden.

Prinzipiell sind für die Fermentation sämtliche organische Substanzen geeignet, auf deren Vielfalt an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Abb. 3-1 gibt einen Überblick über die geeigneten Substrate, eingeteilt entsprechend deren Herkunft.

Abb. 3-1: Einteilung der fermentierbaren Substrate nach [Wilfert et al., 2004]

Das gemäß der Zielstellung der Arbeit zu verwendende Stroh ist der Kategorie Landwirtschaft – Ernterückstände aus der Pflanzenproduktion zuzuordnen. Gemäß [FAL, 2007b] stellt Stroh den Rückstand von Körner liefernden Kulturen bei der landwirtschaftlichen Produktion dar. Folgende Kulturarten gelten somit als Strohlieferant:

- Getreide (Weizen, Triticale, Roggen, Gerste, Hafer, Mais),
- Raps und
- Sonnenblumen.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchzuführenden Versuchen wird das Stroh, der in Deutschland am meisten verbreiteten Getreideart, dem Weizen, verwendet. Daher beziehen sich die folgenden Angaben auf das Weizenstroh.

3.1 Potentialabschätzung

Bevor das Stroh als Substrat charakterisiert wird, soll zunächst das zur Verfügung stehende Potential abgeschätzt werden. Diesbezüglich ist die Abgrenzung der in Abb. 3-2 aufgezeigten Begriffe notwendig.

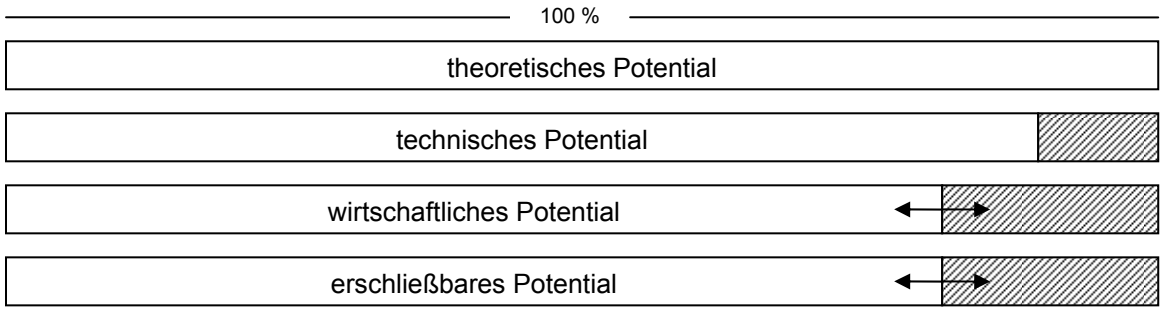

Abb. 3-2: Übersicht zum Potentialbegriff

Das theoretische Potential umfasst das physikalisch nutzbare Energieangebot, das innerhalb einer definierten Region und Zeitraum zur Verfügung steht. Somit stellt dies die theoretische Obergrenze des Energieangebotes dar, welches in der Praxis aufgrund von technischen, ökologischen und ökonomischen Rahmenbedingungen nicht vollständig ausgeschöpft werden kann. Das technische Potential stellt das unter derzeitigen technischen Möglichkeiten nutzbare Potential dar. Bei dessen Abschätzung werden die verfügbaren Nutzungstechniken, deren Wirkungsgrade, die Verfügbarkeit von Standorten, „unüberwindbare“ strukturelle, ökologische, gesetzliche Vorgaben sowie andere nicht-technische Beschränkungen berücksichtigt. Der Anteil des technischen Potentials, der unter Berücksichtigung der geltenden energiewirtschaftlichen Rahmenbedingungen wirtschaftlich genutzt werden kann, wird wirtschaftliches Potential genannt. Und der Anteil des technischen Potentials, der unter realistischen Rahmenbedingungen zur Energiegewinnung eingesetzt werden kann, stellt das erschließbare Potential dar. Die beiden letztgenannten Potentialbegriffe sind erheblich von zum Teil unvorhersehbaren Rahmenbedingungen, wie bspw. Subventionen etc., abhängig. Werden also die ökonomischen Gesichtspunkte außer Acht gelassen, so stellt das technische Potential die maximal zur Verfügung stehende Menge an Substrat dar. Aufgrund dessen wird in der folgenden Potentialabschätzung das technische Potential berücksichtigt. [Kaltschmitt et al., 2001]

Grundlage für die Ermittlung der zur Verfügung stehenden Menge an Stroh sind einerseits die den statistischen Jahrbüchern entnommene Anbaufläche und andererseits das spezifische Korn- Stroh- Verhältnis und die daraus resultierenden mittleren Stroherträge. Allerdings stehen nur 10 bis 30 % der gesamten Strohmenge für eine energetische Nutzung zur Verfügung, da ein erheblicher Teil des Strohs für die Tierhaltung (bspw. als Futtermittel) Anwendung findet bzw. auf dem Feld als Bodenverbesserer verbleibt. Tab. 3-1 zeigt, anhand des Jahres 2006, die Berechnungsgrund-

lage für die Abschätzung des zur Verfügung stehenden Potentials. Aufgrund der unterschiedlichen Erträge von Sommer- und Winterweizen werden diese zur Berechnung des Weizenaufkommens gesondert betrachtet. Bei der Bestimmung des Strohaufkommens können Sommer- und Winterweizen zusammen betrachtet werden, da sie das gleiche Korn- Stroh- Verhältnis mit 1:0,85 aufweisen. [Kaltschmitt et al., 2001]

Tab. 3-1: Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der energetisch nutzbaren Menge

Jahr 2006	Anbaufläche [ha]	Ertrag [Mg/(ha*a)]	Weizenaufkommen [Mg/a]	Strohaufkommen [Mg/ha]	energetisch nutzbare Menge [Mg/ha]	
					min (10 %)	max (30 %)
Sommerweizen	56.000	5,32	299.500			
Winterweizen	3.058.000	7,24	22.142.100			
Gesamt			22.441.000	10.311.000	1.031.000	3.093.000

Abb. 3-3 zeigt, basierend auf der in Tab. 3-1 dargestellten Berechnungsgrundlage, die Entwicklung des gesamten und maximal energetisch nutzbaren Weizenstrohaufkommens für die Bundesrepublik Deutschland der letzten zehn Jahre.

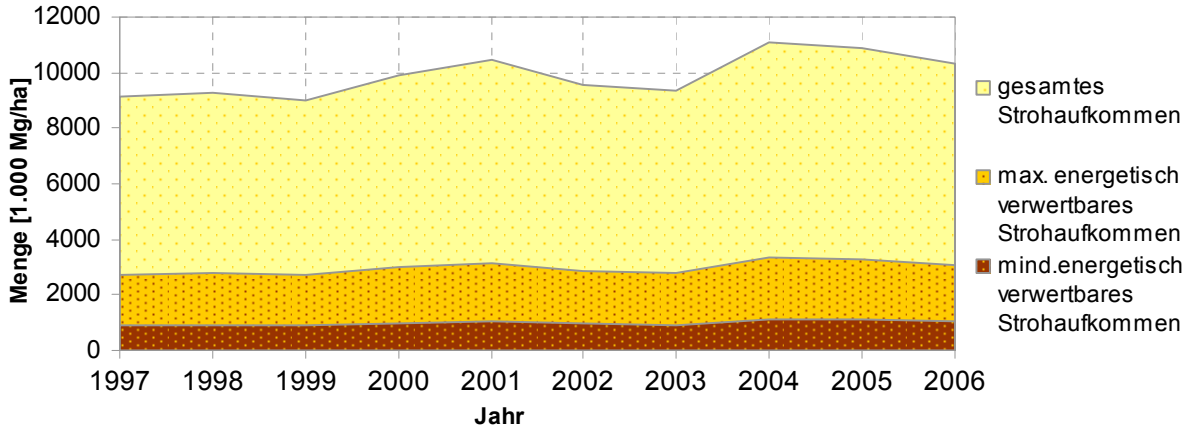

Abb. 3-3: Strohaufkommen in Deutschland 1997 – 2006

Anhand dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Erzeugung von Stroh in den letzten zehn Jahren keinen enormen Schwankungen unterlegen war. Folglich kann durchschnittlich mit einem jährlichen, für die energetische Nutzung zur Verfügung stehenden, Strohaufkommen von 990.000 Mg bis 2.200.000 Mg für die energetische Nutzung gerechnet werden.

3.2 Charakterisierung von Stroh

Qualitativ setzt sich Biomasse aus den in Abb. 3-4 aufgeführten Komponenten zusammen. Die aufgeführten Zahlenwerte geben die Zusammensetzung von Weizenstroh nach [Flachwosky, 1987] wieder.

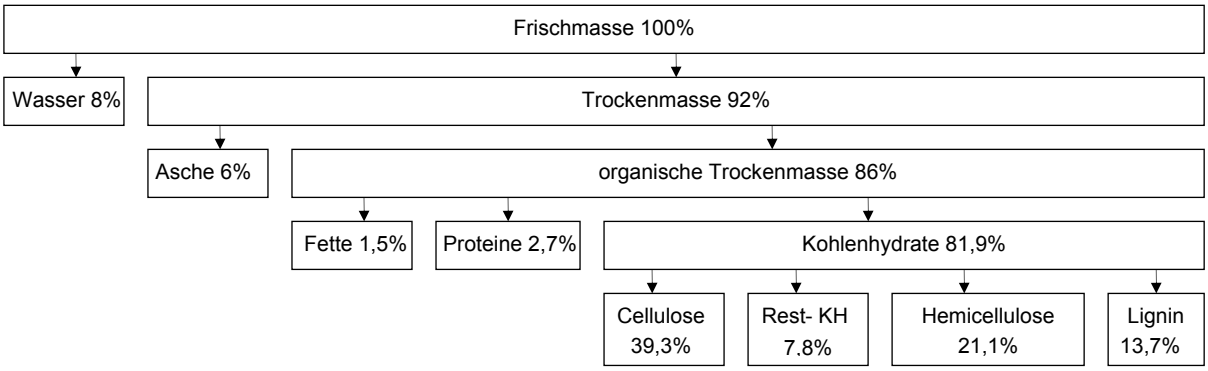

Abb. 3-4: Zusammensetzung von Biomasse

Anhand Abb. 3-4 ist zu erkennen, dass Stroh, sowie die Vielzahl der pflanzlichen Substanzen primär aus Kohlenhydraten besteht. Die Verteilung der verschiedenen Kohlenhydrate im Stroh sind in Tab. 3-2 zusammengefasst.

Tab. 3-2: Literaturwerte für Stroh

Parameter	Einheit	Konzentration
Trockenrückstand	Gew.-% FM	85-90[*1]; 94[*2]; 92,76[*3]; 93,4[*4] ; 91,3[*5]; 82,1-91,7[*6]
organ. Trockenrückstand	Gew.-% TM	85–89[*1]; 95,3[*2]; 94,1[*7]; 92,4[*8]; 92,1[*3]; 93,4[*4,]; 92,8[*5]
Kohlenhydrate	Gew.-% TM	89[*13]; 89,5[*11]
- Cellulose	Gew.-% TM	- 34,3[*9]; 30[*10]; 30,2[*2]; 42,9[*11]; 30[*12]; 43-46[*13]
- Hemicellulose	Gew.-% TM	- 21,7[*9]; 50[*10]; 22,3[*2]; 23,1[*11]; 50[*12]; 21-23[*13]
- Lignin	Gew.-% TM	- 21,2[*9]; 15[*10]; 17[*2]; 15[*11]; 15[*12]; 16-17[*13]
Fette	Gew.-% TM	1,2[*13]; 1,6[*11],
Eiweiße	Gew.-% TM	4,3[*13]; 6[*11]
Elementarzusammensetzung		
- C	Gew.-% TM	- 44,9[*3]; 43,5[*14]
- H	Gew.-% TM	- 5,85[*3]; 5,03[*14]
- O	Gew.-% TM	- 41,98[*3]; 47,7[*14]
- N	Gew.-% TM	- 0,55[*3]; 0,41[*14]
- S	Gew.-% TM	- 0,06[*3]
- P	Gew.-% TM	- 0,07[*14]
elementare Formel		$C_{17}H_{23}O_9N_{0,4}S_{0,01}$ [*5]
Abbaubarkeit		
- Biogasausbeute	l_N/ kg oTM	250 – 350[*1]
- Methanausbeute	l_N/ kg oTM	71 – 240 [*15]

[*1]Baserga1, 2000; [*2]Ballesterol et al., 2006; [*3]Tosum et al., 1989; [*4]Fan et al., 1987; [*5]Palmowski, 2000; [*6]Kraft et al., 2006; [*7]Hartley, 1987; [*8]Zimbardi et al., 1999; [*9]Osterland, 1990; [*10]Telschow, 2006; [*11]Flachowsky, 1987; [*12]Howard et al., 2003; [*13]Gebrelassie, 2000; [*14]ZAE Bayern; [*15]Oechsner, 2005

Anhand Tab. 3-2 ist zu erkennen, dass die Angaben aus den verschiedenen Literaturquellen zum Teil erheblichen Schwankungen unterliegen. Diese können einerseits auf unterschiedliche Messverfahren, verschiedenen Definitionen von Stroh etc. beruhen. Andererseits ist die Zusammensetzung des Strohs von einer Vielzahl verschiedener Faktoren abhängig. Neben dem Standort mit seinen dortigen klimatischen Verhältnissen, haben auch pflanzenbauliche Maßnahmen einen wesentlichen Einfluss auf die Strohzusammensetzung. Zu den pflanzenbaulichen Maßnahmen zählen die Sortenwahl, Kulturführung, Anbauverfahren sowie der Vegetationsfortschritt zum Zeitpunkt der Ernte. [Amon, 2006; Ochs, 2004] Hierbei hat der Fortschritt des Vegetationsprozesses zum Erntezeitpunkt eine wesentliche Bedeutung, da die stoffliche Zusammensetzung, während des Vegetationsprozesses Änderungen unterworfen ist. Dies betrifft vorallem die Zellwand als Hauptbestandteil der pflanzlichen Substanz. Die Zellwand besteht aus den in Abb. 3-5 dargestellten Schichten, die sich während des Vegetationsprozesses herausbilden.

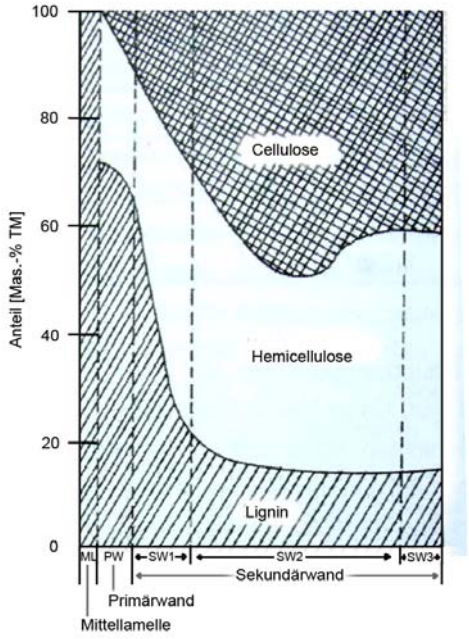

Abb. 3-5: Schichten der Zellwand

Die als Grenzschicht fungierende Mittellamelle entsteht bei der Zellteilung und besteht größtenteils aus Pektin. In der weiteren Entwicklung bildet sich die Primärwand, welche der Pflanze die nötige Elastizität verleiht. Dies beruht auf den Cellulose-Mikrofibrillen, die in einer Matrix aus Hemicellulose, Pektinen und Proteinen eingebettet sind. Nach Abschluss des Zellwachstums entsteht, infolge der weiteren Bildung von Wandsubstanz, die Sekundärwand. Zwischen den Cellulose- Mikrofibrillen der Sekundärwand lagert sich das starre Polymer Lignin ein. Aufgrund seiner starren Beschaffenheit dient es als Stütze der Zelle, wie auch zur Festigkeit der Pflanze und als Verdunstungsschutz. [Kleinig et al., Ochs, 2004]

Während der Vegetationsperiode bilden sich nicht nur die verschiedenen Schichten, sondern sie verändern sich auch noch in deren stofflicher Zusammensetzung. Auf diesen Tatsachen beruhen die Schwankungen der in Tab. 3-2 zusammengefassten Angaben zu den Anteilen der verschiedenen Kohlenhydrate bei [Amon, 2006]. Die Abb. 3-6 bis Abb. 3-8 stützen sich auf die Angaben in [Amon, 2006] zur Veränderung der Zusammensetzung des Weizens während des Vegetationsprozesses am Beispiel der Weizensorte.

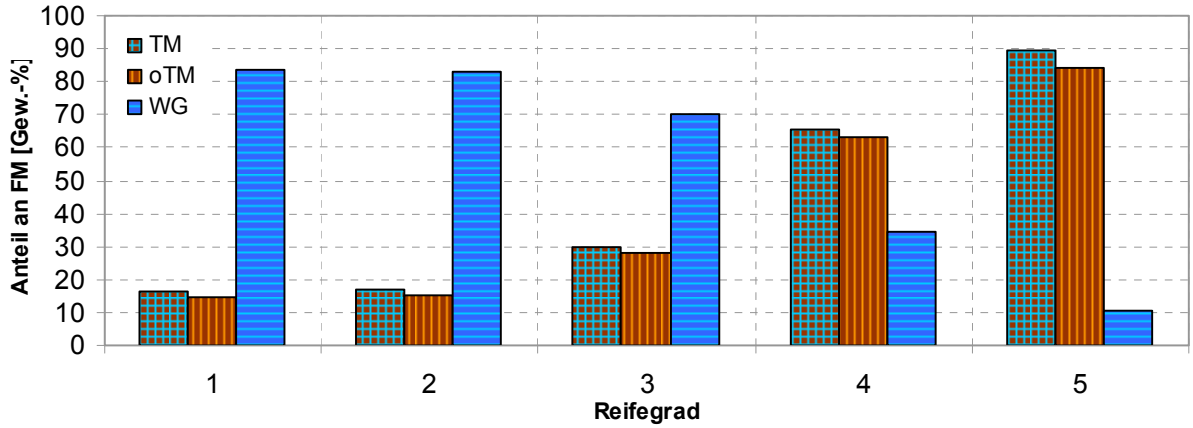

Abb. 3-6: Entwicklung Trockenrückstand, organischer Trockenrückstand und Wassergehalt während des Reifeprozesses nach [Amon, 2006]

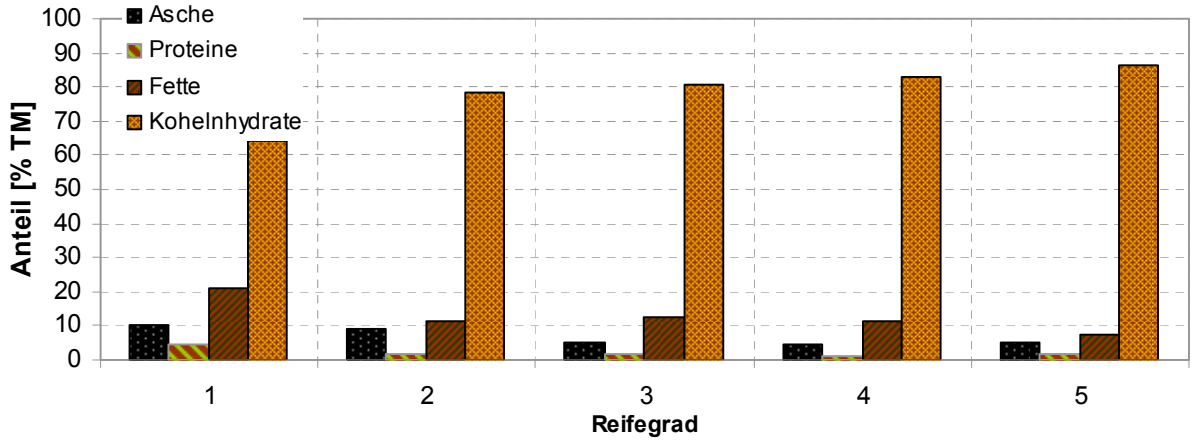

Abb. 3-7: Veränderung des Gehaltes an Asche, Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten während des Reifeprozesses nach [Amon, 2006]

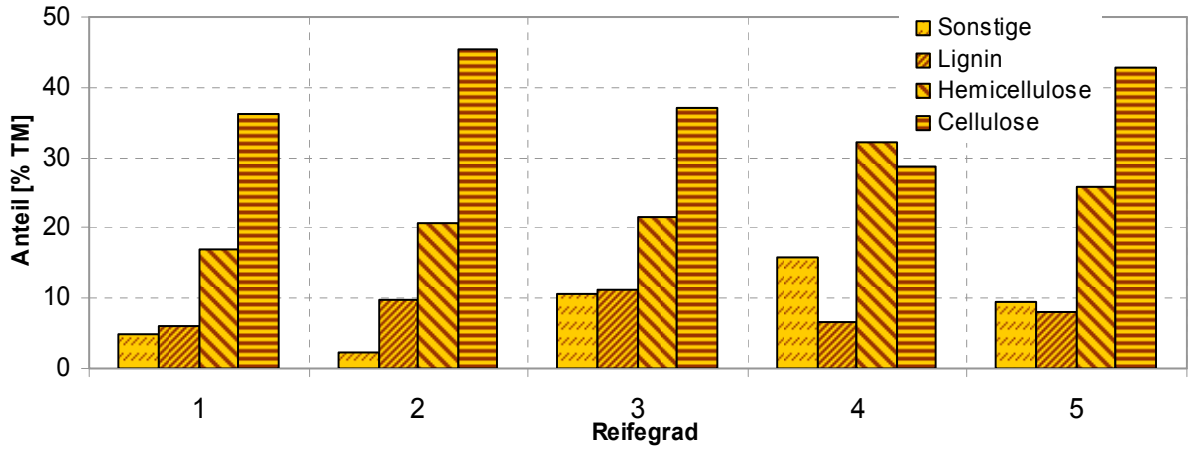

Abb. 3-8: Veränderung des Gehaltes der verschiedenen Kohlenhydrate während des Reifeprozesses nach [Amon, 2006]

Anhand Abb. 3-6 ist eine deutliche Zunahme der Trockenmasse mit dem fortschreitendem Vegetationsprozess zu erkennen. Der Gehalt der organischen Trockenmasse ist jedoch nur geringen Schwankungen unterworfen. Abb. 3-7 zeigt die Veränderung der drei Hauptbestandteile Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße und Abb. 3-8 zeigt die variierenden Anteile der verschiedenen Kohlenhydrate. In Anbetracht dieser drei Abbildungen steht zwar mit fortschreitendem dem anaeroben Abbau mehr organische Substanz zur Verfügung, allerdings nimmt die Inkrustrierung des Lignins zu, wodurch die Komponenten Hemicellulose und Cellulose den Mikroorganismen für den Abbau schwerer zugänglich sind. Auf dieses Phänomen wird in Kapitel 3.3 vertiefend eingegangen.

Weitere Einflüsse auf die Qualität des Strohs, haben die Ernte- und Konservierungsverfahren und die damit verbundenen Verschmutzungen des Strohs. Zudem beeinträchtigen lange Feldliegezeiten die Qualität, da eventuell schon Abbauprozesse einsetzen und mit hohen Bröckelverlusten zu rechnen sind. [Amon, 2006; Flachowsky, 1987; Ochs, 2004]

3.3 Substratparameter

Zur Substratcharakterisierung stehen eine Vielzahl an Parametern zur Verfügung. Neben der Bestimmung des Trockenrückstandes und organischen Trockenrückstandes, welche folgend näher beschrieben werden, stellen der TOC (gesamter organisch gebundenen Kohlenstoff) und DOC (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff) ebenso interessante Parameter zur Charakterisierung des Substrates dar. Im Rahmen dieser Arbeit war die Bestimmung des TOC und DOC nicht möglich.

Die Bestimmung der Parameter TOC und DOC beruhen auf der Abwasseranalytik. Darüber hinaus sind an dieser Stelle die Detergentienmethode nach VAN SOEST und die Methode nach WEENDER aus der Futtermittelanalytik zu erwähnen. Bei der

Detergentienmethode nach VAN SOEST werden die in Abb. 3-9 dargestellten Zellwandkomponenten und deren stoffliche Differenzierung erfasst. Im Gegensatz dazu liefert die Futtermittelanalyse nach WEENDER die in Abb. 3-10 aufgezeigten Komponenten.

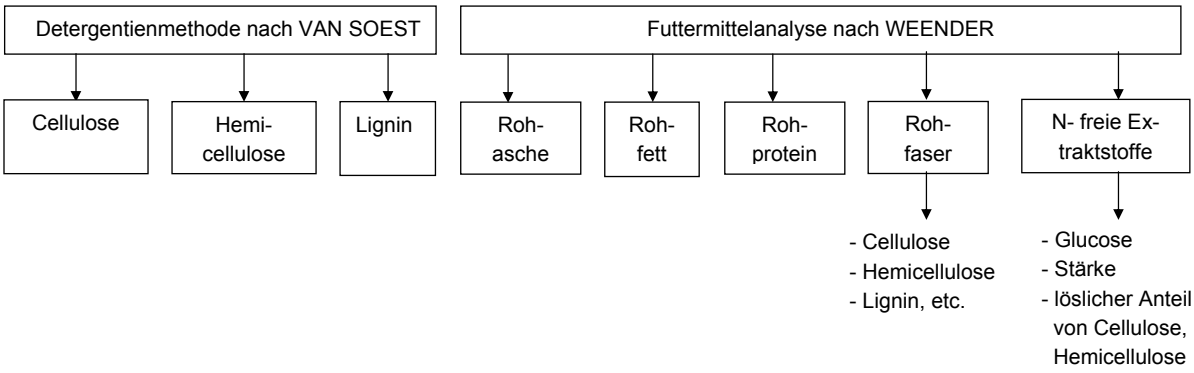

Abb. 3-9: Detergentienmethode nach VAN SOEST **Abb. 3-10: Futtermittelanalyse nach WEENDER**

Der Grundgedanke hinter der Futtermittelanalyse nach WEENDER ist die Differenzierung in leicht lösliche (=Stickstofffreie Extraktstoffe) und schwer bzw. nicht lösliche Kohlenhydrate (=Rohfaser). Nachteilig hierbei ist die Zusammenfassung der verschieden gut abbaubaren Kohlenhydrate unter die Komponenten Rohfaser und Stickstofffreie Extraktstoffe. Ferner wird die pflanzliche Gerüstsubstanz nur teilweise in der Komponente Rohfaser erfasst. [Bauer]

Prinzipiell stellen beide Verfahren sinnvolle Methoden zur differenzierten Charakteristik des Substrates dar. Das anaerobe Abbauverhalten des Substrates spiegelt sie hingegen nur ungenügend wieder, da weder der Polymerisations- und Kristallinitätsgrad noch die Verkrustungen der Polysaccharide berücksichtigt werden. Diesbezüglich liefern lediglich physikalische Methoden, wie bspw. die Elektronenmikroskopie, aufschlussreiche Daten. [Meer, 1987] Bedingt dadurch, dass diese Methoden sehr aufwendig und kostenintensiv sind und ebenso nur eine beschränkte Aussage bzgl. der anaeroben Abbaubarkeit des Materials zu lassen, wurden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt. Folgende Parameter wurden vor und nach der Fermentation bestimmt.

Trockenrückstand (TR)

In der Literatur werden häufig die zwei Größen Trockensubstanzgehalt (TS) und Trockenrückstand (TR) nicht deutlich voneinander abgetrennt. Im Gegensatz zu dem TR wird bei dem TS das Substrat zunächst gefiltert, wobei die gelösten Stoffe des Filtrates verloren gehen. Diese Methode wird vorzugsweise bei der Schlamm- und Abwasseranalytik eingesetzt. [Knoch, 1983] Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit der Trockenrückstand gemessen, welcher die reale Belastung des Reaktors an fester

Subtanz wiedergibt, da auch die gelösten Anteile des Feststoffes bei diesen Parametern einbezogen werden. [Radke, 2000]

Der Trockenrückstand ist der Masseanteil der Probe, der nach der Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz gemäß der Vorschrift DIN EN 14346 in der Schale verbleibt. Dieser wird nach folgender Gleichung 4-2 berechnet und prozentual auf die Frischmasse bezogen. [DIN, 2007a]

$$TR = \frac{m_{TM} - m_S}{m_{FM} - m_S} * f_{100} \qquad \textit{(Gleichung 3-1)}$$

mit TR - Trockenrückstand [Gew.-% FM]
m_{TM} - Masse der getrockneten Probe in der Schale [g]
m_{FM} - Masse der frischen Probe in der Schale [g]
m_S - Masse der leeren Schale [g]
f_{100} - Umrechnungsfaktor, um das Ergebnis in % anzugeben, f = 100

organischer Trockenrückstand (oTR)

Der organische Trockenrückstand wird gemäß DIN 15169 bestimmt. Hierfür wird die Trockenmasse homogenisiert und bei 550 °C im Muffelofen bis zur Massekonstanz verglüht. Der nach der Erhitzung der Trockenmasse verbleibende Rest stellt den anorganischen Anteil der Trockenmasse, auch Glührückstand oder Asche genannt, dar. Der organische Trockenrückstand, auch Glühverlust genannt, ist die Differenz zwischen der eingewogenen Trockenmasse der Probe und dem Glührückstand. Zu berechnen ist der organische Trockenrückstand gemäß Gleichung 4-3. [DIN, 2007b; Radke, 2000]

$$oTR = 1 - \left(\frac{m_A - m_T}{m_{TM} - m_T} * f_{100} \right) \qquad \textit{(Gleichung 3-2)}$$

mit oTR - organischer Trockenrückstand [Gew.-% TM]
m_A - Masse der Asche im Tiegel [g]
m_{TM} - Masse der getrockneten Probe im Tiegel [g]
m_T - Masse des leeren Tiegels [g]
f_{100} - Umrechnungsfaktor, um das Ergebnis in % anzugeben, f = 100

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Bei dem chemischen Sauerstoffbedarf handelt es sich um einen Summenparameter zur Beschreibung der Konzentration von organischen Verbindungen in einer Suspension bzw. Feststoffprobe. Im Gegensatz zu dem bereits beschriebenen organischen Trockenrückstand kann mittels des CSBs eine Aussage über die im Substrat gespeicherte biochemische Energie, welche von den Mikroorganismen durch Umsetzungsprozesse gewonnen werden kann, getroffen werden.

Die Bestimmung des CSBs ist in DIN 38409 Teil 41 festgelegt. Analog dazu sind von verschiedenen Firmen Küvettentests vorhanden, welche unter den in der DIN gestellten Bedingungen das Substrat aufschließen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die CSB- Küvettentests der Firma Lange Nr. 514 verwendet. Hierbei wurden 2 ml der Probe mit Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung 2 h bei 148 °C in einem Thermoblockreaktor oxidiert. Die entsprechend des CSB- Gehaltes bewirkte Farbänderung der Kaliumdichromat- Lösung wird bei 620 nm spektroskopisch in einem Photometer erfasst und ermöglicht eine Aussage über den CSB- Gehaltes in der Probe. [DIN 1986, Habeck- Tropfke et al., 1992; Rump, 1998]

Gemäß [Müller, 1996] eignet sich für die Bestimmung des organischen Gehaltes eines festen Substrates der organische Trockenrückstand besser als der CSB. Ursache hierfür ist neben der Problematik der Herstellung einer homogenen Probe die Tatsache, dass die Probe angesichts der beschränkten Anwendungsbereiche der Küvettentests zum Teil sehr stark verdünnt werden muss. Aufgrund dessen ist es schwierig eine repräsentative Aussage anhand dieses Parameters zu generieren.

Ferner kann mittels des CSB keine Aussage über die biologische Abbaubarkeit des untersuchten Substrates getroffen werden. Es bildet lediglich den Zustandswert des Gehaltes an organischen Verbindungen ab. [Palmowski, 2000; Rump, 1998]

Basierend auf diesen Tatsachen findet der Parameter CSB auch keine Anwendung in Hinblick auf die Beurteilung des Abbauverhaltens des Substrates. In Anlehnung an die Untersuchungen von [Palmowski, 2000] wird der CSB im Rahmen dieser Arbeit als Parameter für die Freisetzung an wasserlöslichen organischen Komponenten, infolge einer Vorbehandlung des Substrates, angewandt.

3.4 Charakterisierung der Komponenten

Die Trockenmasse des Strohs besteht zu ca. 90 % aus Kohlenhydraten. Kohlenhydrate setzen sich aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zusammen, die entsprechend deren Molekülgrößen in

- Monosaccharide (z.B. Glucose, Fructose),
- Oligosaccharide (z.B. Lactose, Saccharose, Maltose) und
- Polysaccharide (z.B. Stärke, Cellulose, Lignin) einzuteilen sind. [Ochs, 2004]

Monosaccharide ($C_nH_{2n}O_n$) verfügen meist über eine Kettenlänge von fünf (Pentosen) oder sechs (Hexosen) Kohlenstoffatomen. Das häufigste in pflanzlicher Substanz vorkommende Monosaccharid ist die Glucose.

Zu den Oligosacchariden gehören die Disaccharide $C_nH_{2n-2}O_{n-1}$ oder Trisaccharide, bei denen jeweils zwei bzw. drei Monosacchraide miteinander verknüpft sind. Die Verbindung zweier Glucosebausteine, zu einem Disaccharid, wird als Cellobiose bezeichnet.

Polysaccharide können aus bis zu mehreren tausend Monosacchariden bestehen. Die Vielzahl von Polysacchariden variiert aufgrund deren monomeren Bausteine, dem Polymerisationsgrad und den Bindungsarten. [Nabors, 2007, Roempp, 2008]

Hinsichtlich der anaeroben Abbaubarkeit lassen sich die Kohlenhydrate weiterhin in

- strukturarme bzw. leicht abbaubare Kohlenhydrate (z.B. Monosaccharide, Disaccharide, Stärke) und
- strukturreiche Kohlenhydrate (z.B. Cellulose, Hemicellulose) unterteilen.

Diese Einteilung beruht darauf, dass die strukturreichen Kohlenhydrate nicht wie die strukturarmen Kohlenhydrate direkt von den Mikroorganismen aufgenommen werden können. Die strukturreichen Kohlenhydrate müssen zunächst mittels extrazellulären Enzymen in strukturschwache Kohlenhydrate aufgespaltet werden, um weiterführend anaerob verwertet werden zu können. Folglich unterscheidet sich die Hydrolyse der beiden Gruppen gemäß Abb. 3-11.

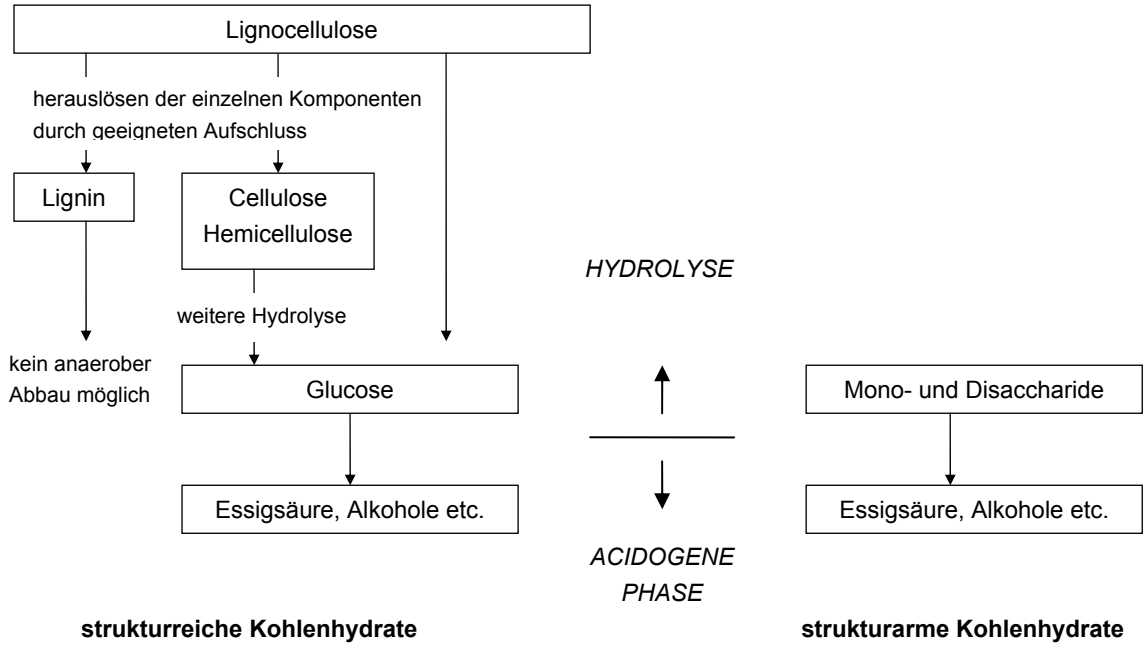

Abb. 3-11: Hydrolysephase strukturreicher und strukturarmer Kohlenhydrate nach [Bekker, 2007]

Entsprechend deren anaeroben Abbaubarkeit können die verschiedenen Kohlenhydrate folgendermaßen (Abb. 3-12) dargestellt werden.

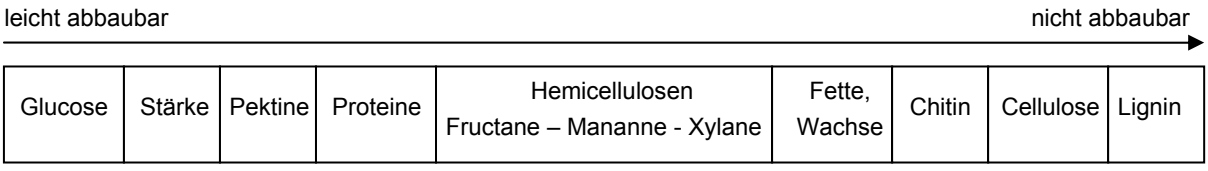

Abb. 3-12: Abbaubarkeit der verschiedenen Komponenten nach [Bekker, 2007]

Das Stroh besteht, wie der Großteil der pflanzlichen Substanz primär aus den strukturreichen Kohlenhydraten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Daher wird im Nachstehenden vertiefend auf deren Zusammensetzung und anaeroben Abbauverhalten eingegangen.

3.4.1 Cellulose

Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ stellt die mengenmäßig größte Gruppe der Kohlenhydrate in der pflanzlichen Substanz und demnach auch beim Stroh dar. Hierbei handelt es sich um ein lineares Polymer mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 25.000. Grundbaustein ist die Glucose und zwei Glucosebausteine bilden das Disaccharid Cellobiose. Die Aneinanderreihung von einer Vielzahl an Cellobiosebausteinen ergibt wiederum eine Cellulosekette. 60 bis 70 solcher Celluloseketten sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu Mikrofibrillen miteinander verbunden, in denen sich geordnete kristalline Bereiche mit weniger geordneten amorphen Bereichen abwechseln. Bei der Cellulose überwiegt der kristalline Bereich, was die Dehnbarkeit, Festigkeit, Kohäsion und Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einwirkungen bewirkt. Daher sind diese Bereiche nur schwer zu lösen bzw. zu hydrolisieren.

Das Makromolekül Cellulose kann von Mikroorganismen nicht direkt aufgenommen und abgebaut werden, sondern muss zunächst mittels extrazellulären Enzymen in deren Monomere (Glucose) zerlegt werden. Hierfür sind drei Enzymgruppen, die unter dem Begriff Cellulase zusammengefasst werden können, notwendig, welche auf die Hydrolyse von glykosidischen Bindungen spezialisiert sind. Die aufeinander aufbauenden katalysierten Reaktionen der Enzymgruppen, sowie die dabei entstehenden Zwischenprodukte sind in Abb. 3-13 aufgezeigt.

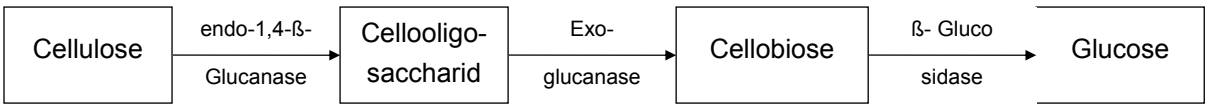

Abb. 3-13: Teilschritte des Celluloseabbaus nach [Isaacshon, 1991; Howard et al., 2003]

Im ersten Schritt greift die Endoglucanase bevorzugt die amorphen Bereiche der Cellulose an, so dass neue freie Enden und somit mehr Angriffsfläche für die Exoglucanase entstehen. Die Exoglucanase, die 40 % bis 70 % der Cellulase bildet, ist in der Lage die kristallinen Bereiche der Cellulose anzugreifen und führt zum weiteren Abbau der Cello-Oligosacchariden zu dem Disaccharid Cellobiase. Im letzten Schritt wird die Cellobiose mittels der ß-Glucosidase zu Glucose abgebaut, welche nun von den Mikroorganismen aufgenommen und dem weiterführenden anaeroben Abbau zugeführt werden kann. [Howard et al., 2003; Isaacson, 1991; Malherbe et al.; Petschacher, 2001; Reinecke, 2007; Roempp, 2008] In Tab. 3-3 sind die Mikroorganismen zusammengefasst, die in der Lage sind, Cellulase zu bilden.

Tab. 3-3: Mikroorganismen, die in der Lage sind Cellulose abzubauen [Howard et al., 2003; Roempp, 2008]

Pilze	Bakterien
Trichoderma	Clostridum
Chaetomium	Pansen- Mikroorganismen
Aspergillus	Thermonanaerobacter
Phanerochaete chrysosporium	
Polyporus versicolor	

3.4.2 Hemicellulose

Laut [Roempp, 2008] ist die Hemicellulose der veraltete Begriff für Polyosen. Diese Bezeichnung beruht auf der Annahme, dass die Hemicellulose eine Vorstufe der Cellulose ist. Weitere Forschungsaktivitäten haben diese Annahme jedoch widerlegt und keine Verwandtschaft hinsichtlich Struktur und chemischer Zusammensetzung belegen können. Bedingt dadurch, dass der Begriff Hemicellulose in der Fachliteratur weit verbreitet ist, wird er auch im Folgenden weiter geprägt.

Hemicellulose ist der Oberbegriff für eine heterogene Gruppe an pflanzlichen Polysacchariden und läst sich in folgende drei Gruppen einteilen

- Pentosane (Xylan, Araban),
- Hexosane (Glucosan, Mannan, Galactan) und
- Polyuronsäure (Glucuronsäure).

Hemicellulosen weisen nur einen Polymerisationsgrad von 100 bis 200 auf, da sie aus kurzkettigeren Polymeren als die Cellulose bestehen. Ferner bestehen Hemicellulosen überwiegend aus amorphen und nicht aus kristallinen Bereichen. Dies bedingt die leichte Hydrolisierbarkeit der Hemicellulose, obwohl es sich hierbei um eine heterogene Gruppe an Polymeren handelt.

Der Abbau der Hemicellulose erfolgt nach dem gleichen Mechanismus wie der Celluloseabbau. Dadurch, dass es sich bei der Hemicellulose um eine heterogene Gruppe an Polymeren handelt, bedarf es auch einer größeren Gruppe an Enzymen. In Abb. 3-14 ist der Abbau der am weitesten verbreiteten Hemicellulose Xylan dargestellt.

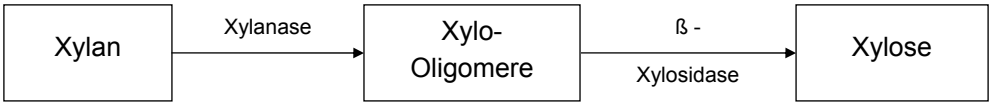

Abb. 3-14: Teilschritte des Hemicelluloseabbaus nach [Howard et al., 2003]

Die in Tab. 3-3 zusammengefassten Mikroorganismen sind auch in der Lage Hemicellulasen zu bilden. [Isaachson, 1991; Radke, 2000; Reinike, 2007; Telschow, 2006]

3.4.3 Lignin

Das chemisch hochkomplexe und dreidimensional stark verzweigte Polymer Lignin besteht aus den Phenylpropanbausteinen Conferyl-, Cumar- und Sinapinalkohol, die auf vielfältige Art und Weise über Ether- und C- C- Bindungen miteinander verbunden sind. Die Vielzahl an verschiedenartigen Bindungen und nicht die Vielfalt der monomeren Bestandteile sind die Ursache für die hohe chemische Komplexität des Lignins und der damit im Zusammenhang stehenden hohen Resistenz gegenüber dem mikrobiellen Angriff. Dennoch sind einige Bakterien aber vor allem Pilze in der Lage Lignin abzubauen, zusammengefasst in Tab. 3-4.

Tab. 3-4: Mikroorganismen, die in der Lage sind Lignin abzubauen [Haider, 1988]

Pilze	Abbaurate	Bakterien	Abbaurate
Weißfäulepilze - Phanerochaete - Pleurotus	 hoch mittel bis hoch	Bacillus	schwach
		Nocardia	mittel - schwach
Braunfäulepilze - Lentinus	 mittel bis schwach	Xanthomonas	mittel - schwach
Weichfäulepilze - Chaetomium - Preussia	 mittel mittel		

Der Abbau von Lignin ist ein cometabolischer Prozess, da die beteiligten Mikroorganismen, neben dem Lignin, ein Wachstumssubstrat als Kohlenstoff- und Energiequelle benötigen. Hierbei handelt es sich in der Regel um Cellulose und Hemicellulose, welche in der pflanzlichen Zellwand im Verbund mit Lignin vorhanden sind. Für den Abbau von Lignin bilden die Mikroorganismen einen extrazellulären Enzymkomplex, die Ligninasen aus. Die Ligninasen bestehen aus den drei Enzymen Lignin-Peroxidase, Mangan-Peroxidase und Laccase. Diese Enzyme gehören zur Gruppe der Oxidoreduktasen, welche für deren Entwicklung und Wirksamkeit Sauerstoff benötigen. Daher kann der anaerobe Abbau von Lignin eigentlich ausgeschlossen werden. [Fritsche, 1998; Haider, 1988; Meak, 2002; Ochs, 2004; Radke, 2002; Reinike, 2007; Roempp, 2008; VTI]

3.4.4 Lignocellulose

Existierten die drei Komponenten in der Zellwand nebeneinander, könnten zunächst die Hemicellulose und danach die Cellulose abgebaut werden. Das Lignin bliebe ohne jegliche Veränderung bestehen. Entsprechend Abb. 3-15 sind die drei Komponenten in den verschiedenen Schichten vorhanden und miteinander zu dem lignocellulärem Komplex verknüpft.

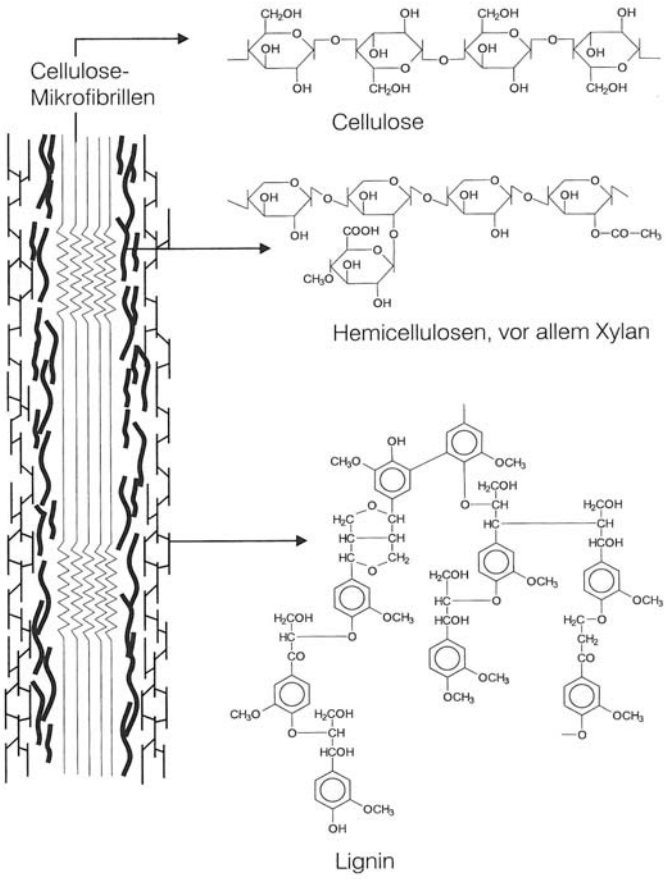

Abb. 3-15: Aufbau der Lignocellulose [Telschow, 2006]

An den Cellulose-Mikrofibrillen lagern sich einerseits über kovalente Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen Hemicellulosen an. Andererseits kommt es vorallem in der Mittellamelle zur Einlagerung von Lignin zwischen den Cellulose- und Hemicellulose-Mikrofibrillen. In der Tierernährung wird hierfür der Begriff „Käfigeffekt“ geprägt. Damit soll der Fakt verdeutlicht werden, dass der Abbau der leicht abbaubaren Kohlenhydrate durch die Vernetzung mit den schwer abbaubaren Kohlenhydraten behindert wird. Der Anteil der verschiedenen Komponenten sowie der Umfang der Verbindungen untereinander sind von der Art der pflanzlichen Substanz und dem Vegetationsfortschritt abhängig. [Amon, 2006; Malherbe et al.; Nabors, 2007]

Der Frage, inwiefern die einzelnen Komponenten die Bindungsformen und den Abbau der Lignocellulose beeinflussen, wurde in der Forschung viel Aufmerksamkeit gewidmet. An dieser Stelle bezeichnet der Begriff Abbau die Hydrolyse der Lignocellulose in dessen Monomere. Im Wesentlichen sind zwei Faktoren zu nennen, die den anaeroben Abbau der Lignocellulose hemmen. Zum einen behindern die kristallinen Bereiche und deren enge und parallele Anordnung der Celluloseketten den Zugang der Enzyme. Und zum anderen ist die Anwesenheit des Lignins und dessen Inkrustrierung zu nennen. In der Literatur ist eine Vielzahl von verschiedenen Mechanismen zu finden, die die Hemmung der Hydrolyserate und –umfang infolge der Lignifizierung begründen.

Ein Ansatz ist die Wirkungslosigkeit der Mikroorganismen bei der Aufspaltung der Bindungen zwischen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Gemäß [Isaacson, 1991] kann dies jedoch nicht der einzige Grund sein, da es sich um, von den Enzymen leicht abbaubare, Ether- und Estherbindungen handelt. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass nur ein geringer Teil der Cellulose und Hemicellulose durch chemische Bindungen am Abbau gehindert wird. Ein weiterer Ansatz ist die Einlagerung des Lignins auf der Oberfläche der Zellwand. An dieser Stelle wirkt das Lignin als physikalische Sperre zwischen Hemicellulose bzw. Cellulose und dem Enzym. Jedoch kann auch dieser Ansatz nicht als alleinige Ursache für die verminderte Hydrolyserate und –umfang infolge der Lignifizierung angesehen werden, da Teile der Oberfläche auch aus Cellulose und Hemicellulosen bestehen. Der Anteil der einzelnen Komponenten auf der Oberfläche hängt letztendlich vom Ligningehalt sowie dem strukturellen Aufbau und der Partikelgröße des spezifischen Substrates ab. Als wesentlichen Einfluss wird die Hydrophobie des Lignins genannt. Bedingt dadurch, dass die drei Komponenten miteinander verbunden sind, wird somit auch die Wasseraufnahme von Cellulose und Hemicellulose verhindert. Infolgedessen können diese zwei Komponenten nicht aufquellen, wodurch die Auflösung und Aufspaltung der Cellulose- und Hemicelluloseketten vereinfacht wäre.

Zusammenfassend stellt die Hydrolyse von Lignocellulose den geschwindigkeitslimitierenden Schritt dar, da die an und für sich schon schwer abbaubaren Kohlenhydrate miteinander vernetzt sind, was den Abbau deutlich hemmt. Folglich ist eine Vorbehandlung zur Aufspaltung des lignocellulären Komplexes sinnvoll. Resultierend aus den beeinflussenden Mechanismen, ist eine Vorbehandlung zur Delignifizierung oder Depolymerisation vorzusehen. [Gerhardt et al.; Isaachson, 1991; Malherbe et al.; Ochs, 2004; Petschacher, 2001; Radke, 2000; Wagner, 2006] In der Literatur werden eine Vielzahl an verschiedenen Aufschlussverfahren zur Behandlung von Lignocellulose behandelt. Im Nachfolgenden sollen vorallem die Aufschlussverfahren aufgezeigt werden, die bereits bei Stroh angewandt wurden.

3.5 Aufschlussverfahren

Mittels eines Aufschlussverfahrens kann einerseits die spezifische Oberfläche des Substrates vergrößert und andererseits der lignocelluläre Komplex sowie die kristallinen Bereiche der Cellulose aufgespalten werden, so dass die einzelnen Komponenten des Substrates den Enzymen besser zugänglich sind. Entsprechend den Wirkungsmechanismen lassen sich die Aufschlussverfahren gemäß Abb. 3-16 einteilen.

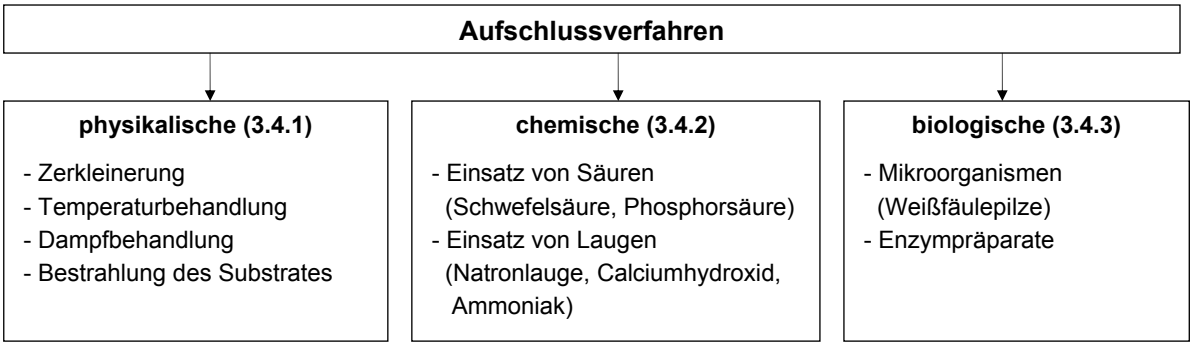

Abb. 3-16: Einteilung der Aufschlussverfahren

Eine große Anzahl dieser Verfahren wurde für die Verbesserung der Futtermitteleigenschaften für Wiederkäuer entwickelt. Die hierbei erzielten Erkenntnisse können als Ansatz für die Fermentation dienen, da der Verdauungsprozess der Wiederkäuer mit dem Vier-Kammermagen dem Abbauprozess der Fermentation ähnelt. Im Nachstehenden werden die wichtigsten Verfahren kurz dargestellt, da die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse mit den herkömmlich angewandten Aufschlussverfahren verglichen werden sollen. [Radke, 2000]

3.5.1 physikalische Aufschlussverfahren

Die physikalischen Aufschlussverfahren lassen sich nochmals in

- mechanische
  - Zerkleinerung und
- nicht- mechanische Verfahren, wie bspw.
  - Temperaturbehandlung,
  - Dampfbehandlung und
  - Bestrahlung des Substrates, einteilen

Zerkleinerung

Schon die Wiederkäuer nutzen die Zerkleinerung in Form des wiederholten Aufmahlens des Futters. Inwiefern sich die Zerkleinerung positiv auf den Futtermittelwert und auf die anaerobe Abbaubarkeit des Strohs auswirkt, ist umstritten.

Infolge der Zerkleinerung werden die Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten der Lignocellulose teilweise aufgebrochen. Durch die damit verbundene Auflockerung des Materials werden bisher für die Mikroorganismen schwer zugängliche Bereiche erreichbar, welches sich positiv auf die Abbaubarkeit auswirkt. Darüber hinaus führt die Zerkleinerung zur Reduzierung der Partikelgröße. Dies führt vor allem bei Materialien mit großer Partikelgröße, wie bspw. Stroh, zu einer verbesserten Handhabbarkeit, einer geringeren Schüttdichte und somit zu einer verringerten Menge an eingeschlossenem Sauerstoff. [Palmowski, 2000; Petschacher, 2001] Ferner

stellte [Sharma et al., 1988] einen Zusammenhang zwischen reduzierter Partikelgröße und erhöhter Biogas- und Methanproduktion fest. Hierbei ist laut [Mundhenke et al., 2002] die Versäuerungsgefahr zu beachten, da das zerkleinerte Material schneller in dessen Monomere abgebaut werden kann. Als eine weitere Folge der Zerkleinerung wird die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche angegeben. Dessen Einfluss wird allerdings von [Isaachson, 1991] in Frage gestellt, da durch die Zerkleinerung nur die äußere Oberfläche angegriffen wird, welche bei porösem, fasereichen Material im Gegensatz zur inneren Oberfläche verschwindend gering ist. Dieser Einfluss ist nur dann erwähnenswert, wenn das Material sehr fein aufgemahlen wird. In Anbetracht der Wirtschaftlichkeit ist dies wegen des erhöhten Energieaufwandes jedoch fraglich [Isaachson, 1991]. Ferner konnten die Versuche nach [Mundhenke et al., 2002] keine Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und Freisetzung von Inhaltsstoffen (als Indikator diente der CSB) herstellen.

Generell haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, dass die Zerkleinerung vorallem bei faserreichem Material (z.B. Stroh) dessen Bioverfügbarkeit erhöht. Dies wirkt sich zum einen auf den erhöhten Abbau in den ersten Tagen und zum anderen auf eine erhöhte Faulgasausbeute aus.

Temperaturbehandlung

Dieser Ansatz der Vorbehandlung beruht auf der Zerstörung strukturreicher Kohlenhydrate bei hohen Temperaturen. Hemicellulose wird ab 200 °C, Cellulose ab 300 °C und Lignin ab 360 °C in deren Monomere aufgespaltet. Folglich sind für einen effektiven Aufschluss Temperaturen ab 200 °C und eine Behandlungsdauer von mindestens 32 h notwendig. Diverse Untersuchungen haben eine zunehmende Bildung der so genannten Maillard- Reaktionen aufgezeigt. Problematisch hierbei ist, dass die reduzierten Zucker und Aminosäuren zu schwer abbaubaren Polymeren reagieren. Behandlungstemperaturen kleiner 100 °C führen laut [Winter, 2003] zwar zur Erhöhung des organischen Abbaugrades, allerdings ist gleichzeitig mit dem Rückgang der abbauspezifischen Gasausbeute zu rechnen. [Hopfner- Sixt et al.; Petschacher, 2001; Radke, 2000; Winter, 2003]

Dampfbehandlung und „Steam Explosion“

Unter der Dampfbehandlung wird die Vorbehandlung des Substrates bei erhöhten Temperaturen und Druck (bis 250 °C und maximal 25 bar) in gesättigter Wasserdampfatmosphäre verstanden. Diese Art der Vorbehandlung kann nochmals in die Dampfbehandlung und die so genannte „Steam Explosion“ eingeteilt werden. Der Unterschied besteht im Druckabbau, welcher bei der Dampfbehandlung langsam und bei der „Steam Explosion“ direkt geschieht. Mit dieser Vorbehandlung werden primär die am leichtesten hydrolisierbaren Hemicellulosen und nur geringe Mengen an Cellulose und Lignin aus dem Verbund gelöst.

Eine Reihe von Untersuchungen haben gezeigt, dass mit einer Erhöhung der Behandlungsdauer und -temperatur eine Zunahme des gelösten Lignins und des Biogasertrages erzielt werden kann. Dem sind der zunehmende Verlust an organischer Masse sowie die Zersetzung der Mono- und Disaccharide, die zur Bildung von Hemmstoffen führen können, entgegen zu halten. Die Hemmstoffe können nach der Dampfbehandlung ausgewaschen werden. Nachteilig daran sind der erhöhte Wasserbedarf und der Austrag der gelösten leicht abbaubaren Substanzen mit dem Wasser aus dem System. [Ballesteros et al., 2006; Raddatz, 1993; Radke, 2000]

Bestrahlung des Substrates

Eine weitere Möglichkeit der Vorbehandlung besteht darin, dass Substrat Gammastrahlen auszusetzen. Die Gammastrahlung bewirkt ab einer Dosis von 100 Mrad die Auflösung des lignocellulären Komplexes und einen signifikanten Anstieg des Celluloseabbaus, da die Cellulose für die Cellulase besser erreichbar ist. [Beardmore et al., 1980; Bono et al., 1985; Hashimoto, 1986; Ibrahim, 1980]

3.5.2 chemische Aufschlussverfahren

Ziel der chemischen Aufschlussverfahren ist das Aufbrechen der kristallinen Strukturen und die Entfernung des Lignins. Diese können mit physikalischen Methoden, wie bspw. Zerkleinerung oder erhöhten Temperaturen, kombiniert werden, wodurch der Wirkungsgrad verstärkt wird. Im Hinblick auf die Dosierung ist anzumerken, dass die Erhöhung der Dosis nicht mit einem verbesserten Abbauergebnis korreliert. Einige Untersuchungen zeigen zwar einen erhöhten Aufschluss des Substrates, doch waren einige Substrate nach der Vorbehandlung für die Mikroorganismen schwerer zugänglich oder wirkten sich hemmend auf diese aus. [Flachowsky, 1987; Hopfner- Sixt; Ibrahim, 1983; Petschacher, 2001; Radke, 2000]

Einsatz von Säuren

Mit der Säurevorbehandlung werden hauptsächlich die Hemicellulose hydrolisiert, wobei der Hauptteil der Cellulose und des Lignins nicht angegriffen werden. Die Hydrolyse der Hemicellulose bewirkt eine Auflockerung der Struktur, welches sich auch positiv auf den Celluloseabbau auswirkt. Der Säurebehandlung ist eine Neutralisation nachzuschalten, da sich die hierbei entstehenden Produkte toxisch auf die Mikroorganismen und somit auf den anaeroben Abbau auswirken. Ferner erfordert die Behandlung mit Säure immer eine physikalische Trennung in eine flüssige und feste Phase. [Petschacher,2001; Rosgaard et al., 2007]

In den in der Literatur dargestellten Untersuchungen wurden im Wesentlichen Schwefel- und Phosphorsäure verwendet. Die Verwendung der Schwefelsäure be-

wirkt den Angriff der kristallinen Bereiche der Cellulose. Dem entgegen wird die Cellulose infolge der Behandlung mit Phosphorsäure durch das Herauslösen der Hemicellulose und der damit im Zusammenhang stehenden Auflockerung des lignocellulären Komplexes verbessert. [Petschacher, 2001; Raddatz, 1993]

Einsatz von Laugen

Der Einsatz von Laugen zur Vorbehandlung von Lignocellulose zur Verbesserung deren anaeroben Abbaubarkeit ist die am weitesten verbreitete Methode. Durch die Zugabe von Laugen werden einerseits die kovalenten Bindungen zwischen Hemicellulose und Lignin gespalten und andererseits Teile der kristallinen Cellulose in deren amorphe Form überführt. Beides bewirkt eine Auflockerung des lignocellulären Komplexes und eine Verbesserung der Abbaubarkeit. Zurückzuführen ist dies auf eine verbesserte Zugänglichkeit der Komponenten für die Mikroorganismen und auf den daraus resultierenden möglichen Kontakt zwischen Wasser, Cellulose und Hemicellulose. Vorteilhaft gegenüber dem Säureeinsatz ist die verminderte Zersetzungsrate der gewonnen Monosaccharide und die Möglichkeit des Recyclings der überschüssigen Lauge. [Flachowsky, 1987; Hartley, 1987; Lethomäki, 2006; Pavlostathis et al. 1984; Petschacher, 2001]

Natronlauge (NaOH) stellt die am häufigsten eingesetzte und effektivste Lauge zur Vorbehandlung von Lignocellulose dar. Diese bewirkt die partielle Aufspaltung der Bindungen des lignocellulären Komplexes, welches zur Verbesserung der anaeroben Abbaubarkeit führt. In der Literatur sind eine Vielzahl verschiedener Verfahrensvarianten bzgl. des Einsatzes von Natronlauge dargestellt, auf die an dieser Stelle jedoch nicht im Detail eingegangen werden. Prinzipiell ist mit einem erhöhten Biogas- und Methanertrag bei zunehmender Behandlungsdauer zu rechnen. Im Vergleich mit alternativen Laugen stellt die Natronlauge die effektivste, allerdings auch die emissions- und kostenintensivste Variante dar. Ferner können beim Einsatz von Natronlauge die leicht abbaubaren Hemicellulosen verloren gehen. Dem kann mit der Neutralisation mit Essigsäure oder Wasser entgegengewirkt werden. Nachteilig an der Neutralisation mit Wasser ist nicht nur der hohe Wasserbedarf, sondern die Auswaschungsverluste an Trockenmasse und den leicht löslichen Kohlenhydraten. [Gebreselassie, 2000; Hadjipanayiotou, 1984; Hashimoto, 1986; Jayasurija; Pavlostathis et al., 1984; Raddatz, 1993; Radke, 2000]

Die Verwendung von Calciumdihydroxid ($Ca(OH)_2$) zeigt nur in Kombination mit Harnstoff oder Natronlauge einen positiven Effekt auf die Abbaubarkeit der Lignocellulose. Aufgrund der geringeren Kosten des $Ca(OH)_2$ gegenüber NaOH sowie der Fähigkeit zur Rückgewinnung aus einem wässrigen Reaktionssystems, besteht die Möglichkeit einen Teil der benötigten Natronlauge (NaOH) durch $Ca(OH)_2$ zu substituieren. [Hashimoto, 1986; Petschacher, 2001]

Der Vorteil von Ammoniak (NH_3), gegenüber den bereits genannten Laugen, ist der Eintrag von Stickstoff in das System. Ammoniak bewirkt die Spaltung der Bindungen

zwischen Lignin und Hemicellulose und die Veränderung der Faserstruktur der Cellulose. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Ammoniaks ist, dass keine auf den anaeroben Abbau toxisch bzw. hemmend wirkenden Nebenprodukte oder Rückstände gebildet werden. Ammoniak kann pur in Wasser gelöst oder in einer festen Verbindung (z.B. Harnstoff) vorliegen. Nachteilig beim Einsatz von Ammoniak sind die zum Teil nur unwesentlichen Verbesserungen der Abbaubarkeit. [Hartley, 1986; Jayasuriya; Petschacher, 2001; Ribeiro, 1991]

3.5.3 biologische Aufschlussverfahren

Grundgedanke der biologischen Methoden besteht in der gezielten Zugabe entsprechender Mikroorganismen zur Beschleunigung des anaeroben Abbaus. Somit soll die Zugabe von Chemikalien bzw. der Einsatz von energie- und arbeitsaufwendigen physikalischen Vorbehandlungsmethoden vermieden werden. Prinzipiell sind zwei Wege möglich. Einerseits können Mikroorganismen, die in der Lage sind extrazelluläre Enzyme zur Aufspaltung strukturreicher Kohlenhydrate zu produzieren, verwendet werden. Andererseits besteht die Möglichkeit diese Enzyme im Vorfeld zu selektieren und als Enzymkomplex dem Substrat zuzuführen.

Verwendung von Mikroorganismen

Weißfäulepilze sind die am häufigsten erforschten und eingesetzten Mikroorganismen, da sie nicht nur über ein breites Spektrum an Enzymen verfügen, sondern neben Cellulose und Hemicellulose auch Lignin abbauen können. Ein Nachteil beim Einsatz von Mikroorganismen ist, dass sie einen Teil der Monosaccharide für die Lebenserhaltung benötigen. Weiterhin benötigen sie eine gewisse Inkubationszeit zur Kolonisierung des Substrates und Entfaltung deren Wirkung. Diesen Zusammenhang haben eine Vielzahl an Versuche bestätigt. Aufgrund dessen ist die Verwendung von Mikroorganismen während der Lagerung ein interessanter Ansatz für saisonal anfallendes Substrat wie bspw. das Stroh. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass die Mikroorganismen gewisse Rahmenbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit etc.) benötigen. [Agosin et al., 1986; Eichlerova et al., 2000; Hatakka, 193; Kamra et al.; Kultu et al.; Radke, 2000; Zadražil, 1977]

Verwendung von Enzympräparaten

Eine weitere Form der Vorbehandlung des Substrates liegt in der Zugabe von Enzymen, die bereits von den Mikroorganismen selektiert wurden. Die gezielte Zugabe von Enzymen kann den anaeroben Abbau effizienter gestalten, indem der Abbau des fermentierbaren Substrates beschleunigt wird bzw. ein Teil des bisher ungenutzt ausgeschleusten Substrates in einer akzeptablen Zeit anaerob abgebaut werden kann. Vorallem der Einsatz nachwachsender Rohstoffe führte zur Entwicklung geeig-

neter Enzympräparate zur Aufspaltung der Lignocellulose und somit zur Steigerung der Biogas- und Methanausbeute. Diese Enzympräparate haben gegenüber dem Einsatz von Mikroorganismen den Vorteil, dass sie häufig schon aktiv sind, bevor die Mikroorganismen den im System benötigten Enzymkomplex gebildet haben. Neben der Verkürzung der Hydrolysephase und der damit im Zusammenhang stehenden Effizienzsteigerung des Abbauprozesses bewirkt der Einsatz von Enzympräparaten ebenso eine verminderte vom Gärrückstand ausgehende Methan- und Geruchsemission. Vorteilhaft gegenüber herkömmlichen Aufschlussverfahren ist, dass die Enzympräparate weder toxisch noch gesundheitsgefährdend und 100%-ig abbaubar sind. Darüber hinaus ist die zusätzliche Arbeitsleistung gering und keine zusätzlichen Apparaturen notwendig.

Tab. 3-5 gibt einen Überblick über die kommerziell verfügbaren Enzympräparate, die primär auf die beschleunigte Hydrolyse von Polymere der pflanzlichen Substanz (Hemicellulose, Cellulose etc) abzielen. [Hölker, 2006; Telschow, 2007a; Telschow et al., 2007b; VTI; Wagner, 2006]

Tab. 3-5: Enzympräparate nach [Telschow, 2006; Bioreact, 2008]

Enzympräparat	Hersteller	Enzyme	Verwendung
Alcalase 2.5 LDX	Novozymes A/S	Protease	Einsatz in Kläranlagen
Cellubrix	Novozymes A/S	Cellulase, Cellubiase	Einsatz in Kläranlagen
Metha*Plus*® L/S 100	BIOPRACT GmbH	Cellulase, Glukanase, Xylanase	Einsatz in Klär- und landwirtschaftlichen Biogasanlagen
bioreact®	Bioreact GmbH	Hydrolytische Enzyme	Einsatz in Biogasanlagen, die NaWaRo, Gras und Mais verarbeiten

3.6 Erkenntnisgewinn für die anstehenden Versuche

Aus dem dargestelltem anaeroben Abbau organischer Substanz und dessen Einflussparameter und der Charakterisierung des anzuwendenden Substrates ergibt sich, dass ein effektiver Einsatz des Strohs aufgrund dessen Zusammensetzung mit Schwierigkeiten behaftet ist. Analog den ausführlichen Darstellungen im vorangegangenen Kapitel, stellen die einzelnen Komponenten sowie deren Zusammenwirken ein Problem für einen effektiven Abbau der anaeroben Mikroorganismen dar, da diese schlecht und nur sehr langsam hydrolisierbar sind. Für einen schnelleren und effektiveren Abbau ist eine Vorbehandlung des Substrates sinvoll. Aus der Vielzahl an möglichen Aufschlussverfahren konnte im Rahmen dieser Arbeit lediglich eine Variante ausgetestet werden. An die Auswahl einer geeigneten Methode wurden folgende Prämissen gestellt:

- Für die anzuwendende Aufschlussmethode wurde noch keine breite Forschungsaktivität für das Substrat Stroh betrieben. Somit fällt die Anwendung von Laugen und Säuren heraus, da diesbezüglich im Rahmen der Futtermitteltechnik schon eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt wurden.
- Ein weiterer Punkt ist die Praxistauglichkeit. Dies bedeutet, dass die Aufschlussmethode mit einem vertretbaren technischen Aufwand auch im Großmaßstab in der Praxis einsetzbar ist. Folglich finden auch Aufschlussmethoden wie bspw. die Sattdampfbehandlung im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung, da diese zwar im Labormaßstab für kleine Mengen zum Teil großen Erfolge erzielen. Es ist allerdings fragwürdig inwiefern diese in der Praxis, aufgrund des hohen technischen Aufwandes, realisierbar und darüber hinaus ökonomisch sinnvoll sind.

Darauf basierend wurde sich für den Einsatz von biologischen Methoden entschieden, da einerseits ein Einsatz im Praxismaßstab denkbar ist und andererseits bisher noch keine breit angelegten Untersuchungen hierzu vorliegen. Aufgrund der bereits in Abschnitt 3.4.3 erwähnten Vor- und Nachteile des Einsatzes von Mikroorganismen und Enzympräparaten, wird in dieser Arbeit der Einfluss von Enzymen auf den anaeroben Abbau von Stroh untersucht. Dies beruht zum einen darauf, dass diese auch bei großen Mengen einfach handhabbar sind und zum anderen zwar schon erfolgreich bei diversem lignocellulären Material, aber noch nicht bei Stroh, eingesetzt wurde.

4 Versuchsprogramm

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die theoretischen Grundlagen geschaffen wurden, werden im Folgenden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche dargestellt. Einleitend hierzu werden zunächst das Versuchsziel definiert und der daraus resultierende Versuchsplan aufgestellt, bevor das Versuchsmaterial, der Versuchsaufbau und die aufzunehmenden Messgrößen mit den daraus abzuleitenden Kennwerten beschrieben werden. Abschließend sind die an die Versuche gestellten Erwartungen nochmals zusammengefasst.

4.1 Versuchsziel

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist die Erprobung des Einsatzes von Stroh in einer perkolierten Trockenvergärung unter Einsatz von Enzymen.

Um die Hauptversuche durchführen zu können, waren Vorversuche zum Mischungsverhältnis erforderlich. Dies liegt darin begründet, dass keine umfangreichen Erfahrungswerte bzgl. des Einsatzes von Stroh in einer perkolierten Trockenfermentation noch die Verwendung von Gärrest als Impfmaterial aus einer Trockenfermentationsanlage, in der Bioabfall verwertet wird, vorhanden sind. Das Ziel dieser Vorversuche lag nicht darin das Mischungsverhältnis in Hinblick auf die einzusetzende Menge an Impfmaterial und der maximalen Biogasausbeute zu optimieren, sondern zu erproben, ob ein anaerober Abbau mit diesem Mischungsverhältnis überhaupt möglich ist.

In den darauf aufbauenden Hauptversuchen erfolgte die Erprobung des Einflusses von Enzymen auf den anaeroben Abbauprozess. Für dieses Ziel war es notwendig zwei Versuchsreihen anzusetzen, die Erste ohne den Einsatz eines Enzympräparates und die Zweite unter Verwendung eines Enzympräparates. Generell ergibt sich der in Tab. 4-1 dargestellte Versuchsplan.

Tab. 4-1: Versuchsplan

Versuchsphase	Versuchsreihe	Beschreibung	Zeitraum
Vorversuche	VV1	Stroh + Inokulum	28.12.07 - 06.01.08
	VV2	Stroh + Inokulum	12.01.08 - 22.01.08
	VV3	Stroh + Inokulum	29.01.08 - 09.02.08
Hauptversuch	HV1	Stroh + Inokulum	13.02.08 - 10.03.08
	HV2	Stroh + Inokulum + Enzympräparat	13.03.08 - 08.04.08
Nebenversuch	NV1	Stroh + Perkolat (+ Enzympräparat)	14.03.2008

Die Vielzahl der Versuchsreihen in der Phase der Vorversuche ergab sich nicht aus der Ermittlung eines geeigneten Mischungsverhältnisses. Veranlassung hierfür waren eine Reihe technischer Probleme, auf die in Kapitel 5 detaillierter eingegangen werden sollen. Basierend auf der Zielstellung der Vorversuche, zu Überprüfen, ob mit dem gewählten Mischungsverhältnis der anaerobe Abbauprozess anläuft, wurde eine Versuchsdauer von 10 Tage gewählt. Die Versuchsdauer der Hauptversuche von 26 Tage richtet sich nach der Verweilzeit, die von der Firma BEKON bzw. GEMES angestrebt bzw. umgesetzt wird.

4.2 Versuchsmaterial

Prinzipiell wurde bei beiden Versuchsreihen das im Fokus dieser Untersuchungen stehende Stroh verwendet und als Inokulum Gärrest. Diese beiden Materialien und das in der Versuchsreihe HV 2 zum Einsatz kommende Metha*Plus*® sollen im Nachstehenden beschrieben werden.

4.2.1 Stroh

Bei dem zu verwendenden Material handelt es sich um Winterweizenstroh, das von der Agrargenossenschaft Bucha eG zur Verfügung gestellt wurde. Das Stroh ist ein Abprodukt von Weizen, welcher für die Lebensmittelproduktion angebaut und folglich im 5. Reifegrad, der Totreife, geerntet wurde. Allgemeine Angaben bzgl. des Strohs sind im vorangegangenen Kapitel ausführlich zu finden. An dieser Stelle sollen lediglich die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen bzgl. des Trockenrückstandes und des organischen Trockenrückstandes in Tab. 4-2 zusammengefasst werden.

Tab. 4-2: Charakteristik des Strohs

Parameter	Stroh
Trockenrückstand [Gew.-% FM]	88,58
organischer Trockenrückstand [Gew.-% TM]	93,71

Weiterführende Analysen des Substrates waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Daher muss sich an dieser Stelle auf die in der Literatur vorhandenen und in Kapitel 3 aufgezeigten Werte gestützt werden.

4.2.2 Inokulum

Bedingt dadurch, dass die Versuche an das Verfahren der BEKON- Trockenfermentationsanlagen anzulehnen waren, wurde als Inokulum der Gärrest einer solchen Anlage verwendet. Aufgrund der Tatsache, dass zu Beginn der Versuche die Anlage in Saalfeld noch nicht stabil lief, wurde für die Vorversuche der Gärrest aus der BEKON- Anlage in München verwendet. In dieser Anlage wird der Bioabfall der Stadt München und Umgebung verwertet. Die Analyse des Gärrestes ergab die in Tab. 4-3 zusammengefassten Werte.

Tab. 4-3: Charakteristik des Gärrestes aus München

Parameter	Gärrest
Trockenrückstand [Gew.-% FM]	40,00
organischer Trockenrückstand [Gew.-% TM]	40,02

Für die Hauptversuche konnte dann der Gärrest der Anlage nach dem BEKON- Verfahren in Saalfeld verwendet werden. Analog zu der Anlage in München wird auch hier hauptsächlich Bioabfall verwertet. Für beide Ansätze der Hauptversuche wurde jeweils frischer Gärrest verwendet, welche die in Tab. 4-4 dargestellten Werte aufwiesen.

Tab. 4-4: Charakteristik des Gärrestes aus Saalfeld

Parameter	Gärrest
HV1	
Trockenrückstand [Gew.-% FM]	26,56
organischer Trockenrückstand [Gew.-% TM]	55,93
HV2	
Trockenrückstand [Gew.-% FM]	27,41
organischer Trockenrückstand [Gew.-% TM]	59,02

Ein Vergleich der Gärreste zeigt, dass der Gärrest aus München einen deutlich geringeren Wassergehalt aufwies als der aus Saalfeld. Dieser hingegen wies in Bezug auf die Trockenmasse einen höheren organischen Trockenrückstand auf, so dass die organische Trockenmasse, bezogen auf 1.000 g Frischmasse, in derselben Größenordnung lagen (Gärrest – München: 160 g oTM/1.000 g FM, Gärrest Saalfeld: 149 bzw. 161 g oTM/1.000 g FM). Eine Ursache hierfür könnte darin begründet liegen, dass der Gärrest aus München saisonbedingt einen sehr hohen Anteil an Nadelgewächsen aufwies.

4.2.3 Enzympräparat Metha*Plus*®

Neben den zwei Substraten kommt in der Versuchsreihe HV2 noch das Enzympräparat Metha*Plus*® als Prozesshilfsmittel zum Einsatz. Laut [Bäuml, 2006] ist dies als Prozess- bzw. Betriebshilfsmittel und nicht als Substrat einzustufen, da das Präparat selbst keine nennenswerte Menge an Biogas erzeugt.

Das im Rahmen der Versuchsreihe HV2 verwendete Enzympräparat Metha*Plus*®, vertrieben durch die Firma COWATEC AG, ist in flüssiger Form Metha*Plus*® L 100 wie auch als rieselfähiges Pulver Metha*Plus*® S 100 bei gleicher Zusammensetzung und Wirkungsweise erhältlich. Für die Versuchsreihe HV2 stand mit Unterstützung der Firma COWATEC AG das Enzympräparat Metha*Plus*® L 100 zur Verfügung.

Dieses Enzympräparat wurde extra für die Steigerung der Biogasbildung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen entwickelt. Entsprechend der in Kapitel 3 beschriebenen Eigenschaften von Lignocellulose und dessen daraus resultierendem Verhalten beim anaeroben Abbau, besteht dieses Enzympräparat aus den cellulose- und hemicellulose-spaltenden Enzymen Cellulase, Xylanase und ß-Glucanase. Diese Enzyme werden mittels eines speziellen biotechnologischen Herstellungsverfahrens aus dem Pilz *Trichoderma reesei* gewonnen. *Trichoderma reesei* ist eine Gattung der Schimmelpilze und wird wegen seiner hohen Abbauraten von Cellulose für die industrielle Produktion von Cellulasen und Multienzymkomplexen wie Metha*Plus*® verwendet.

Vorteilhaft an Metha*Plus*® ist, dass es annähernd zu 100 % biologisch abbaubar, weder toxisch noch gesundheitsgefährdend und einfach, ohne zusätzliche Dosierungs- und Zugabetechniken, zu handhaben ist.

Der Einsatz von Metha*Plus*® ist sowohl im mesophilen als auch im bevorzugten thermophilen Bereich möglich und bei pH- Werten kleiner 7,50. Von Seiten des Herstellers und Vertreibers wird als Dosierung die Zugabe von 100 bis 200 g Metha*Plus*® auf eine Tonne organische Trockensubstanz empfohlen. [Bäuml, 2006; Gerhardt et al.; Kaiser, 2004; Wagner, 2006]

4.3 Versuchsaufbau

Dem Versuchsplan in Tab. 4-1 ist zu entnehmen, dass die Versuche sich in Vorversuche und Hauptversuche gliedern. Aus der differierenden Zielstellung der beiden Versuchsphasen ergaben sich auch die in Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 dargestellten unterschiedlichen Versuchsaufbauten.

4.3.1 Vorversuche

In Abb. 4-1 ist der schematische Versuchsaufbau der Vorversuche dargestellt.

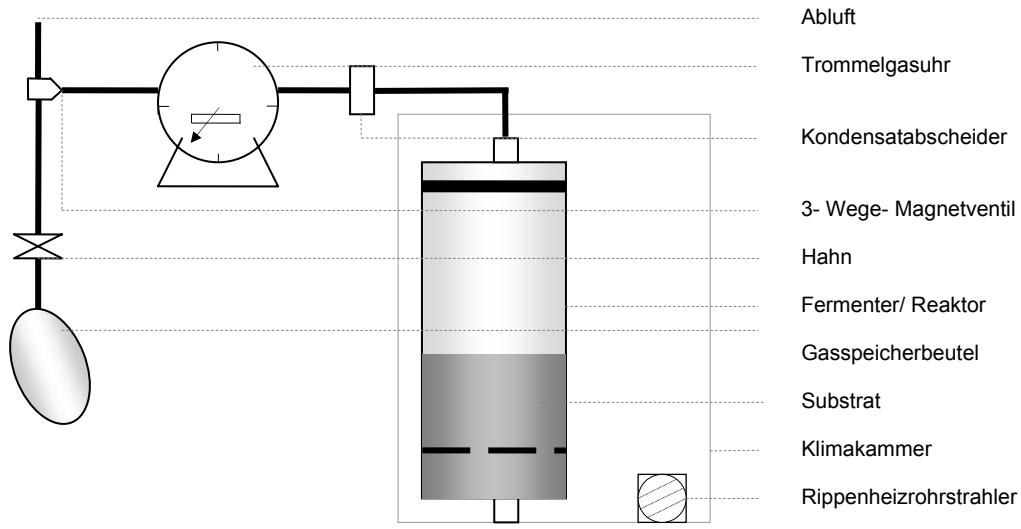

Abb. 4-1: schematischer Versuchsaufbau der Vorversuche

Die verwendeten Reaktoren aus Edelstahl sind in Abb. 4-2 nochmals detailliert dargestellt.

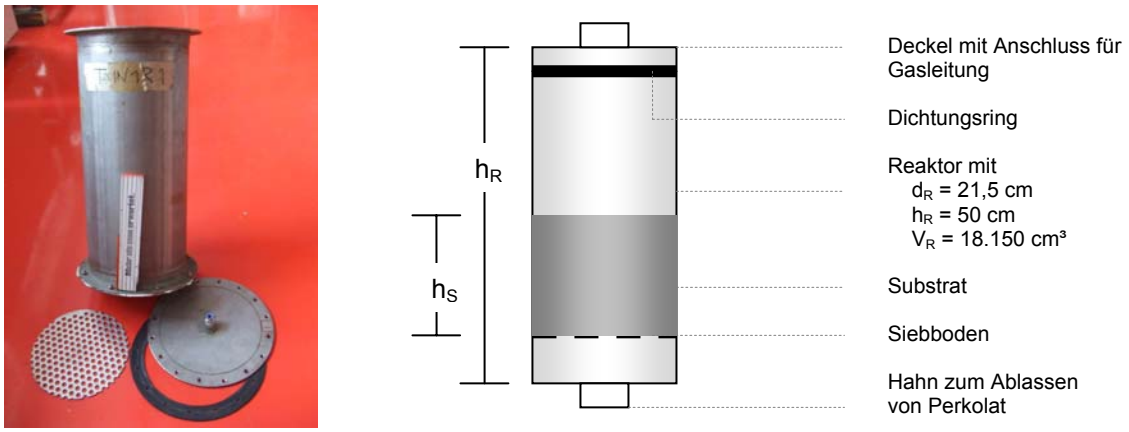

Abb. 4-2: Reaktoren für den Vorversuche

Die Reaktoren in Abb. 4-2 sind mit einem Lochblechboden ausgestattet, so dass das Perkolat hindurch sickern und somit ein Einstau des Substrates verhindert werden kann. Für die Beprobung des Perkolates ist im Boden des Reaktors ein Kugelhahn integriert. Zum Abtransport des gebildeten Biogases befindet sich im Deckel des Reaktors eine Anschlussstelle für die Gasleitung. Die Gasleitung besteht aus Polyamid (PA) und führt zu den nachgeschalteten Komponenten Kondensatabscheider, Trommelgasuhr und Abluft bzw. Gasspeicherbeutel. Zum Schutz der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Trommelgasuhr vor einem erhöhten Eintrag von Wasserstoff wurde ein Kondensatabscheider in den Versuchsaufbau integriert. Hinter der Trommelgasuhr wurde ein Dreiwege- Magnetventil angeordnet, mit dem manuell der Gas-

strom in die Abluft oder in die, für die Analyse der Biogaszusammensetzung notwendigen, Gasspeicherbeutel geleitet werden kann. In Abb. 4-2 ist zu erkennen, dass die Reaktoren zur Gewährleistung einer konstanten Temperatur im mesophilen Bereich in einer Klimakammer angeordnet waren. Die Beheizung der Klimakammer erfolgte mittels eines Rippenheizrohres.

4.3.2 Hauptversuche

Der schematische Aufbau der Hauptversuche ist in Abb. 4-3 dargestellt.

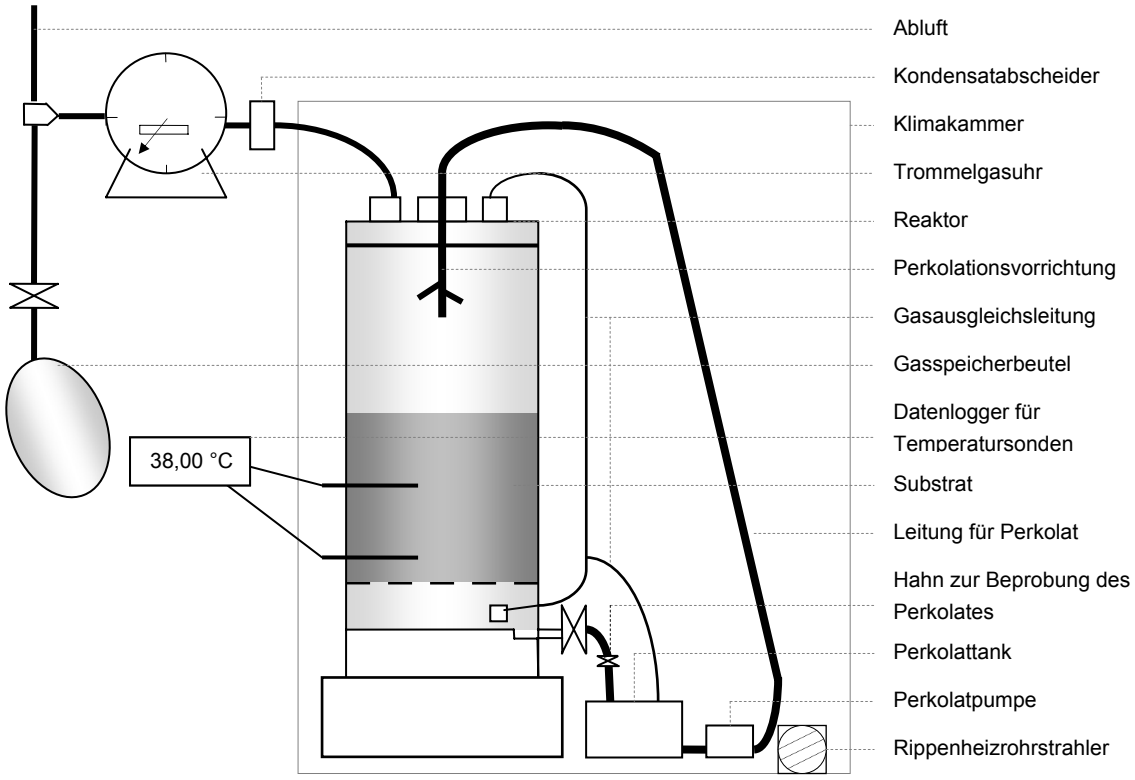

Abb. 4-3: schematischer Aufbau der Hauptversuche

Entsprechend der Vorversuche erfolgt die Ableitung des gebildeten Biogases über eine im Deckel integrierte Anschlussstelle für die Gasleitung. Darüber hinaus sind auch diese Reaktoren mit einem Lochblechboden, zur Ableitung des Perkolates, ausgestattet. Im Gegensatz zu den Reaktoren der Vorversuche haben die Reaktoren der Hauptversuche ein wesentlich größeres Fassungsvermögen. Eine detaillierte Abbildung der Reaktoren mit den Einbauten erfolgt in Abb. 4-4.

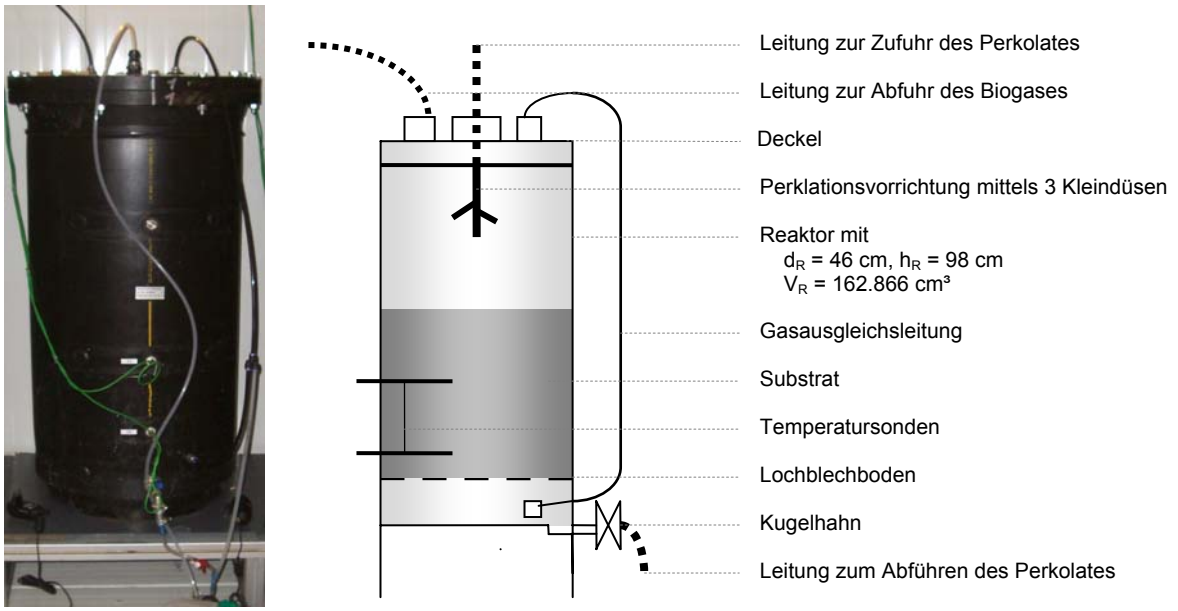

Abb. 4-4: Reaktoren für die Hauptversuche

Der für die Nachbildung des BEKON- Verfahrenskonzepts bedeutendste Unterschied zu den Reaktoren der Vorversuche, ist die Erweiterung der Reaktoren um einen Perkolationskreislauf, die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte. Zu dem Perkolationskreislauf zählen neben Perkolattank, Perkolatpumpe auch eine Verteilungseinrichtung für das Perkolat unterhalb des Deckels. Wie bereits erwähnt, wird das Perkolat unterhalb des Lochblechbodens aufgefangen und könnte dort auch zwischengespeichert werden. In Anbetracht der Tatsache, dass bisher keine Erfahrungswerte bzgl. der Menge des neu gebildeten Perkolates etc. vorhanden sind, wurde ein durchsichtiger Perkolattank in den Versuchsaufbau integriert. Somit war es möglich vor der Perkolation die Menge des zur Verfügung stehenden Perkolates abzuschätzen und gegebenenfalls Perkolat nachzufüllen.

Für die Förderung des unterhalb des Reaktors gespeicherten Perkolates wurde eine Tauchpumpe der Firma CONRAD mit einer maximalen Förderhöhe von 5,50 m und einer Förderleistung von 10 l/min dem Perkolattank nachgeschaltet. Die tatsächliche Förderleistung, die neben der tatsächlichen Förderhöhe auch von der Konsistenz der Flüssigkeit abhängt, wurde empirisch ermittelt. Die tatsächliche Förderleistung der Pumpe beträgt 1,5 l/min. Indem ein Perkolationsintervall von 24 h mit einer Perkolationsdauer von 2 min festgelegt wurde, werden täglich 3 l Perkolat in den Fermenter eingebracht. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des Perkolationskreislaufes ist die Vorrichtung unterhalb des Deckels zur Verteilung des Perkolates, welches folgende Eigenschaften aufweisen sollte. Erstens sollte diese Vorrichtung eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Perkolates über die gesamte Oberfläche des Reaktors ermöglichen. Zweitens muss bedacht werden, dass diese Vorrichtung während einer Versuchsreihe nicht gewartet werden kann. Insofern ist es sinnvoll diese Vorrichtung so zu konzipieren, dass auch bei punktuellen Verstopfungen, infolge der im Perkolat vorhandenen Schwebstoffe, weiterhin eine Verteilung des Perkolates weitestgehend

gewährleistet ist. Drittens war es nicht möglich für diese Vorrichtung Halterungen etc. im Reaktor anzubringen, da diese aus dem schwer zu bearbeitendem Material PE-HD bestehen. Infolge dieser Anforderungen wurde die Abb. 4-5 dargestellte Variante, bestehend aus drei Kleinflächendüsen der Firma GARDENA, gewählt.

Abb. 4-5: Perkolationsvorrichtung

Der von den Düsen ausgehende Durchmesser kann manuell eingestellt werden und zwischen 10 und 40 cm betragen. Bei der Ermittlung der tatsächlichen Förderhöhe wurden die drei Düsen dem Durchmesser des Reaktors angepasst und optimiert. Über die Eignung und Dauerhaftigkeit dieser Vorrichtung konnten erst die Versuchsreihen HV1 und HV2 Aufschluss geben. Die hierbei erzielten Erkenntnisse sind Kapitel 5 zu entnehmen.

Im Zusammenhang mit der Perkolation war es notwendig, den Reaktor mit einer Druckausgleichsleitung auszustatten. Diese ist für die Vermeidung der Druckschwankungen infolge des diskontinuierlichen Betriebes der Perkolatpumpe notwendig. Durch die Druckausgleichsleitung wird der Freiraum unterhalb des Substrates mit dem oberhalb des Substrates verbunden. Somit kann das unterhalb des Substrates infolge des biologisch aktiven Perkolates entstandene Biogas über die Gasausgleichleitung oberhalb des Substrates und von dort über die Gasleitung zur Trommelgasuhr und schließlich in die Abluft bzw. den Gasspeicherbeutel geleitet werden. Parallel dazu entsteht auch im Perkolattank Biogas. Daher wurde der Perkolattank ebenfalls mit einer Gasausgleichsleitung verbunden.

4.4 Versuchsdurchführung

Nachdem die Ziele sowie das verwendete Material und Apparaturen für die einzelnen Versuchsphasen dargestellt wurden, sollen im Nachstehenden die Durchführung der Versuche erläutert werden.

4.4.1 Vorversuch VV

Für die Ermittlung eines praktikablen Mischungsverhältnisses wurde die Angabe

$$\frac{oTM_{Substrat}}{oTM_{Inokolum}} \geq 0{,}5 \qquad \textit{(Gleichung 4-1)}$$

aus der VDI- Richtlinie 4630 als Näherungswert angenommen [VDI, 2006]. Dementsprechend ergibt sich, mittels der in Kapitel 4.2 angegebenen TR und oTR- Gehalte der zwei Substrate, ein Mischungsverhältnis von 30 : 70 (Stroh : Inokulum).

Beide Substrate wurden vor der Befüllung nicht behandelt. Lediglich bei dem Inokulum erfolgte eine Aussortierung von Störstoffen. Anschließend wurden beide Substrate manuell durchmischt und in den in Abb. 4-2 dargestellten Reaktor für eine Verweildauer von 10 Tagen eingebaut. Vor und nach der Versuchsphase erfolgte die Bestimmung des TR- und oTR- Gehaltes. Während der Versuchsdauer wurde in einem Intervall von 24 h die Biogasmenge aufgenommen und die Biogaszusammensetzung analysiert.

4.4.2 Hauptversuch 1 HV1

Die Durchführung des Hauptversuches verlief analog zum Vorversuch. Hierbei wurden zusätzlich täglich die Temperatur in den Reaktoren sowie der pH- Wert des Perkolates aufgenommen.

4.4.3 Hauptversuch 2 HV2

Entsprechend des Versuchsplanes in Tab. 4-1 wurde das Stroh in dieser Versuchsreihe mit dem Enzympräparat Metha*Plus*® vorbehandelt. Die Schwierigkeit besteht hierbei in der geringen Dosis von 0,5 ml des Präparates bei der einzusetzenden Menge an Stroh und die möglichst gleichmäßige Verteilung der Enzyme. Auf dne Erfahrungen von von [Telschow, 2008] und [Höhmann, 2008] gründend, wurde das Metha*Plus*® dem Perkolat zugegeben und darin das Stroh für 12 h bei 35 C in einem verschlossenen Behälter eingeweicht. Nach den 12 h wurde das Stroh ausgewrungen, mit dem Inokulum vermischt und in den Reaktor eingebaut. Das restliche Perkolat wurde in den Perkolatbehälter, für die Perkolation während der 26-tägigen Versuchsdauer, gefüllt. Von dieser Variante wurde sich eine gleichmäßige Verteilung des Enzympräparates im Perkolat und somit die Herstellung eines Kontaktes zwischen dem Enzympräparat und dem Substrat Stroh versprochen. Die infolge der Vorbehandlung in Lösung gegangenen Mono- und Oligosaccharide gehen durch die weitere Verwendung des Perkolates nicht verloren.

4.4.4 Nebenversuch NV1

Ergänzend zu der Versuchsreihe HV2 wurde ein Nebenversuch zur Bestimmung des Einflusses des Enzympräparates Metha*Plus*® auf die Menge der freigesetzten wasserlöslichen organischen Komponenten durchgeführt. In Tab. 4-5 sind die Versuchsreihen mit dem eingesetzten Material aufgelistet.

Tab. 4-5: Versuchsplan des Nebenversuches

Versuchsreihe	Material	Versuchsdauer
NV1-1	Stroh + Perkolat	12 h
NV1-2	Stroh + Perkolat + Metha*Plus*®	12 h
NV1-3	Stroh + Perkolat + Metha*Plus*®	12 h
NV1-4	Stroh + Perkolat + Metha*Plus*®	12 h

Für die Bestimmung des Einflusses des Enzympräparates war die Anordnung einer Versuchsreihe ohne die Zugabe des Enzympräparates (NV1-1) parallel zu den Versuchsreihen NV1-2 bis NV1-4 notwendig. Im Rahmen dieser Versuchsphase war es möglich und sinnvoll, vor und nach der Behandlung den CSB- Gehalt des Perkolates, als Indikator für den Gehalt an biochemischer Energie im Material, welcher von den Mikroorganismen durch Umsetzungsprozesse gewonnen werden kann, zu bestimmen.

4.5 Messgrößen und -geräte

Im Rahmen dieser Versuche sind eine Vielzahl an Messgrößen aufgenommen worden, welche sich in Parameter zur Substratcharakterisierung (Kapitel 4.4.1) und in Parameter zum Betriebsablauf (Kapitel 4.4.2) unterteilen lassen. Mittels dieser aufgenommen Messgrößen können noch keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden, sondern es müssen die in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Kennwerte generiert werden.

4.5.1 Substratparameter

An dieser Stelle wird auf die ausführliche Darlegung der Substratparameter TR, oTR und CSB im Kapitel 3.4 verwiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Bestimmung des TR- und oTR- Gehaltes der Inputstoffe vorgenommen, da sich einerseits das Mischungsverhältnis und andererseits die Biogas- und Methanausbeuten laut Kapitel 4.5.3 auf die organische Trockenmasse (oTM) beziehen. Die Bestimmung des CSB ist lediglich für den Nebenversuch von Bedeutung.

4.5.2 Betriebsparameter

Neben den Parametern zur Charakterisierung des Substrates werden bei den Versuchen folgende Parameter bzgl. des Verlaufes des anaeroben Abbaus aufgenommen.

Biogasmenge

Eine wesentliche Größe bzgl. der Wirksamkeit des anaeroben Abbauprozesses ist die Biogasmenge.

Abb. 4-6: Trommelgasuhr der Firma RITTER

Die Biogasmenge wurde mittels einer in Abb. 4-6 dargestellten Trommelgasuhr der Firma Ritter gemessen. Für diese Versuchreihe standen Trommelgasuhren des Types TG 05/5 mit einem Durchfluss von 1 bis 50 l/h und einer Ablesegenauigkeit von 0,002 l zur Verfügung. Trommelgasuhren sind Verdrängungszähler und bestehen aus einem drehenden Messwerk, der Messtrommel und einer Sperrflüssigkeit (vorzugsweise Wasser, teilweise auch nieder-viskoses Öl).

Zunächst gelangt das Gas über den Gaseingang in die Vorkammer der Messtrommel. Mit dem Eintritt des Gases in die vier starren Messkammern, wird die Rotation der Messtrommel um die Achse des Zählers bewirkt, welcher die Menge des durchströmten Gases anzeigt. Hierbei werden die einzelnen Messkammern gefüllt und infolge der Drehung von einer weiteren Zufuhr abgeschlossen. Anschließend wird das Gas von der Sperrflüssigkeit aus der Messkammer verdrängt, gelangt in das Gehäuse des Gaszählers und schließlich über den Gasausgang zur weiterführenden Versuchsanordnung. [Ritter; Ritter, 2005; Zimmermann, 2003] In diesem Fall wird das Gas entweder in die Abluft abgeleitet oder in einem Gasspeicherbeutel aufgefangen. Die Steuerung erfolgt manuell über ein Drei- Wege- Ventil. Das Auffangen des Biogases in einem Gasspeicherbeutel ist notwendig, um die Zusammensetzung des Biogases bestimmen zu können.

Biogaszusammensetzung

Neben der Menge des entstandenen Biogases ist dessen Zusammensetzung von wesentlicher Bedeutung. Hierbei spielt insbesondere der Methangehalt eine Rolle, da diese Komponente letztendlich in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) zu Strom umgewandelt werden kann. Ferner kann mit der Bestimmung des Methangehaltes eine Aussage bzgl. der Aktivität der acidogenen und methanogenen Mikroorganismen getroffen werden.

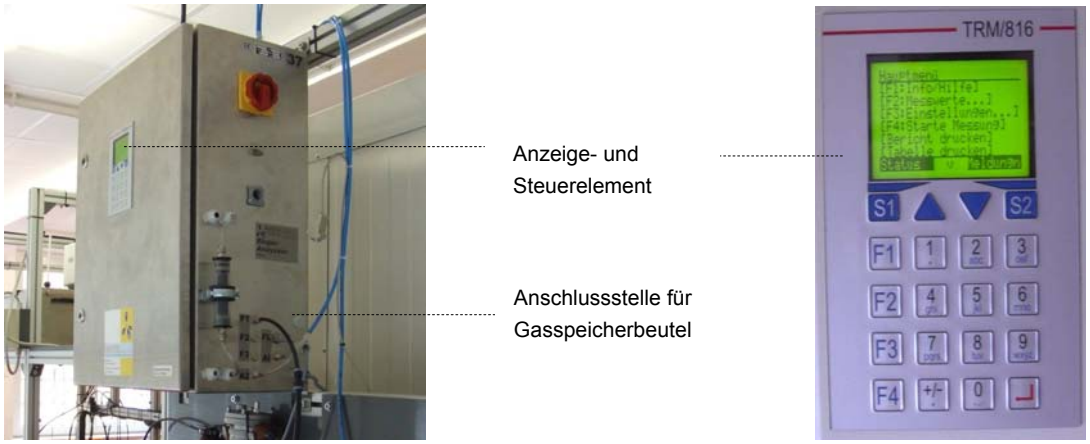

Abb. 4-7: Gasanalysegerät der Firma AWITE

Für die in dem Gasgemisch Biogas enthaltenen Komponenten werden selektive Messverfahren angewandt. Das in Abb. 4-7 dargestellte, zur Verfügung stehende Gasanlysegerät der Firma AWITE des Types TRM/816 ist in der Lage, den Gehalt an Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff zu messen. Die Bestimmung des Methan- und Kohlendioxidgehaltes beruht auf der Infrarotabsorptionsspektroskopie. Bei diesem Messprinzip wird die Eigenschaft der verschiedenatomigen Gase zur Absorption eines charakteristischen Wellenlängenbereiches im infraroten Spektrum genutzt. Die Konzentration des jeweiligen Gases wird durch die Intensität der Schwächung des Lichtstrahles, während des Durchganges des Biogases bestimmt (da davon abhängig). Das Zweistrahl-Verfahren der Sensoren bewirkt die Kompensation verschiedener Einflussverfahren durch die Zuhilfenahme eines zusätzlichen Referenzkanals.

Die Messung der Komponenten Schwefelwasserstoff und Wasserstoff erfolgt elektrochemisch. Die elektrochemischen Sensoren sind mit einer Salzlösung ausgestattet, an deren Elektrolyten die Gase diffundieren und dort eine chemische Reaktion bewirken. Folge dieser chemischen Reaktion ist ein elektrischer Strom, der gemessen werden kann und von der Konzentration des Gases abhängt. [Awite, 2008; Fickert, 2005; Ott, 2002; Zimmermann, 2003]

Basierend darauf, dass die Sensoren eine gewisse Reaktionszeit aufweisen, muss das Biogas ca. 60 bis 90 s über diese geleitet werden, um einen aussagekräftigen

Messwert zu erhalten. Hierfür wird eine Biogasmenge von ca. 2,5 l benötigt. Für die Bereitstellung des Biogases wird dieses in Gasspeicherbeuteln gesammelt. Diese wurden von der Firma Linde mit einem Fassungsvermögen von 5,5 l verwendet und bestehen aus einem Verbund von fünf Schichten aus Polyester, Polyvinylchlorid, Aluminiumfolie, Polyamid und Polyethylen hoher Dichte. Sie sind gasundurchlässig und gehen keine Reaktion mit dem enthaltenen Gas ein. [Ritter, 2005]

pH- Wert

Gemäß Kapitel 2.4 stellt der pH- Wert einen wichtigen Indikator für die Qualität und Stabilität des anaeroben Prozesses dar, da er durch den Gehalt der organischen Säuren bestimmt wird und somit Aussagen über den Trend des anaeroben Abbauprozesses möglich sind. Nicht nur wegen der Aussagefähigkeit, sondern auch wegen dessen einfacher Bestimmung ist der pH- Wert als Betriebsparameter geeignet. [Amon, 2006; Zimmermann, 2003] Für die Bestimmung des pH- Wertes wurden die in Abb. 4-8 dargestellten Apparaturen verwendet.

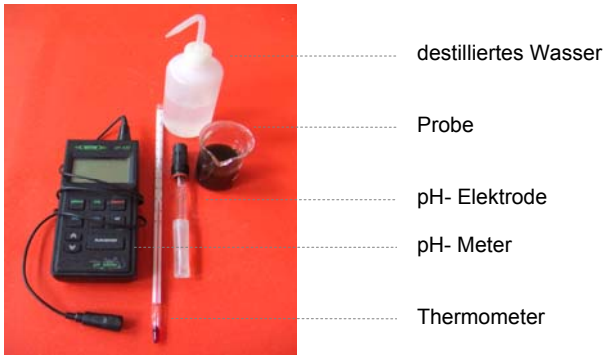

Abb. 4-8: Apparaturen für die pH- Wert- Analyse

Zur Bestimmung des pH- Wertes ist eine pH- Elektrode notwendig. Für diese Versuchsreihe wurden hierfür Einstabsmessketten verwendet, bei der die Glaselektrode und die Bezugselektrode in einer Elektrode vereint sind. Die pH- Elektrode wird an das pH- Meter angeschlossen, welches die Spannungen (=Sensorsignale) in pH-Werte (=Normsignale) umwandelt. Hierfür wurde das pH- Meter der Firma Wissenschaftlich Technische Werkstätten GmbH (WTW) des Types pH 330 verwendet. Bedingt dadurch, dass der pH- Wert wesentlich von der Temperatur des Mediums abhängig ist, erfolgte parallel eine Temperaturmessung. [Knoch, 1993; Zimmermann, 2003]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde täglich der pH- Wert des Perkolates bestimmt.

Temperatur

Wie bereits im Kapitel 2.4 ausführlich dargestellt, arbeiten die Mikroorganismen in einem bevorzugten Temperaturbereich. Zur Kontrolle wurde daher die Temperatur im Fermenter, mittels eines NiCr-Ni Thermoelement Typ J der Firma Ahlborn, in zwei verschiedenen Höhen aufgenommen. Damit sollte gewährleistet werden, dass Ausfälle des Heizsystems sowie ungewöhnliche Temperaturentwicklungen innerhalb des Fermenters ausgeschlossen bzw. mittels des Heizsystems dem entgegengesteuert werden können. Dabei sollte die Temperatur möglichst konstant gehalten werden.

4.5.3 Kennwerte

Für die Auswertung der Versuche müssen die aufgenommenen Parameter in vergleichende Kennwerte umgerechnet werden.

Biogasausbeute

Der erste Schritt zur Berechnung der Biogasausbeute ist die Umrechnung der täglich produzierten Biogasmenge von den an der Trommelgasuhr abgelesenen Werten in die Biogasrate [l_N/d] in Normliter, gemäß der Gleichung 4-2.

$$V_{BG-bildungsrate}(M) = V_{BG,abgel.} * \frac{p_{UG} - p_W}{p_N} * \frac{T_N}{T_{UG}} \qquad \textit{(Gleichung 4-2)}$$

mit
- $V_{BG\text{-}bildungsrate}$ (M) - Biogasbildungsrate der Mischung [l_N/d]
- $V_{BG,abgel}$ - an Trommelgasuhr abgelesenes Biogasvolumen [l/d]
- p_{UG} - Umgebungsdruck [mbar]
- p_{WD} - Dampfdruck des Wassers bei 38 °C, p_{WD} = 63,20 [mbar]
- p_N - Normdruck, 1.013 [mbar]
- T_N - Normtemperatur, 273,15 [K]
- T_{UG} - Umgebungstemperatur [K]

Basierend darauf kann anhand Gleichung 4-3 die Biogasmenge [l_N] eines bestimmten Tages n berechnet werden.

$$V_{BG}(M) = \sum_{d=0}^{d=n} V_{BG-bildungsrate}(M) \qquad \textit{(Gleichung 4-3)}$$

mit
- V_{BG} (M) - kumulierte Biogasmenge der Mischung [l_N]
- $V_{BG\text{-}bildungsrate}$ (M) - Biogasbildungsrate der Mischung [l_N/d]

Die in Gleichung 4-2 berechnete Biogasbildungsrate wird in Gleichung 4-4 auf die Trockenmasse bezogen und ergibt die Biogasrate.

$$V_{BG-rate}(M) = \frac{V_{BG-bildungsrate}(M)}{m_{oTM}(M)} \qquad \textit{(Gleichung 4-4)}$$

mit $V_{BG\text{-}rate}$ (M) - Biogasrate der Mischung [l_N/(kg oTM*d)]
$V_{BG\text{-}bildungsrate}$ (M) - Biogasbildungsrate der Mischung [l_N/d]
m_{oTM} (M) - Masse der organischen Substanz der Mischung [kg oTM]

Das Aufsummieren der Biogasraten ergibt nach Gleichung 4-5 die Biogasausbeute.

$$V_{BG-ausbeute}(M) = \sum_{d=0}^{d=n} V_{BG-rate}(M) \qquad \textit{(Gleichung 4-5)}$$

mit $V_{BG\text{-}ausbeute,}$(M) - Biogasausbeute der Mischung [l_N/(kg oTM)]
$V_{BG\text{-}rate,}$ (M) - Biogasrate der Mischung [l_N/(kg oTM*d)

Anhand dieser Formeln wurden bisher die Biogasbildungsrate, -rate sowie –ausbeute zunächst für die Mischung der beiden Substrate bei dem gegebenem Mischungsverhältnis berechnet. Damit jedoch Aussagen über die Biogasmenge, -rate und -ausbeute des Strohs getroffen werden können, ist es notwendig, den Anteil des Inokulums herauszurechnen. Hierfür wurde parallel zu den Reaktoren mit den verschiedenen Mischungen ein Reaktor mit Inokulum, ohne die Zugabe eines anderen Substrates, unter den gleichen Reaktionsbedingungen betrieben. Somit kann die hierbei entstandene Menge anteilig auf die Masse, der in der Mischung enthaltenen Referenz, herausgerechnet werden. Die Biogasrate von Stroh kann entsprechend Gleichung 4-6 berechnet werden.

$$V_{BG-bildungsrate}(S) = V_{BG-bildungsrate}(M) - V_{BG-rate}(IN) * m_{oTM}(INinM) \qquad \textit{(Gleichung 4-6)}$$

mit $V_{BG\text{-}bildungsrate}$ (S) - Anteil der Biogasbildungsrate des Strohs [l_N/d]
$V_{BG\text{-}bildungsrate}$ (M) - Biogasbildungsrate der Mischung [l_N/d]
$V_{BG\text{-}rate}$ (IN) - Biogasausrate des Inokulums (aus Referenzansatz) [l_N/(kg oTM*d)]
m_{oTM} (INinM) - Masse der organischen Trockensubstanz des Inokulums in der Mischung [kg oTM]

Daraus resultierend können anhand der Gleichungen 4-7 und 4-8 die Biogasrate und die Biogasausbeute des Strohs bestimmt werden.

$$V_{BG-rate}(S) = \frac{V_{BG-bildungsrate}(S)}{m_{oTM}(S)} \qquad \textit{(Gleichung 4-7)}$$

mit $V_{BG\text{-}rate}$ (S) - Biogasrate des Strohs [l_N/(kg oTM*d)]
$V_{BG\text{-}bildungsrate}$ (S) - Biogasbildungsrate des Strohs [l_N/d]
m_{oTM} (S) - Masse der organischen Substanz des Strohs in der Mischung [kg oTM]

$$V_{BG-ausbeute}(S) = \sum_{d=0}^{d=n} V_{BG-rate}(S) \qquad \textit{(Gleichung 4-8)}$$

mit $V_{BG\text{-}ausbeute}$ (S) - Biogasausbeute des Strohs [l_N/(kg oTM)]
$V_{BG\text{-}rate}$ (S) - Biogasrate des Strohs [l_N/ kg oTM*d)]

An dieser Stelle ist anzumerken, dass bei dieser Bilanzierung dem Inokulum ein analoges Abbauverhalten in den Reaktoren ohne und mit Stroh unterstellt wird. Diese Annahme kann als Grundlage für die Abschätzung der Biogasrate und -ausbeute durch das Substrat Stroh getroffen werden. In der Realität herrschen, aufgrund der Ab- bzw. Anwesenheit des Substrates Stroh, in den verschiedenen Reaktoren auch verschiedene Prozessbedingungen (pH- Wert, Konzentration der Säure, Pufferwirkung, etc.). Daher sind die Biogasbildungsrate (Gleichung 4-6) sowie die, mittels den Gleichungen 4-7 und 4-8 berechnete Biogasrate und -ausbeute im Kontext zu betrachten.

Methanertrag

Wie bereits im Abschnitt 4.1 erwähnt, ist neben der entstandenen Biogasrate und –ausbeute auch deren Zusammensetzung von Interesse. Basierend auf der Biogasrate und –ausbeute können mittels der Gleichungen 4-9 und 4-10 die Methanraten bzw. –ausbeuten berechnet werden.

$$V_{CH4-rate}(S) = V_{BG-rate}(S) * c_{CH4} \qquad \textit{(Gleichung 4-9)}$$

mit $V_{BG\text{-}rate}(S)$ - Biogasrate des Strohs [l_N/(kg oTM*d)]
$V_{CH4\text{-}rate}(S)$ - Methanrate des Strohs [l_N(/kg oTM*d)]
c_{CH4} - Konzentration an Methan im Biogas [Vol.-%]

$$V_{CH4-ausbeute}(S) = \sum_{d=0}^{d=n} V_{CH4-rate}(S) \qquad \textit{(Gleichung 4-10)}$$

mit $V_{CH4\text{-}ausbeute}(S)$ - Methanausbeute des Strohs kumuliert[l_N/kg oTM]
$V_{CH4\text{-}rate}(S)$ - Methanrate des Strohs [l_N/kg oTM*d]

4.6 Erwartungshaltung an die Versuche

Auf den in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Grundlagen stützend, werden bei den durchzuführenden Versuchen folgende Ziele mit der hier dargelegten Erwartungshaltung verfolgt.

1. geeignetes Mischungsverhältnis

Im Rahmen dieser Arbeit soll lediglich ein geeignetes Mischungsverhältnis ermittelt werden. Dies bedeutet, dass hier keine Optimierung des Mischungsverhältnisses weder in Hinblick auf einen minimalen Mengeneinsatz an Inokulum, noch auf eine maximal zu erzielende Biogas- und Methanausbeute erfolgt.

2. Abbauverhalten des Strohs bei der Trockenvergärung

Aufgrund der Tatsache, dass bisher keine Daten zum Abbauverhalten des Strohs in einer Trockenfermentation vorhanden sind, können mittels der Versuchsreihe HV1 bereits Aussagen über die generelle Entwicklung der Biogas- und Methanausbeute von unbehandeltem Stroh getroffen werden.

3. Einfluss der Perkolation auf den Abbauprozess

Resultierend aus der unterschiedlichen Ausstattung der Reaktoren, in den Vorversuchen mit und in den Hauptversuchen ohne Perkolation, können ebenso Aussagen bzgl. des Einflusses der Perkolation auf den Abbauprozess getroffen werden. Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, wird sich von der Perkolation eine verbesserte Verteilung der Nährstoffe, Spurenelemente und des Wassers im Fermenter versprochen. Folglich kann angenommen werden, dass bei dem Perkolationsverfahren ein verbesserter Nährstoffaustausch erfolgt, womit die Abbauprozesse begünstigt werden. Infolgedessen kann von einer erhöhten Biogas- und Methanausbeute sowie eines verbesserten Abbaugrad zu einem definierten Versuchstag ausgegangen werden. Betrachtet man hingegen eine bestimmte Menge an zu bildendem Biogas, so kann damit gerechnet werden, dass diese durch die Implementierung einer Perkolationsvorrichtung zu einem früheren Zeitpunkt im Abbauprozess erreicht wird.

4. Einfluss der Enzyme auf den Abbauprozess

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist das wesentliche Ziel der Versuche die Ermittlung des Einflusses von Enzymen auf den Abbau von Stroh in einer perkolierten Trockenfermentation. Stützend auf die Tatsache, dass die Zugabe von cellulose- und hemicellulose- spaltenden Enzymen die Lignocellulose schneller und umfassender aufspalten, ist anzunehmen, dass mehr Kohlenhydrate abgebaut werden können und somit der anaerobe Abbau des Materials gefördert wird. Demzufolge kann eine weitere Beschleunigung des anaeroben Abbaus bzw. eine Erhöhung der Biogas- und Methanausbeute zu einem bestimmten Zeitpunkt im Abbauprozess erwartet werden.

5 Darstellung der Versuchsergebnisse

Anknüpfend an die aufgestellten Erwartungshaltungen, sind für die Versuchsreihen einige Rahmenbedingungen festzulegen, so dass ein Vergleich der einzelnen Versuchsreihen möglich ist. Folgende Rahmenbedingungen wurden für die durchgeführten Versuchsreihen definiert:

- Trockenvergärung mit Perkolation,
- Batchbetrieb,
- einstufig und
- mesophil (ca. 38 °C).

Darüber hinaus wurde für alle Versuchsreihen das in den Vorversuchen ermittelte Mischungsverhältnis, bezogen auf die organische Trockenmasse (oTM), verwendet. Das eingesetzte Substrat Weizenstroh entstammt einer Ernte, so dass es sich nicht nur um die gleiche Sorte, sondern auch um denselben Reifegrad handelt. Als Inokulum wurde jeweils frischer Gärrest verwendet. Weiterhin wurde bei beiden Hauptversuchsreihen das Perklationsintervall von 2 min je 24 h nicht verändert.

Im Nachstehenden sind die Ergebnisse, gegliedert nach den einzelnen Versuchsreihen gegliedert, dargestellt.

5.1 Vorversuch VV 3

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, führte lediglich die Versuchsreihe VV 3 zu brauchbaren Ergebnissen, die im Folgenden dargestellt werden.

Technik

Ursache für die Undienlichkeit der Versuchsreihen VV1 und VV2 liegt nicht in der Wahl eines geeigneten Mischungsverhältnisses, sondern in diversen technischen Problemen. Es konnten noch einige Schwachstellen im Versuchsaufbau aufgetan werden, welche für die nachfolgenden Versuchsreihen VV3 und die Hauptversuche HV1 und HV2 eliminiert wurden.

Temperatur

Bedingt dadurch, dass die Reaktoren nicht mit Temperatursonden ausgestattet waren, konnte lediglich die Umgebungstemperatur in der Klimakammer bestimmt werden. Mittels dieser Größe wären ein technische Defekt des Heizelementes etc. ebenso bemerkt worden. Die tägliche Kontrolle hat eine konstante Temperatur von 38 °C im Innenraum der Klimakammer ergeben.

pH- Wert

Eine Beprobung des pH- Wertes war nicht möglich, da die Kugelhähne am Reaktorboden aufgrund Undichtigkeiten mit Blindstutzen versehen werden mussten. Ferner hat sich am Ende der Versuchsreihe gezeigt, dass sich unterhalb des Siebbodens kein Sickerwasser zur Bestimmung des pH- Wertes gebildet hatte. Somit bleiben für die Bewertung dieser Versuchsreihe lediglich die Biogas- und Methanausbeute der einzelnen Versuchsansätze.

Biogasproduktion

Die erzielten Biogasraten und -ausbeuten der jeweiligen Versuchsansätze werden einerseits für die Mischung (IN+S) und andererseits für das Stroh an sich (S) im Rahmen der Darstellung der Versuchsergebnisse aufgeführt. Die Berechnung der spezifischen Biogasrate des Strohs enthält die Annahme, dass der Abbauprozess des Inokolums mit Substrat genau so verläuft wie ohne. Jedoch können diese, aufgrund der verschiedenen Prozessbedingungen, wie pH- Wert, Säurekonzentration, Wasser- und Nährstoffangebot, etc., differieren. Resultierend daraus ist zunächst in Abb. 5-1 der Verlauf der Biogasrate für die Mischungen IN+S sowie der Referenz IN dargestellt.

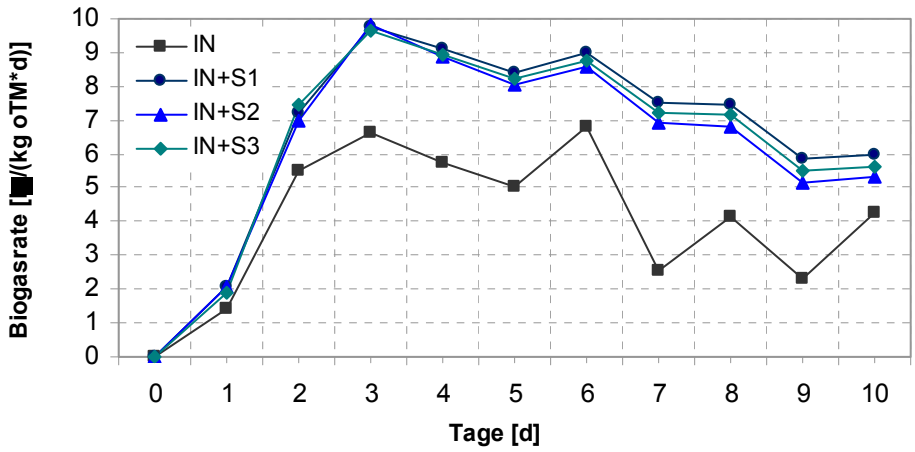

Abb. 5-1: Biogasraten VV3

Prinzipiell ist in Abb. 5-1 eine gute Parallelität der einzelnen Versuchsansätze (1-3) zu erkennen. Die Mischungen IN+S erreichen am 3. Versuchstag deren maximalen Wert und flachen anschließend langsam ab. IN weist auch am 3. Versuchstag eine hohe Biogasrate auf, welche anschließend leicht zurückgeht. Das Maximum wird allerdings erst am 6. Versuchstag erreicht.

Mittels des in Kapitel 4.5 vorgestellten Berechnungsmodells, ergibt sich für das Stroh (S) der in Abb. 5-2 dargestellte Verlauf der spezifischen Biogasrate.

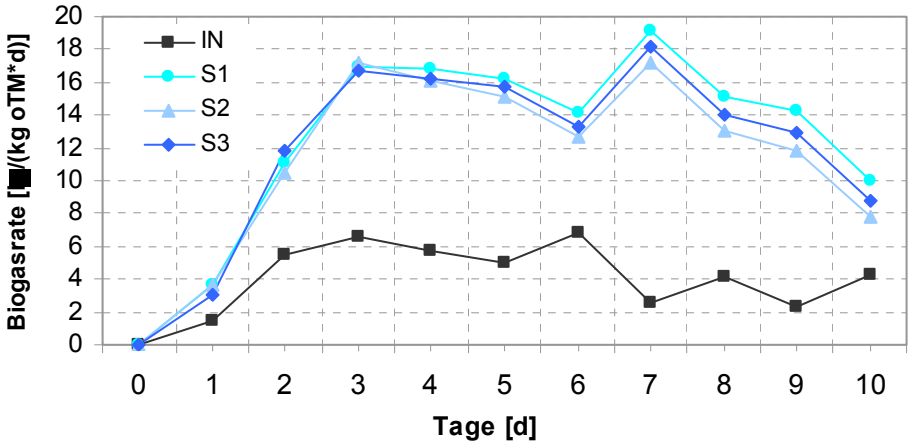

Abb. 5-2: spezifische Biogasraten VV3

Der Vergleich von Abb. 5-1 mit Abb. 5-2 zeigt einen deutlichen Unterscheid in Höhe und Verlauf der Biogasrate. Ursache für die differierende Höhe ist in der Bezugsgröße zu finden. Wohingegen sich Abb. 5-1 auf 1.000 g der Mischung, bestehend aus 300 g Stroh und 700 g Inokolum, bezieht, ist in Abb. 5-2 die spezifische Biogasrate des Strohs dargestellt, welche sich auf 1.000 g oTM Stroh bezieht. Bezüglich des Verlaufes ist in Abb. 5-2 erkennbar, dass das Stroh zwar auch am 3. Versuchstag einen hohen Wert aufweist, das Maximum jedoch erst am 7. Versuchstag nach einem Rückgang bis hin zum 6. Versuchstag erreicht wird. Aufgrund des in Kapitel 4.5.3 beschriebenen Berechnungsmodells bewirkt eine hohe Biogasrate des Inokulums eine verminderte Biogasrate des Strohs und dem entgegengesetzt, eine niedrige Biogasrate des Inokulums eine erhöhte Biogasrate des S. Folglich ist der starke Abfall der Biogasrate von dem Stroh am 6. Versuchstag und der darauf folgende enorme Anstieg am 7. Versuchstag im Kontext zu sehen.

Die Biogasraten ergeben aufsummiert die, in Abb. 5-3 dargestellten, Biogasausbeuten für IN+S.

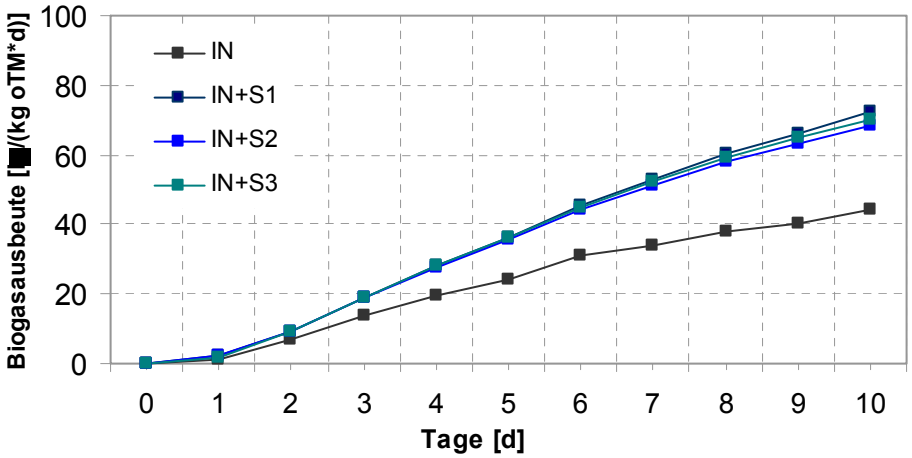

Abb. 5-3: Biogasausbeuten VV3

Ergänzend zu Abb. 5-3 sind in Abb. 5-4 die spezifischen Biogasausbeuten abgebildet.

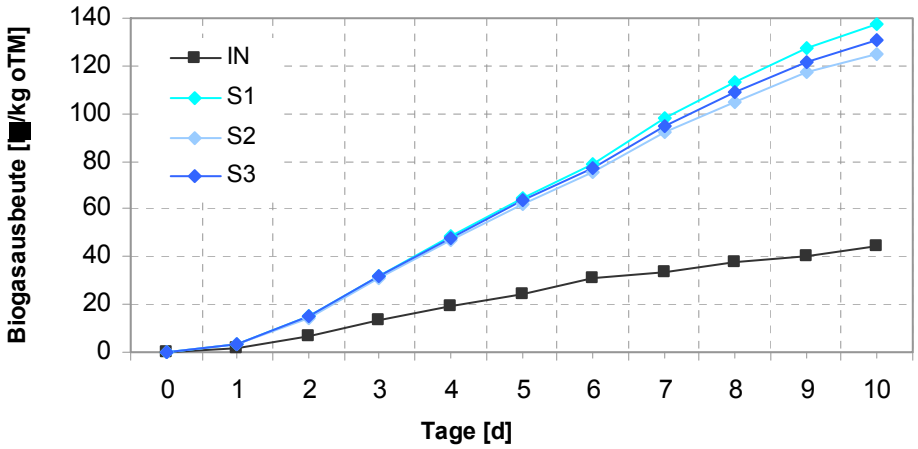

Abb. 5-4: spezifische Biogasausbeuten VV3

Analog Abb. 5-1 und Abb. 5-2 sind auch in Abb. 5-3 bzw. Abb. 5-4 eine gute Übereinstimung der drei Versuchsansätze sowie der Unterschied zwischen IN+S bzw. S und IN zu erkennen. Alle dargestellten Biogasausbeuten befinden sich noch in der Steigungsphase, auch wenn der Anstieg mit der zunehmenden Versuchsdauer leicht abflacht. Ein Übergang in die Verzögerungsphase ist trotz dessen noch nicht sichtbar.

Methanproduktion

Neben der Biogasrate und -ausbeute wird für die Ermittlung der Methanrate und -ausbeute der Methangehalt benötigt, welcherr in Abb. 5-5 aufgeführt ist. Der Methangehalt konnte erst ab dem 2. Versuchstag bestimmt werden, da zuvor nicht genügend Biogas für die Analyse produziert wurde.

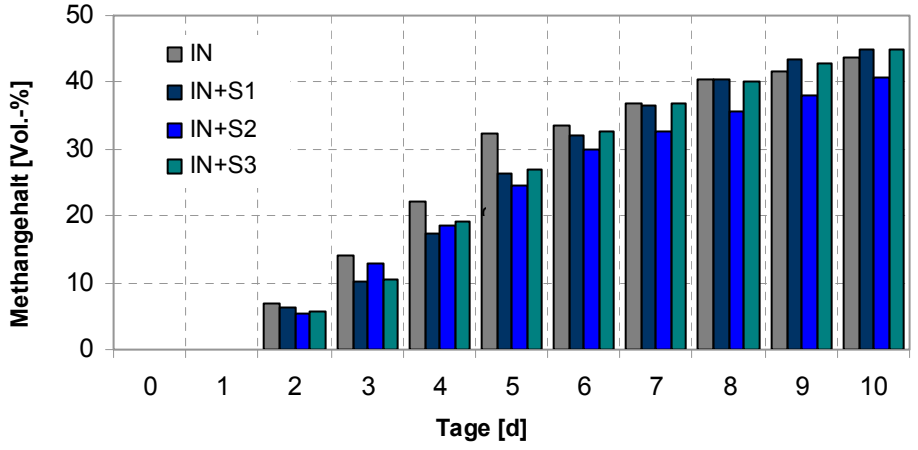

Abb. 5-5: Methangehalte VV3

Alle vier Versuchsansätze weisen über die gesamte Versuchsdauer einen Anstieg des Methangehaltes auf. Bis zum 8. Versuchstag weist das Inokulum einen höheren Methangehalt auf, als die Mischungen. Danach übersteigen zumindest die Mischungen IN+S1 und IN+S3 den Methangehalt des IN. Der Methangehalt von allen dargestellten Versuchsansätze übersteigen innerhalb der 10 Tage der Versuchsreihe nicht die 50 Vol.-%.

Aufgrund des erst ab dem 2. Versuchstag ermittelten Methangehalts, kann auch die in Abb. 5-6 aufgeführte Methanrate von IN+S erst ab diesem Zeitpunkt ermittelt werden.

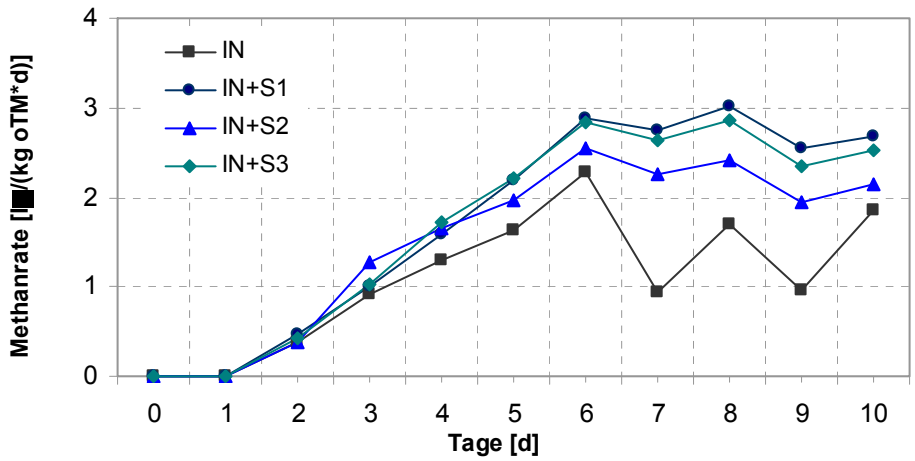

Abb. 5-6: Methanraten VV3

Die Graphen in Abb. 5-6 weisen einige Unterschiede zu der Biogasrate auf. Bei den Mischungen IN+S ist bis zum 6. Versuchstag ein Anstieg der Methanrate zu verzeichnen, die anschließend einen nahezu konstanten Wert bei 3 l_N/(kg oTM*d) bis zum Versuchsende annimmt.

Ergänzend hierzu sind in Abb. 5-7 die spezifischen Methanraten aufgeführt.

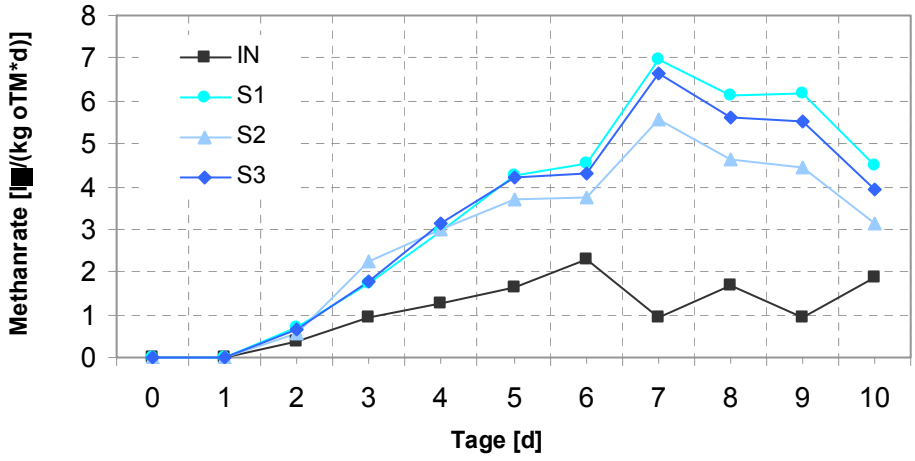

Abb. 5-7: spezifische Methanraten VV3

Abb. 5-7 zeigt, dass die Graphen für S bis zum Maximum am 7. Versuchstag annähernd konstant ansteigen und danach wieder absinken. Der hohe Wert der Biogasrate in Abb. 5-2 am 3. Versuchstag wird bei der Biogasrate durch den zunehmenden Methangehalt abgeschwächt.

Resultierend aus den Methanraten ergeben sich die in Abb. 5-8 dargestellten Methanausbeuten für die Mischungen.

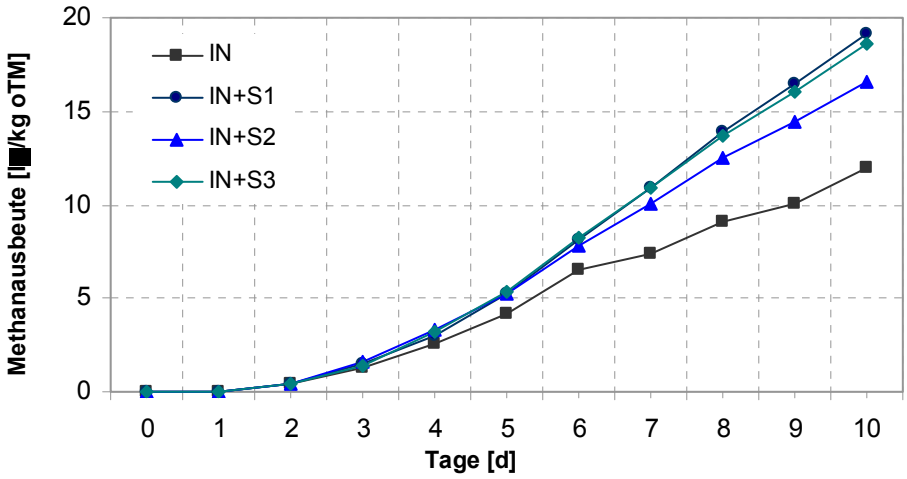

Abb. 5-8: Methansausbeuten VV3

Wie bereits Abb. 5-6 zeigt auch Abb. 5-8 gegenüber der Biogasausbeute eine zunehmende Streuung der Werte der einzelnen Versuchsansätze. Die verminderte Methanausbeute von IN+S2 gegenüber den anderen beiden Versuchsansätzen beruht auf der vergleichsweise verminderten Biogasausbeute und dem deutlich niedrigeren Methangehalt von IN+S2.

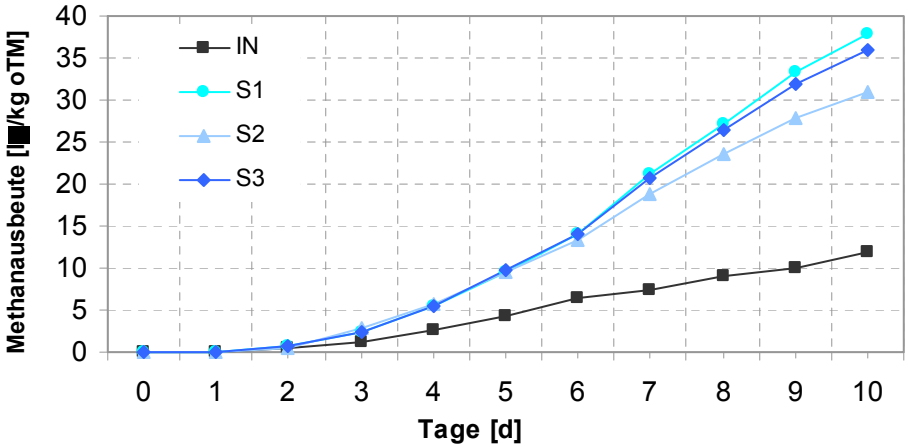

Abb. 5-9: spezifische Methanausbeuten VV3

Basierend auf den im Absatz zu der Biogasausbeute aufgeführten Gründen, ist auch in Abb. 5-9 eine deutlich höhere Methanausbeuten für S als für IN+S zu erkennen.

Prinzipiell zeigen Abb. 5-4 und Abb. 5-9 einen typischen Verlauf der Biogas- bzw. Methanausbeute. Nach VDI 4630 sind die Biogas- bzw. Methanausbeuten mit dem geringen, aber steten Anstieg, typisch für den anaeroben Abbau von schwer abbaubarem Substrat. Weiterhin zeigen diese Werte ein Anlaufen des anaeroben Abbauprozesses. Somit wurde die Zielstellung dieser Versuchsreihe, ein geeignetes Mischungsverhältnis zu ermitteln, erreicht.

In Tab. 5-1 sind die im Rahmen dieser Versuchsreihe erzielten Biogas- und Methanausbeute zusammengefasst.

Tab. 5-1: Zusammenfassung der Werte VV3

	VA 1	**VA 2**	**VA 3**	**MW**
	Mischung (IN+S)			
Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	74	70	72	72
Methanausbeute [l_N/kg oTM]	20	18	19	19
	Stroh (S)			
Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	142	128	135	135
Methanausbeute [l_N/kg oTM]	40	32	37	37

5.2 Hauptversuch HV1

Die Hauptversuche wurden auf der Basis, des im Vorversuch ermittelten Mischungsverhältnis durchgeführt. Für die Ermittlung des Einflusses der Enzyme war zunächst die Versuchsreihe HV 1 mit unbehandeltem Stroh notwendig, dessen Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden.

Technik

Zu Beginn der Versuchsreihe zeigte sich, dass noch eine weitere Verbindung zwischen Perkolatbehälter und der Gasausgleichsleitung für die Ableitung des im Perkolatbehälter gebildeten Biogases notwendig war. Ansonsten sind während der gesamten Versuchsreihe keine technischen Probleme aufgetreten. Das Öffnen der Reaktoren am Ende der Versuchsreihe hat ferner gezeigt, dass alle Düsen dem Druck standgehalten haben und keine Verstopfungen aufgetreten sind.

Temperatur

Zusätzlich zu der Temperatur im Innenraum der Klimakammer, waren in den Reaktoren, in zwei verschieden Höhen, Temperatursonden angebracht. Abb. 5-10 bis Abb. 5-12 zeigen die Temperaturverläufe der drei Reaktoren.

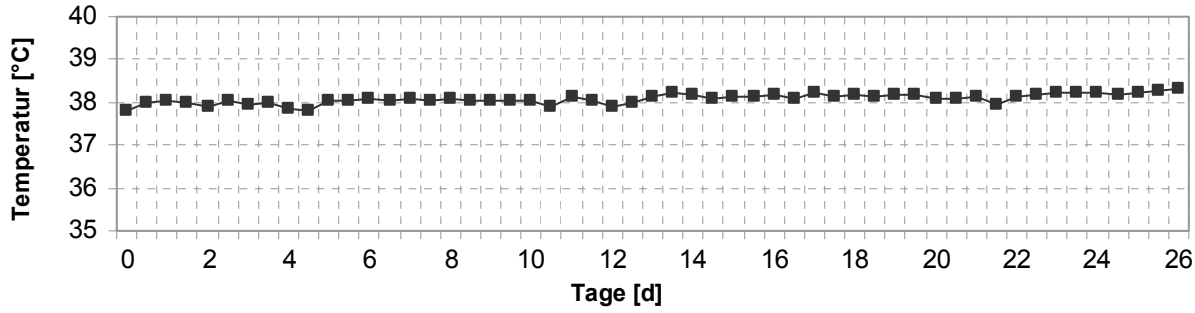

Abb. 5-10: Temperaturverlauf HV1-IN

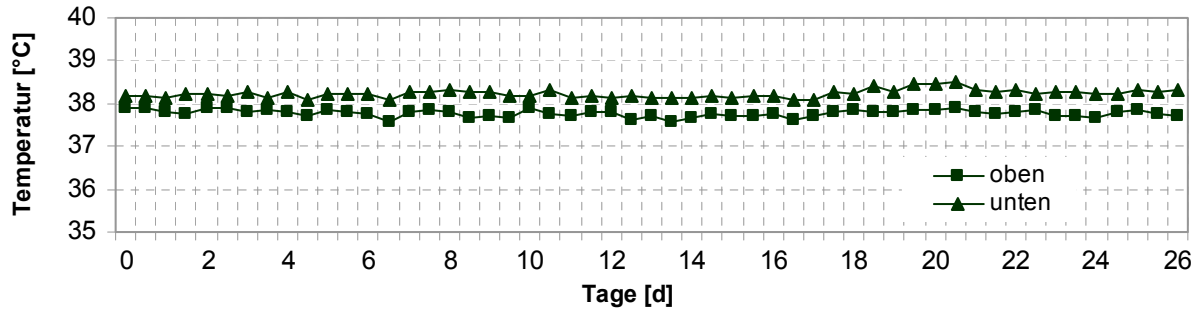

Abb. 5-11: Temperaturverlauf HV1-IN+S1

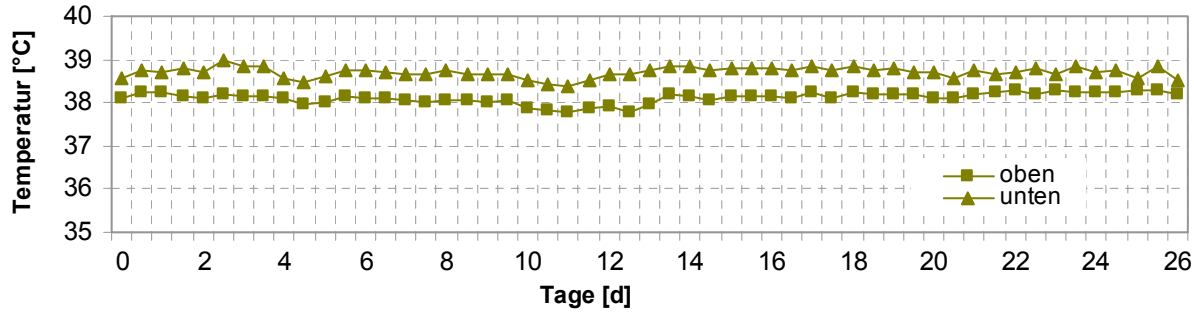

Abb. 5-12: Temperaturverlauf HV1-IN+S2

Bedingt in der geringen Schütthöhe des Versuchsansatzes IN, konnte nur eine Temperatursonde verwendet werden. Generell zeigen alle drei Abbildungen eine konstante Temperatur im mesophilen Bereich für den gesamten Versuchszeitraum.

pH- Wert

Die Bestimmung des pH- Wertes war erst ab dem 4. Versuchstag möglich. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-13 dargestellt.

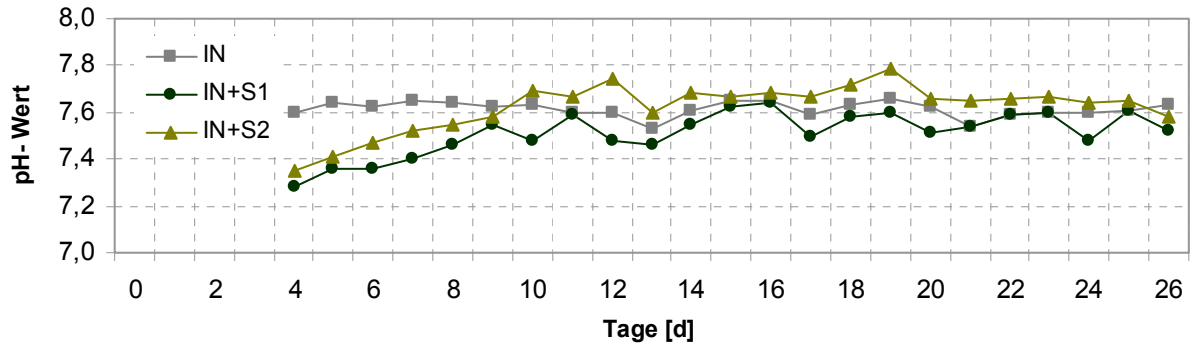

Abb. 5-13: Verlauf der pH- Werte HV1

IN weist über die gesamte Versuchsdauer einen pH- Wert zwischen 7,55 und 7,65 auf. Im Gegensatz dazu steigt bei den beiden Mischungen IN+S1 und IN+S2 der pH-wert bis zum 9. Versuchstag stetig an. Darauf folgend pendelt sich der pH- Wert von IN+S1 zwischen 7,50 und 7,60 und für In+S2 zwischen 7,60 und 7,70 ein.

Generell bewegen sich bei allen drei Versuchsansätzen die pH- Werte oberhalb der pH- Optima der anaeroben Bakterien (6,60 bis 7,50).

Biogasproduktion

Aus den in Kapitel 5.1 dargelegten Gründen wird zunächst in Abb. 5-14 die Biogasrate für die Mischungen und in Abb. 5-15 für das Stroh dargestellt.

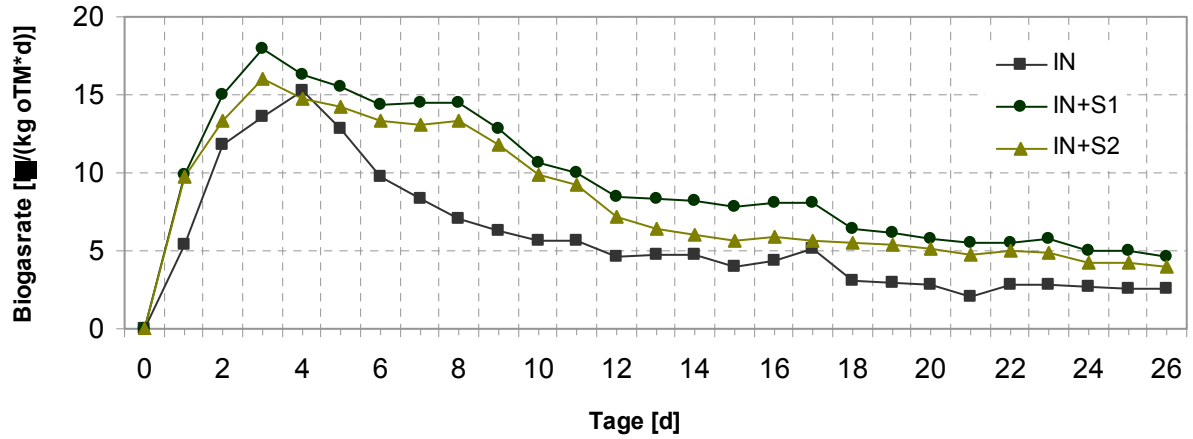

Abb. 5-14: Biogasraten HV1

Alle in Abb. 5-15 dargestellten Kurven weisen einen typischen Verlauf der Biogasrate auf. Die Mischungen IN+S erreichen bereits am 3. Versuchstag deren maximalen Wert und flachen danach nur langsam ab. Dagegen erreicht IN am 4. Versuchstag dessen maximalen Wert der Biogasrate. Im Vergleich zu IN+S nimmt die Biogasrate des IN ab dem 5. Versuchstag stärker ab.

Die errechneten spezifischen Biogasraten des Strohs beider Versuchsansätze sind in Abb. 5-15 dargestellt.

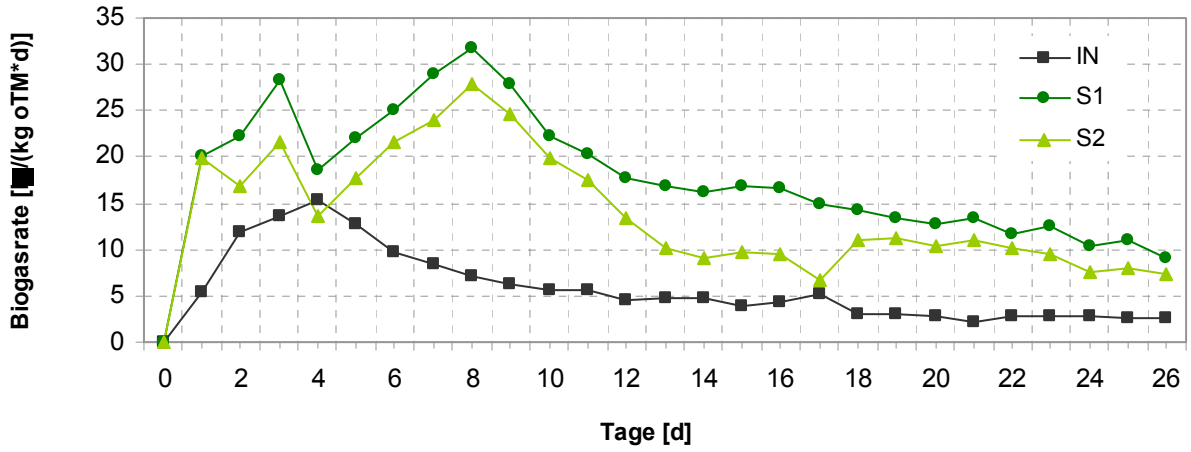

Abb. 5-15: spezifische Biogasraten HV1

Beide Kurven weisen analog zu den Mischungen am 3. Versuchstag eine hohe Biogasrate auf, welche am 4. Versuchstag aufgrund der hohen Biogasrate des IN stark abnimmt. Das Ansteigen der Biogasrate bis zu dem maximalen Wert am 8. Versuchstag ist bereits an dem deutlichen Unterschied der Kurven IN+S und IN in Abb. 5-14 zu erkennen. Zwischen dem 8. und 13. Versuchstag ist ein starker Rückgang der spezifischen Biogasrate von S in Abb. 5-15 erkennbar. Anschließend sinkt die Biogasrate nur noch langsam und beide Versuchsansätze produzieren am Versuchsende noch täglich 10 bzw. 7 l_N/(kg oTM*d) Biogas.

Darüber hinaus zeigt der Vergleich von Abb. 5-14 und Abb. 5-15, dass IN+S1 bzw. S1 wesentlich mehr Biogas produziert als IN+S2 bzw. S2. Mögliche Ursachen hierfür werden in Kapitel 6.3 diskutiert. Zunächst sind in Abb. 5-16 die Biogasausbeuten von IN+S bzw. IN dargestellt.

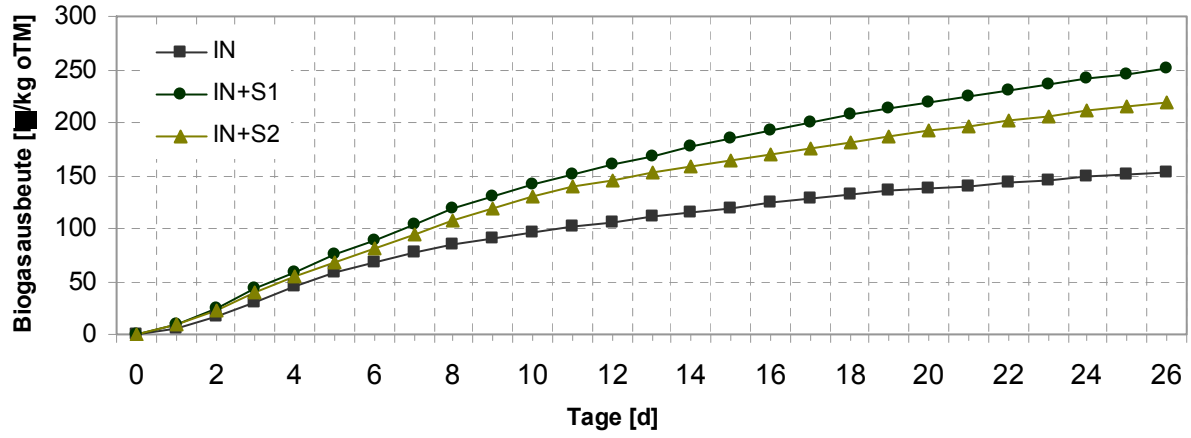

Abb. 5-16: Biogasausbeuten HV1

Ergänzend hierzu sind die spezifischen Biogasausbeuten von S und IN in Abb. 5-17 dargestellt.

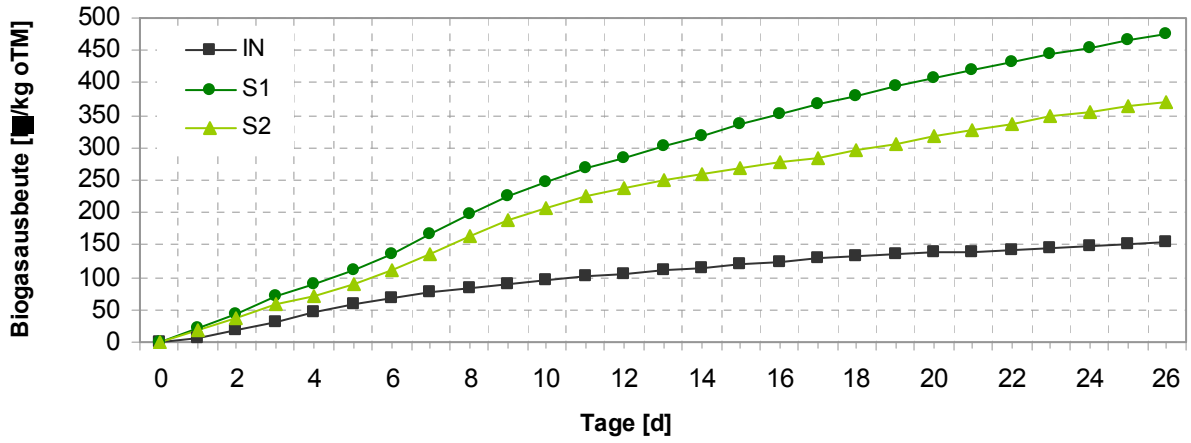

Abb. 5-17: spezifische Biogasausbeuten HV1

Abb. 5-16 und Abb. 5-17 zeigen typische Biogasausbeuten von schwer abbaubarem Substrat. Charakteristisch sind der langsame Anstieg und das allmähliche Übergehen in die Verzögerungsphase. Die Biogasausbeuten für S1 und S2 weisen ab dem 6. Versuchstag nochmals einen erhöhten Anstieg auf. Darüber hinaus ist in beiden Diagrammen ein deutlicher Unterschied zwischen S1 und S2 zu erkennen.

Methanproduktion

Grundlage für die Methanrate und -ausbeute ist neben der Biogasrate und -ausbeute der in Abb. 5-18 dargestellte Methangehalt der drei Versuchsansätze.

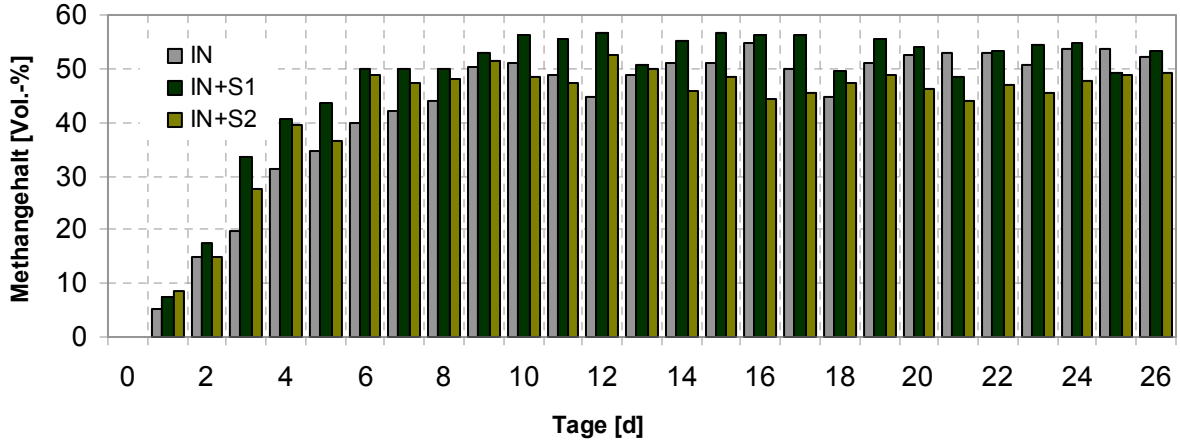

Abb. 5-18: Methangehalte HV1

Auffällig an Abb. 5-18 ist, dass die Methangehalte der drei Versuchsansätze von einander abweichen. Den steilsten Anstieg und am Ende auch konstant höchsten Me-

thangehalt erzielt der Versuchsansatz IN, dessen Werte sich ab dem 9. Versuchstag bei 60 Vol.-% einpendeln. Der Methangehalt von IN+S1 pegelt sich im Vergleich dazu ab dem 10. Versuchstag zwischen 50 Vol.-% und 55 Vol.-% ein. Der Versuchsansatz IN+S2 produziert nicht nur weniger Biogas, sondern erreicht auch nur einen Methangehalt zwischen 40 Vol.-% und 50 Vol.-%.

Basierend darauf, kann die in Abb. 5-19 dargestellte Methanrate ermittelt werden.

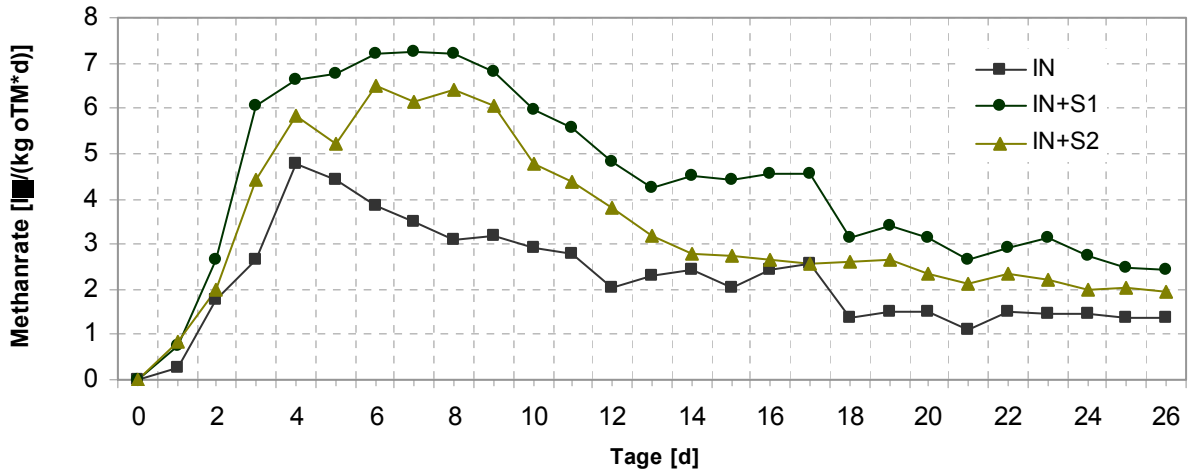

Abb. 5-19: Methanraten HV1

Die in Abb. 5-19 aufgeführten Kurvenverläufe der Methanraten unterscheiden sich zum Teil wesentlich von der Biogasrate. IN weist auch am 4. Versuchstag dessen maximale Methanrate auf, welche aufgrund des weiterhin ansteigenden Methangehaltes danach nicht so stark absinkt. Dem hingegen weisen die Mischungen IN+S für den Zeitraum vom 3. bis 9. Versuchstag eine nahezu konstante maximale Methanrate von ca. 7 l_N/(kg oTM*d) auf.

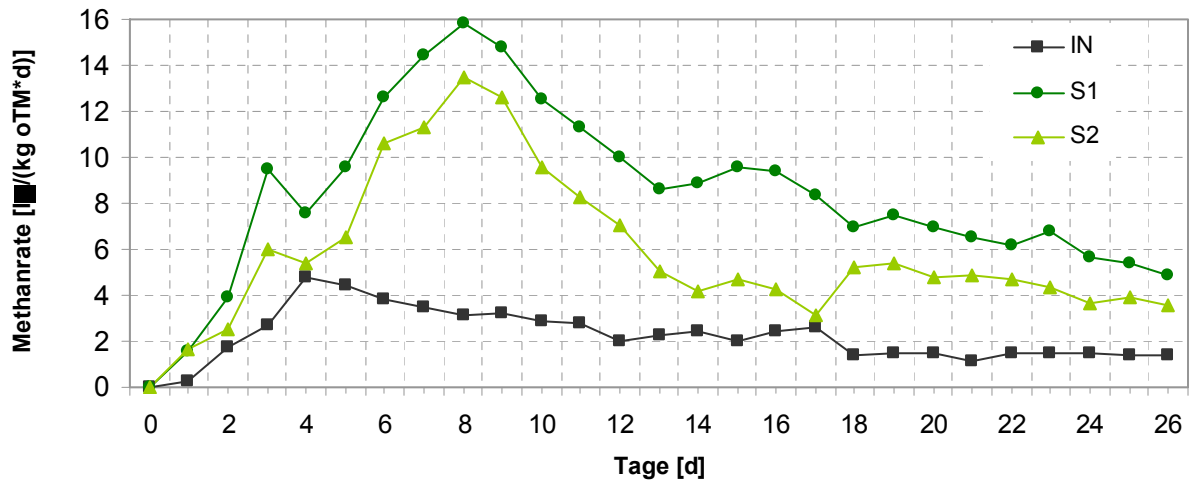

Abb. 5-20: spezifische Methanraten HV1

Analog der Darstellung der spezifischen Biogasrate in Abb. 5-15 weisen auch S1 und S2 am 8. Versuchstag in Abb. 5-20 deren maximale Methanrate auf. Anschließend nimmt diese stetig bis zu einem Wert von 4 bzw. 5 l_N/(kg oTM*d) Methan ab. Die Differenz zwischen S1 und S2 wird gegenüber der Differenz bei der Biogasrate durch den deutlich geringeren Methangehalt von S2 verstärkt. Werden die Methanraten aufsummiert, so ergeben sich die in Abb. 5-21 bzw. Abb. 5-22 dargestellten Methanausbeuten.

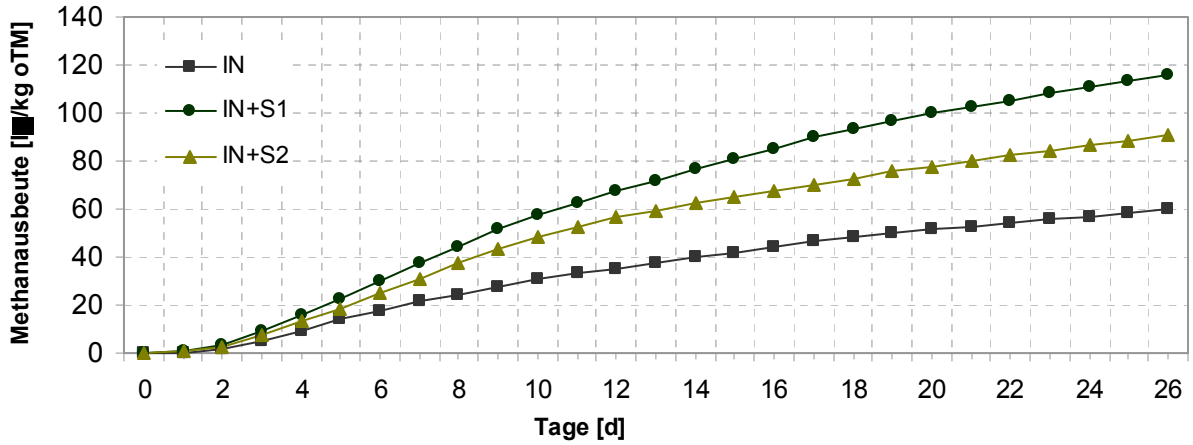

Abb. 5-21: Methanausbeuten HV1

Abb. 5-21 zeigt die Methanausbeuten von IN+S und IN. Alle drei Kurven zeigen einen geringen, jedoch bis zum Versuchsende steten Anstieg der Methanproduktion. Weiterhin ist ein deutlicher Unterschied zwischen IN+S und IN, aber auch zwischen IN+S1 und IN+S2 zu erkennen.

Ergänzend zu Abb. 5-21 sind in Abb. 5-22 die spezifischen Methansausbeuten dargestellt.

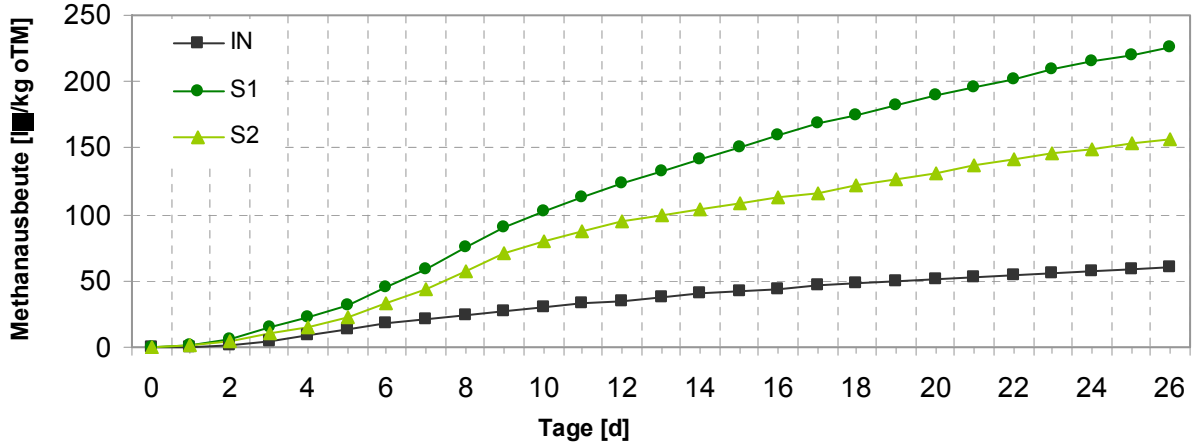

Abb. 5-22: spezifische Methanausbeuten HV1

In Abb. 5-22 sind für schwer abbaubares Material typische Verläufe der Methanausbeute zu sehen. Auffällig hierbei ist der in der Summe enorme Unterschied in der Methanausbeute zwischen S1 und S2 von 68 l_N/ kg oTM. Die Kurvenverläufe für die Mischungen und das Stroh haben gemeinsam, dass sie bis zum Versuchsende einen Anstieg aufweisen, auch wenn dieser rückläufig ist. Folglich ist auch nach 26 Versuchstagen noch eine Methanproduktion zu erkennen.

Die Zahlenwerte der im HV 1 erreichten Biogas- und Methanausbeuten sind nochmals in Tab. 5-2 zusammengefasst.

Tab. 5-2: Zusammenfassung der Werte HV1

	VA 1	**VA 2**
	Mischung (IN+S)	
Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	250	219
Methanausbeute [l_N/kg oTM]	116	91
	Stroh (S)	
Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	475	370
Methanausbeute [l_N/kg oTM]	225	157

5.3 Hauptversuch HV2

Für die Ermittlung des Einflusses der Enzyme auf den anaeroben Abbau von Stroh wurde die Versuchsreihe HV 2 durchgeführt. Für eine Vergleichbarkeit der Versuchsreihen HV 1 und HV 2 wurden die Rahmenbedingungen konstant gehalten. Der einzige Unterschied lag in der Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*®. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Technik

Das Öffnen der Reaktoren am Ende der Versuchsreihe hat gezeigt, dass sich bei dem Versuchsansatz IN+S1 zwei der drei Düsen der Perkolationsvorrichtung aus der Halterung gelöst haben.

Temperatur

Analog HV 1 wurden auch in dieser Versuchsreihe die Temperaturen in den Reaktoren aufgenommen, welche in Abb. 5-23 bis Abb. 5-25 aufgeführt sind.

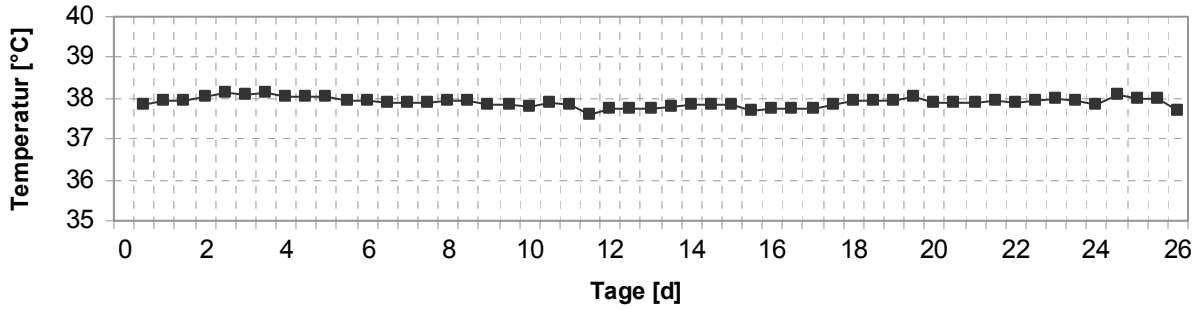

Abb. 5-23: Temperaturverlauf HV2-IN

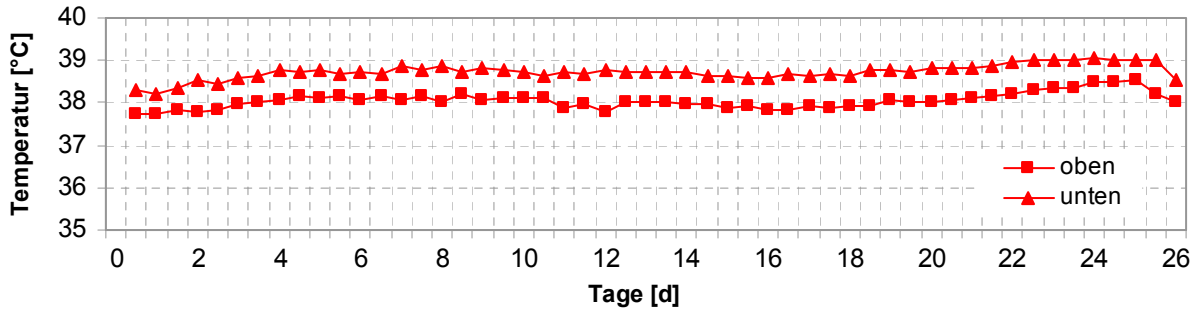

Abb. 5-24: Temperaturverlauf HV2–IN+S1

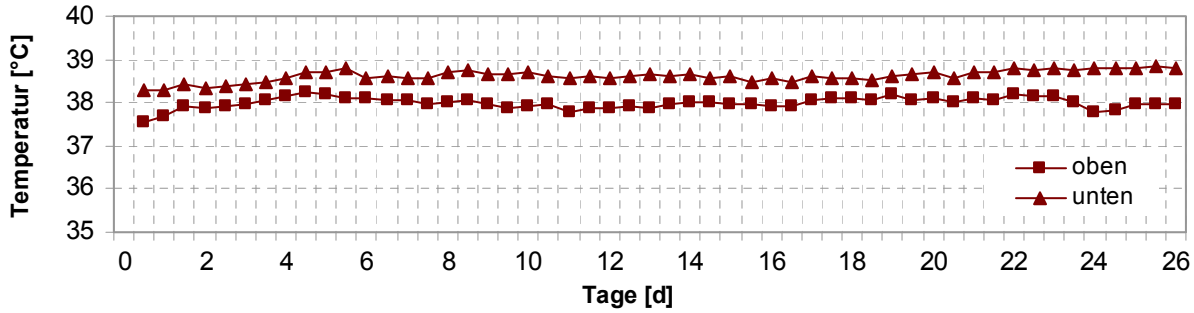

Abb. 5-25: Temperaturverlauf HV2–IN+S2

Alle drei Abbildungen zeigen einen konstanten Temperaturverlauf im mesophilen Bereich bei 38 °C.

pH- Wert

Die Ergebnisse der Bestimmung der pH- Werte sind in Abb. 5-26 dargestellt.

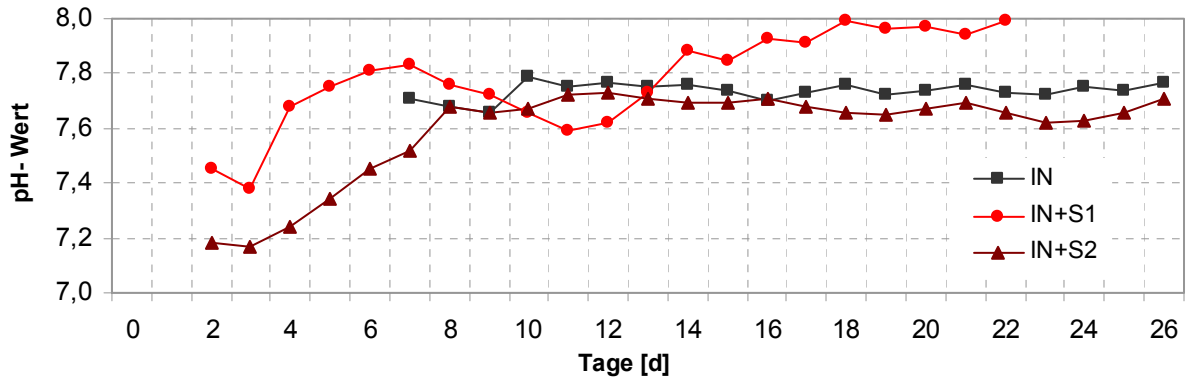

Abb. 5-26: Verlauf der pH- Werte HV2

Abb. 5-26 zeigt drei verschiedene Verläufe des pH- Wertes für die drei Versuchsansätze. Analog HV 1 weist auch hier IN einen konstanten Wert während der gesamten Versuchsdauer zwischen 7,70 und 7,80 auf. Im Gegensatz dazu ist der Verlauf des pH- Wertes von IN+S2 typisch für den anaeroben Abbau mit dem ansteigenden pH-Wert bis zum 8. Versuchstag. Ab dem 8. Versuchstag schwankt der pH- Wert von IN+S2 zwischen 7,60 und 7,70. Irregulär ist nicht nur der Verlauf des pH- Wertes von IN+S1, sondern auch die Höhe, die ab dem 14. Versuchstag erreicht wurde. Prinzipiell weisen alle Versuchsansätze, bis auf IN+S2 bis zum 7. Versuchstag, einen pH-Wert oberhalb der pH- Optima der anaeroben Bakterien auf.

Biogasproduktion

Entsprechend Kapitel 5.1 und 5.2 erfolgt auch an dieser Stelle die Darstellung der Biogasrate in Abb. 5-27 für IN+S und der spezifischen Biogasrate für S in Abb. 5-28.

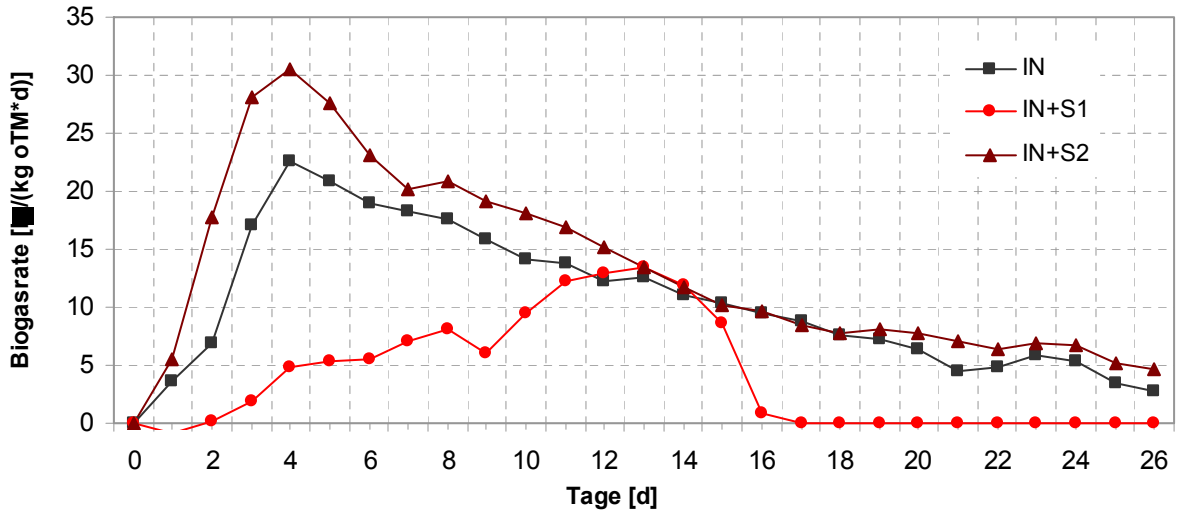

Abb. 5-27: Biogasrate HV2

Die Kurven von IN und IN+S zeigen in Abb. 5-27 zu Beginn einen starken Anstieg und erreichen die maximale Biogasrate am 3. bzw. 4. Versuchstag. Anschließend ist

ein stetes und nahezu paralleles Abflachen der Kurven von IN und IN+S2 zu erkennen. Die Kurve der Biogasrate von IN+S2 flacht zwar bis zum 7. Versuchstag verstärkt ab, weist dann allerdings nochmals eine erhöhte Biogasrate auf und pegelt sich ab dem 15. Versuchstag auf einen nahezu konstanten Wert von 10 l_N/(kg oTM*d) ein.

Einen für den anaeroben Abbau untypischen Verlauf zeigt IN+S1. Diese Kurve steigt zunächst nur sehr langsam an, um dann zwischen dem 11. und 15. Versuchstag die Biogasrate von IN+S2 und IN zu übersteigen, bevor die Biogasproduktion ab dem 16. Versuchstag vollständig zum Erliegen kommt. In Abb. 5-27 ist deutlich zu erkennen, dass bis auf den 10. bis 15. Versuchstag, die Biogasrate von IN+S1 deutlich unterhalb der des IN liegt.

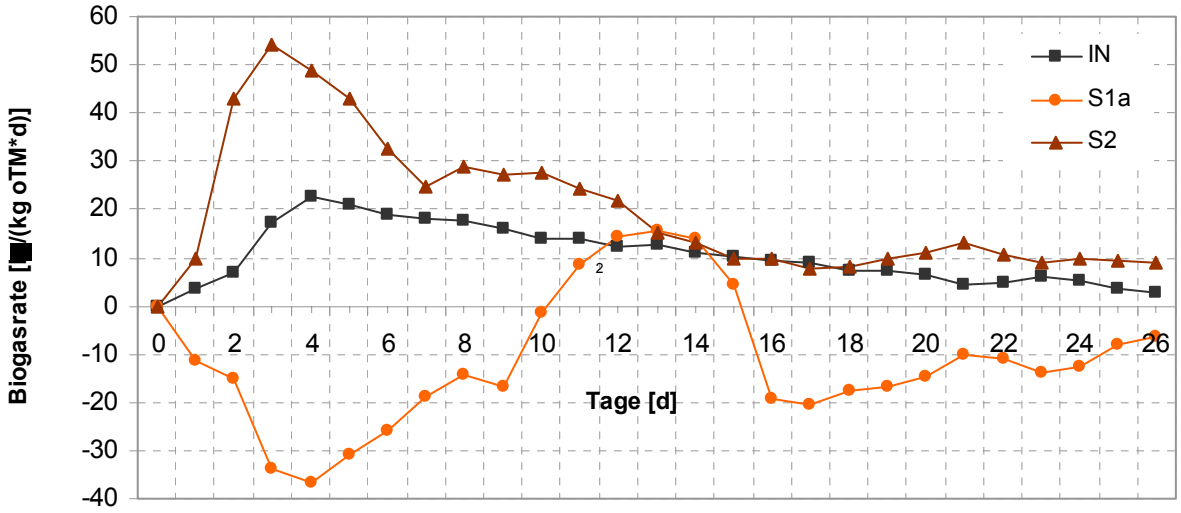

Abb. 5-28: spezifische BiogasratenHV1

Aufgrund dessen, dass die Biogasrate von IN+S1 bis auf den 10. bis 15 Versuchstag unterhalb der von IN liegt, sind in Abb. 5-28 für die restliche Versuchsdauer negative Werte möglich. In der Praxis kann selbstredend eine negative Biogasrate nicht auftreten. An dieser Stelle sind sie jedoch möglich, da sie durch das in Kapitel 4.5.3 dargelegte Rechenmodell generiert wurden. Ursachen für diesen ungewöhnlichen Kurvenverlauf werden in Kapitel 6.5 ausführlich diskutiert.

Darüber hinaus ist in Abb. 5-28 am 3. Versuchstag das Maximum von S2 mit 55 l_N/(kg oTM*d) zu erkennen. Im Anschluss nimmt die Biogasrate stark ab und pegelt sich ab dem 15. Versuchstag bei 10 l_N/(kg oTM*d) ein.

Zunächst sind in Abb. 5-29 die Biogasausbeuten für IN+S sowie IN und Abb. 5-30 die spezifischen Biogasausbeuten abgebildet.

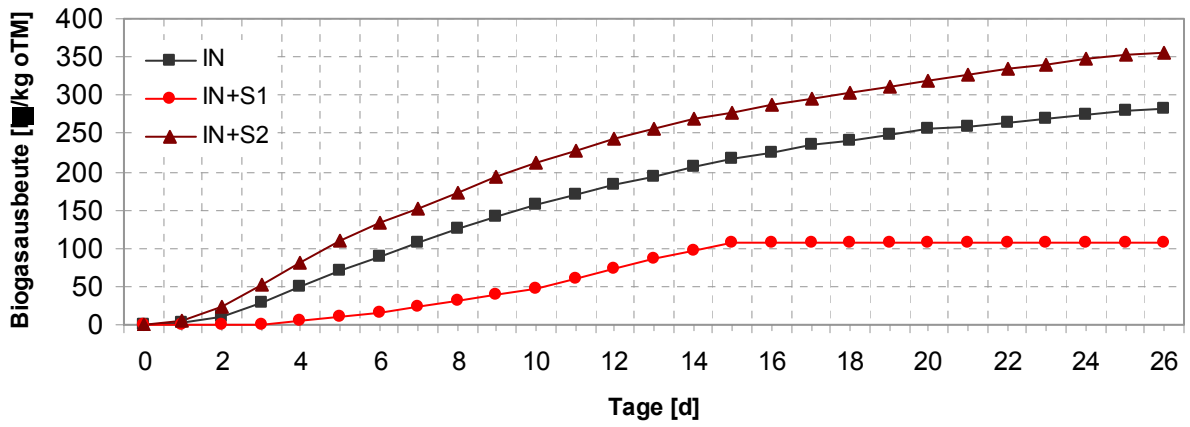

Abb. 5-29: Biogasausbeuten HV2

Der in Abb. 5-27 erkennbaren Unterschied zwischen den IN+S1 und IN+S2, ist auch spiegelt sich in dem Verlauf der Biogasausbeuten in Abb. 5-29 wieder. IN+S1 hat bis zum 15. Versuchstag einen sehr geringen Anstieg, bevor die Biogasausbeute ab dem 16. Versuchstag vollständig zum Erliegen kommt, was in Form des Plateaus zu erkennen ist. Dem hingegen weist IN+S2 einen über die gesamte Versuchsdauer anhaltenden Anstieg auf.

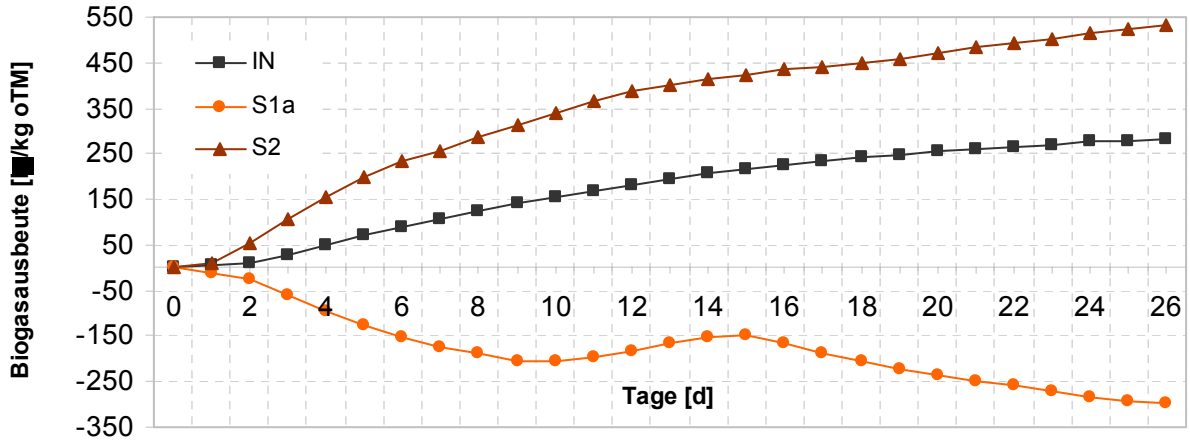

Abb. 5-30: spezifische Biogasausbeuten HV2

Basierend auf Abb. 5-28 weist gemäß Abb. 5-30 S2 den höchsten Anstieg und letztendlich auch die höchste gesamte Biogasausbeute auf. Die Biogasausbeuten für IN+S2 und somit auch S2 sowie IN zeigen einen typischen Verlauf des anaeroben Abbauprozesses für schwer abbaubare Substrate. Typisch hierfür ist nach VDI 4630 der geringe Anstieg. Darüber hinaus ist bei allen Graphen der Abb. 5-29 und Abb. 5-30 ein allmähliches Abflachen der Kurve festzustellen, ohne dass sie bis zum Versuchsende eindeutig in die Verzögerungsphase übergehen.

Im Gegensatz dazu ist der Verlauf der Biogasausbeute in Abb. 5-30 laut VDI 4630 typisch für einen gehemmten anaeroben Abbauprozess. Aufgrund dessen sind die Ergebnisse dieses Versuchsansatzes für die Diskussion im Kapitel 6.3 und 6.5 nicht relevant. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird in der folgenden Betrachtung der Methanproduktion der Versuchsansatz IN+S1 nicht mehr aufgeführt.

Methanproduktion

In Abb. 5-31 sind die ermittelten Methangehalte der drei Versuchsansätze dargestellt.

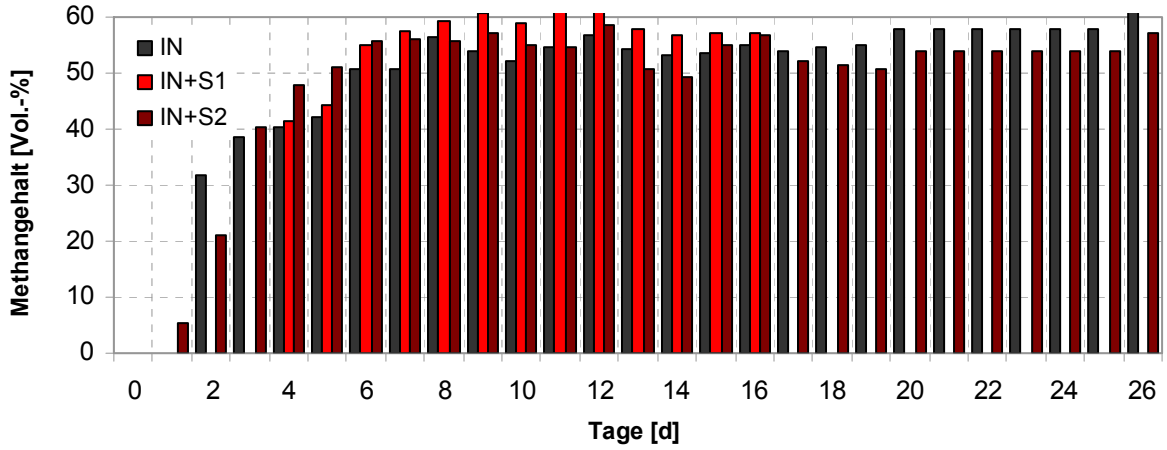

Abb. 5-31: Methangehalte HV2

Abb. 5-31 zeigt einen schnellen Anstieg des Methangehaltes von IN+S2 zu Versuchsbeginn, der sich ab dem 6. Versuchstag zwischen 50 Vol.-% und 55 Vol.-% einpendelt. Im Gegensatz dazu steigt hier der Methangehalt des IN langsamer an, pegelt sich aber ab dem 16. Versuchstag oberhalb IN+S2 zwischen 55 Vol.-% und 60 Vol.-% ein. Obwohl IN+S1 in der Biogasausbeute gegenüber IN+S2 deutliche Unterschiede aufweist, ist bis zum 16. Versuchstag der Methangehalt der beiden Versuchsansätze nahezu gleich.

Aus den Methangehalt und der Biogasrate ergibt sich die in Abb. 5-32 abgebildete tägliche Methanrate.

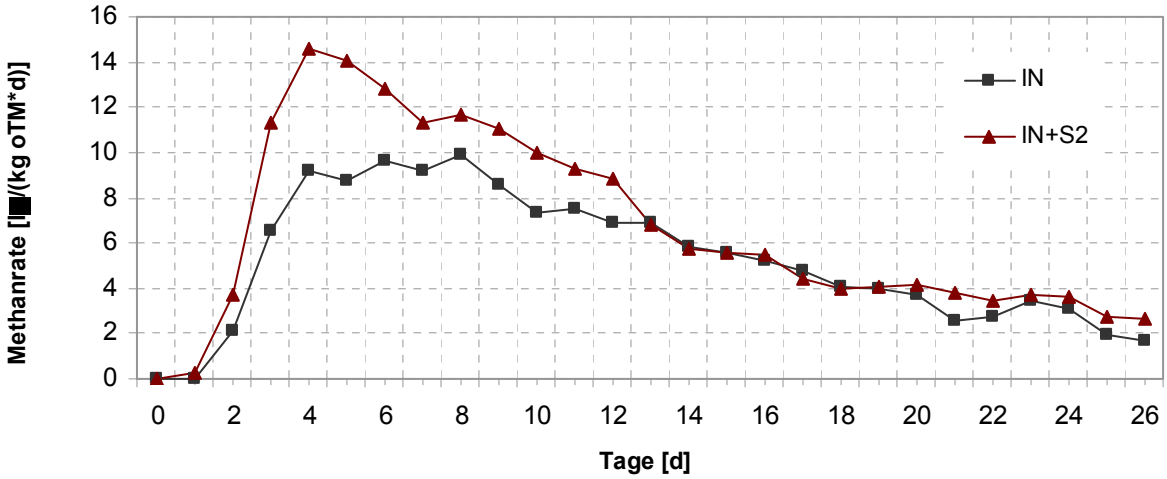

Abb. 5-32: Methanraten HV2

Aufgrund der fast parallelen Entwicklung des Methangehaltes belegen die täglichen Methanausbeuten in Abb. 5-32 der beiden Versuchsansätze keine Abweichungen vom Trend der Biogasausbeuten in Abb. 5-27. Die Differenz zwischen IN+S2 und IN wird durch den anfänglich höheren Methangehalt von In+S2 verstärkt. Infolge des erhöhten Methangehaltes von IN gegenüber IN+S zwischen dem 14. und 19. Versuchstag zeigen beide Versuchsansätze eine annähernd gleiche Methanausbeute in diesem Zeitraum auf. Ab dem 20. Versuchstag nimmt vergleichsweise die Methanausbeute von IN+S2 wieder leicht zu und pendelt sich bei 4 l_N/(kg oTM *d) ein.

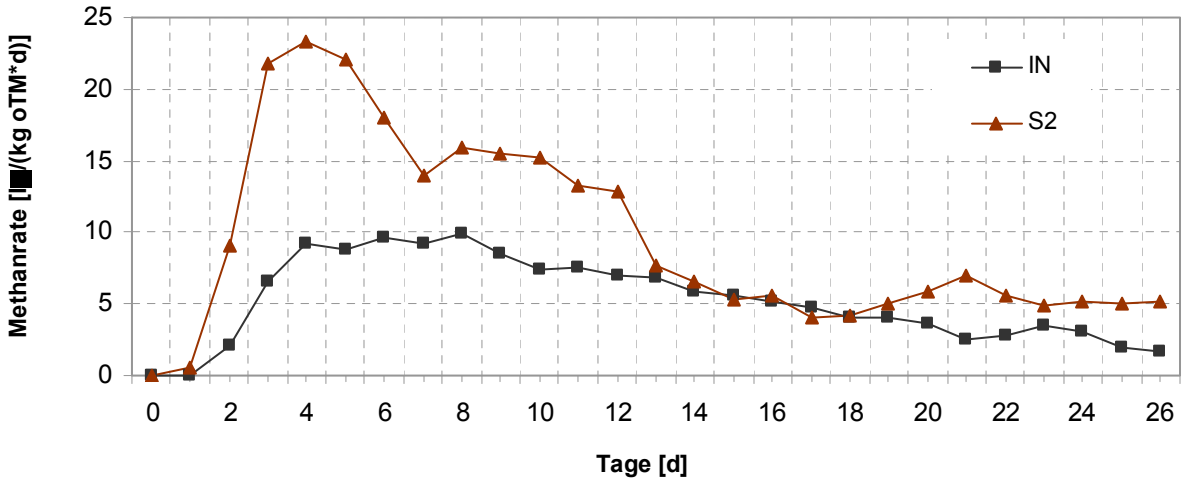

Abb. 5-33: spezifische Methanrate HV2

Abb. 5-33 zeigt, dass S2 am 4. Versuchstag mit 24 5 l_N/(kg oTM*d) die maximale Methanausbeute erreicht wurde. Nach dem Absinken pendelt die Methanrate von S2, ab dem 15. Versuchstag, bei einem Wert von 5 l_N/(kg oTM*d) ein.

Das Aufsummieren der Methanraten ergeben die Methanausbeuten in Abb. 5-34 und Abb. 5-35.

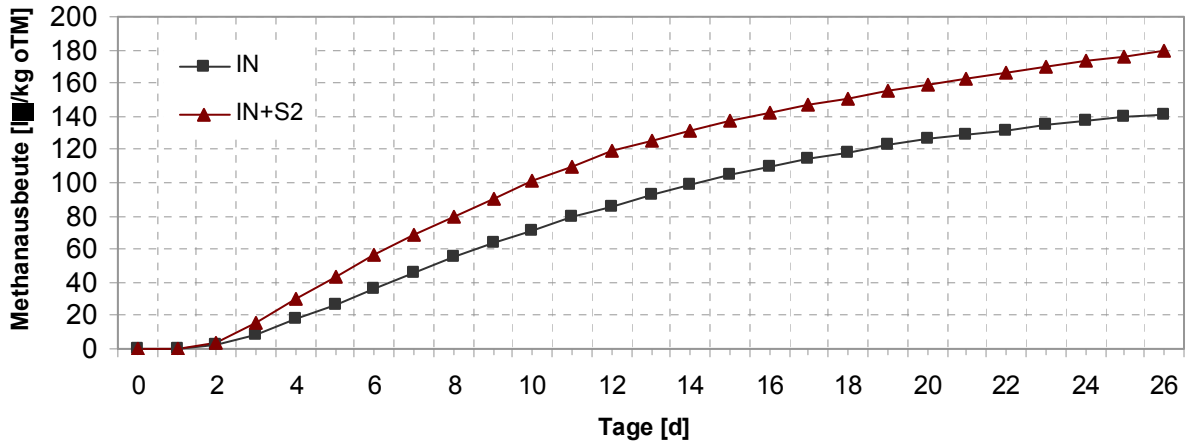

Abb. 5-34: Methansausbeuten HV2

Auch die in Abb. 5-34 abgebildeten Methansummenkurven weichen im Trend nicht von den Biogassummenkurve der Abb. 5-29 ab. Auf Abb. 5-33 stützend, sind in Abb. 5-35 die spezifischen Methansummenkurven dargestellt.

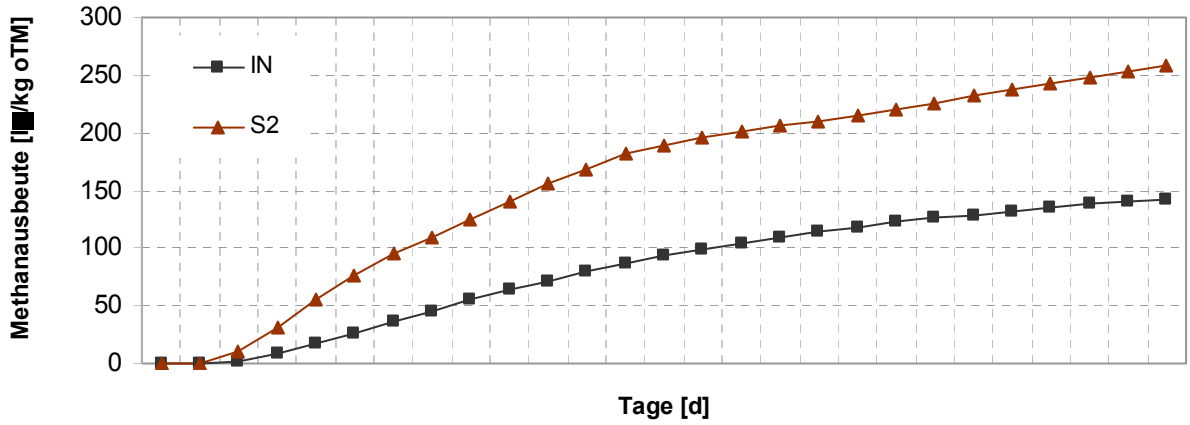

Abb. 5-35: spezifische Methanausbeuten HV2

Abb. 5-35 zeigt für S2 nach VDI 4630 einen typischen Verlauf für den anaeroben Abbau von schwer hydrolisiserbaren Substrat.

Die in dieser Versuchsreihe erreichten Biogas- und Methanausbeuten der einzelnen Versuchsansätze sind in Tab. 5-3 zusammengefasst.

Tab. 5-3: Zusammenfassung der Werte HV2

	VA 1	VA 2
	Mischung (IN+S)	
Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	145	356
Methanausbeute [l_N/kg oTM]	74	176
	Stroh (S)	
Biogasausbeute [l_N/kg oTM]	eliminiert	531
Methanausbeute [l_N/kg oTM]	eliminiert	258

5.4 Nebenversuch NV1

Diese Versuchsphase ist der Versuchsreihe HV2 angegliedert und soll ergänzend Aufschluss über die Wirksamkeit der Enzyme auf den anaeroben Abbau des Strohs geben. Nachfolgend sind die Ergebnisse des Versuchsansatzes NV1-1 (ohne Enzympräparat) und der Versuchsansätze NV1-2 bis NV1-4 (mit den Enzympräparat Metha*Plus*®) dargestellt.

TR und oTR- Gehalte

Zunächst sind die TR- Gehalte des Perkolats in Abb. 5-36 und des Strohs in Abb. 5-37 dargestellt. Die grün-gefärbten Säulen skizizieren die Versuchsergebnisse der Vorbehandlung ohne dem Enzympräparat Metha*Plus*® dar. Hierbei wurde das Stroh in Perkolat 12 h bei 35 °C eingeweicht. Bei den Versuchsansätzen, deren Ergebnisse mittels rot-gefärbten Säulen abgebildet werden, wurde dem Perkolat das Enzympräparat Metha*Plus*® zugegeben.

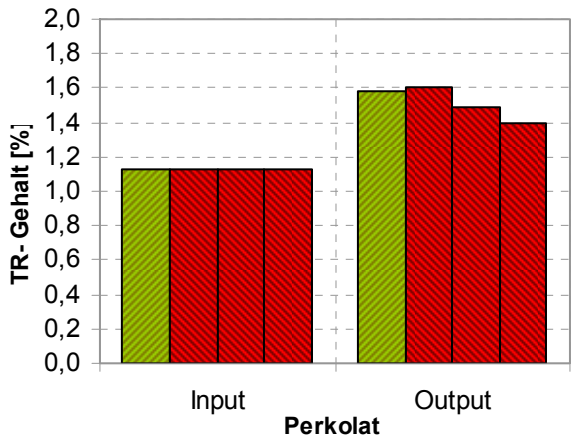

Abb. 5-36: TR- Gehalt Perkolat In- und Output

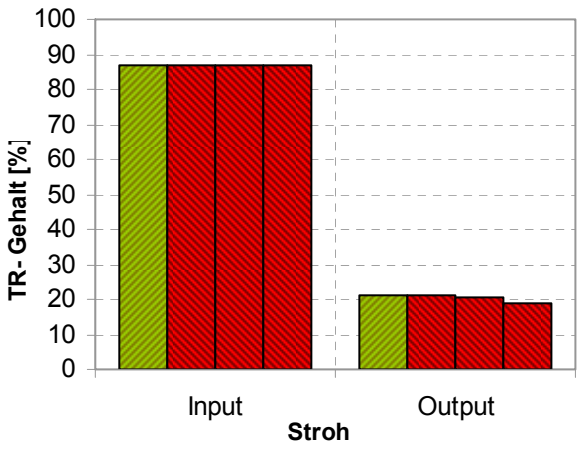

Abb. 5-37: TR- Gehalt Stroh In- und Output

Abb. 5-36 zeigt eine geringfügige Zunahme des TR- Gehaltes des Perkolates. Dem hingegen ist in Abb. 5-37 eine wesentliche Abnahme des TR- Gehaltes des Strohs zu

sehen, welche mit der Aufnahme von Perkolat und einem damit einhergehenden erhöhtem Wassergehalt zusammenhängt.

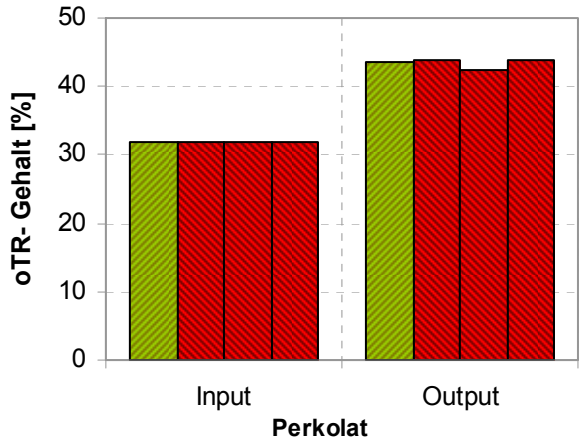

Abb. 5-38: oTR- Gehalt Perkolat In- und Output

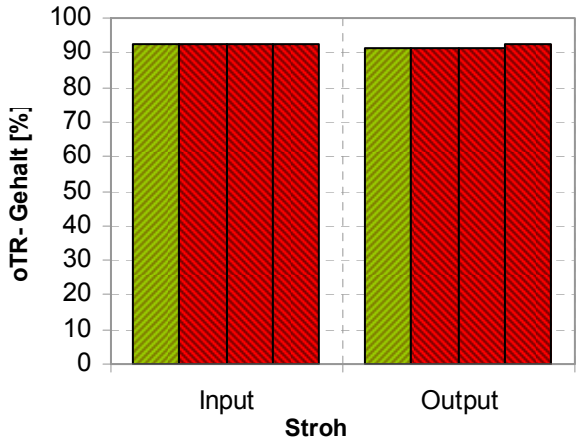

Abb. 5-39: oTR- Gehalt Stroh In- und Ouput

Anhand Abb. 5-38 ist nach der Vorbehandlung ein zunehmender oTR- Gehalt bei dem Perkolat zu vermerken. Im Gegensatz dazu hat laut Abb. 5-39 der oTR- Gehalt des Strohs, infolge der Vorbehandlung, geringfügig abgenommen.

Beide Messgrößen zeigen, dass, sofern ein Unterschied zwischen dem In- und Output zu erkennen ist, dieser infolge der Vorbehandlung mit und ohne Enzympräparat nahezu gleich ausfällt. Mit diesen Ergebnissen können keine Aussagen bzgl. der Wirksamkeit des Enzympräparates Metha*Plus*® getroffen werden.

CSB

Aus diesem Grund wurde der Anteil der gelösten organischen Komponenten in Form des CSB- Gehaltes im Perkolat vor und nach der Vorbehandlung bestimmt. Analog Abb. 5-36 bis Abb. 5-39 entsprechen auch in Abb. 5-40 die grün-gefärbten Säulen der Vorbehandlung ohne und die rot-gefärbten Säulen der Vorbehandlung mit dem Enzympräparat Metha*Plus*®.

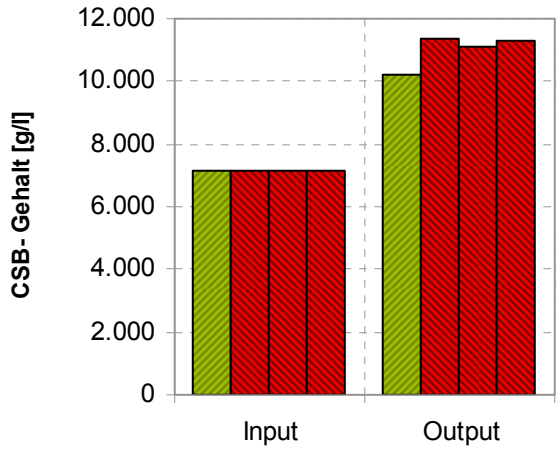

Abb. 5-40: CSB- Gehalt des Perkolats NV 1

In Abb. 5-40 ist eine deutliche Zunahme des CSB- Gehaltes vor und nach der Vorbehandlung zu erkennen. Eine Zunahme um 30 % ist bereits bei dem Einweichen des Strohs in Perkolat ohne dem Enzympräparat zu verzeichnen (grüne Säulen). Die Zugabe des Enzympräparates (rote Säulen) bewirkt eine weitere Zunahme des CSB-Gehaltes um 5 bis 7 %.

6 Diskussion und Auswertung der Versuchsergebnisse

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Versuchsziele, -aufbau und -durchführung und die dabei erzielten Ergebnisse dargestellt wurden, erfolgt nun die Auswertung und Diskussion.

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist der Einfluss der Enzyme auf die perkolierte Trockenfermentation von Stroh, worauf die verschiedenen Versuchsphasen und -reihen ausgerichtet wurden. Neben der zentralen Fragestellung erlauben die einzelnen Versuchsphasen und –reihen, zu den in Kapitel 4.6 aufgeführten Erwartungshaltungen, weitere Aussagen zu treffen. Demzufolge wird im anschließend nicht nur der Einfluss der Enzyme auf die perkolierte Trockenfermentation diskutiert, sondern auch das Verhalten des Strohs bei der perkolierten Trockenfermentation im Allgemeinen sowie der Einfluss der Perkolation auf das Abbauverhalten des Strohs. Darüber hinaus werden Aussagen bzgl. der angewandten Methodik und Technik getroffen und Probleme, die eventuell bei der Umsetzung in die Praxis auftreten können, erörtert. Des Weiteren sollen die erzielten Ergebnisse, hinsichtlich des Einflusses des Enzympräparates Metha*Plus*®, einerseits mit herkömmlichen Aufschlussverfahren und anderseits mit anderen Substraten verglichen werden.

6.1 Beurteilung der angewandten Methodik und Technik

Für die Versuchsdurchführung der einzelnen Versuchsreihen standen für die Mischungen (IN+S) für die Vorversuche 3 und für die Hauptversuche jeweils 2 Reaktoren zur Verfügung. Je ein zusätzlicher Reaktor wurde mit dem Inokulum als Referenz befüllt. Aus zeitlichen Gründen konnten die Versuchsreihen der Hauptversuche nicht wiederholt werden. Die im Versuchsplan in Tab. 4-1 aufgeführten 3 Versuchsreihen der Vorversuche beruhen auf technischen Problemen, die während der Versuchsreihen VV1 und VV2 auftraten. Zu den technischen Problemen zählten unter Anderen Undichtigkeiten im Versuchsaufbau, welche behoben werden konnten und auch während der Hauptversuche nicht mehr auftraten. Folglich fließen in die Diskussion bei den Vorversuchen die Ergebnisse von nur einer Versuchsreihe mit in die Auswertung ein. Aufgrund der Doppel- bzw. Dreifachbestimmung der Werte der einzelnen Versuchsreihen, sind die dabei erzielten Ergebnisse nicht als statistisch abgesicherte Werte anzusehen. Folglich können die unter den definierten Rahmenbedingungen erzielten Ergebnissen als Orientierungswerte für weitere Untersuchungen betrachtet werden.

Der in Kapitel 4.3.1 detailliert beschriebene Versuchsaufbau der Vorversuche, war für die Ermittlung eines geeigneten Mischungsverhältnisses ausreichend und nach dem Beheben der anfänglichen technischen Defekte funktionstüchtig. Die Verschließung des Kugelhahnes an der Reaktorunterseite mit einem Blindstutzen stellt kein Problem

dar, da bei dieser Versuchsreihe kein Perkolat gebildet wurde, welches hätte beprobt werden können. Die Tatsache, dass der Vorversuch ohne Perkolation durchgeführt wurde, ist insofern nicht problematisch, da davon ausgegangen werden kann, dass wenn der anaerobe Prozess ohne Perkolation anläuft, dies auch mit einer integrierten Perkolation geschieht. Dieser Punkt wird jedoch in Kapitel 6.4 ausführlicher diskutiert.

Der in Kapitel 4.3.2 beschriebene Versuchsaufbau der Hauptversuchsphase kann als Abbildung der perkolierten Trockenfermentation nach dem BEKON- Verfahren angesehen werden. Analog des nachzubildenden Verfahrens wurde auch hier das Perkolat am Boden abgezogen, in einem Behälter gespeichert und mittels einer Pumpe an die Reaktoroberseite gefördert. Im Gegensatz zur Laborvariante, bei der jedem Reaktor ein Perkolattank zugeordnet ist, speisen in der Praxis alle Fermenter das Perkolat in einen Perkolattank ein. Basierend auf den unterschiedlichen Befüllzeiten und dem damit einhergehenden differierenden Abbaufortschritt der Fermenter, kommt es im Zwischenspeicher zur Vermischung und gegebenenfalls zur Entfrachtung des Perkolates. Dieser Punkt des Verfahrens konnte im Labor aus zwei Gründen nicht simuliert werden. Erstens ist für eine Bilanzierung die Zuordnung eines Perkolattankes zu einem Reaktor unabdingbar. Zweitens wurden die drei Fermenter im Labormaßstab zum gleichen Zeitpunkt befüllt.

Die beiden Versuchsreihen HV1 und HV2 haben gezeigt, dass die verwendeten Tauchpumpen für diese Anwendung geeignet sind. Ein Verstopfen der Pumpe, infolge der im Perkolat enthaltenen Schwebstoffe, konnte nicht verzeichnet werden. Dafür zeigte die Entleerung des Perkolattankes am Ende der Versuchsreihen ein Absetzen der Feinpartikel am Boden. Die dabei gebildete Schicht an abgesetzten Stoffen war zu gering, um die Perkolatzufuhr zur Pumpe zu beeinträchtigen. In Hinblick auf die Vorrichtung zur Verteilung des Perkolates ist zu erwähnen, dass bei 5 der 6 durchgeführten Versuchsansätze die Düsen weder Verstopfungen aufwiesen, noch sich aus der Halterung herausgelöst haben. Bei dem Versuchsansatz HV2-S1 hatten sich jedoch 2 der 3 Düsen aus der Halterung herausgelöst, wodurch keine gleichmäßige Verteilung des Perkolates mehr möglich war. Demzufolge ist die Halterung für die Düsen noch zu optimieren. Ein weiteres Verbesserungspotential im Versuchsaufbau ist bei dem Perkolattank zu finden. Eine Skalierung würde genaueren Aufschluss über die tatsächlich perkolierte und anschließend in den Perkolattank zurückfließende Menge an Perkolat geben. Die zu perkolierende Menge wurde zwar im Vorfeld empirisch ermittelt und darauf aufbauend eine Perkolationsdauer von 2 min festgelegt. Mittels der Skalierung könnte hingegen eine Abnahme der Förderleistung infolge Verstopfungen etc. erkannt werden.

Trotz einiger Verbesserungsansätze hinsichtlich des Versuchaufbaus, kann die angewandte Technik als Abbildung des Versuchsaufbaues der Trockenfermentation nach BEKON angesehen werden.

6.2 Beurteilung des gewählten Mischungsverhältnis

Zielsetzung der Vorversuchsphase war lediglich die Erprobung eines geeigneten Mischungsverhältnisses und nicht die Optimierung bezüglich eines minimalen Mengeneinsatzes des Inokulums bzw. einer hohen Biogas- und Methanausbeute. Basierend auf den anfänglichen technischen Problemen erzielte nur die Versuchsreihe VV3 verwertbare Ergebnisse, die in Kapitel 5.1 ausführlich dargestellt sind.

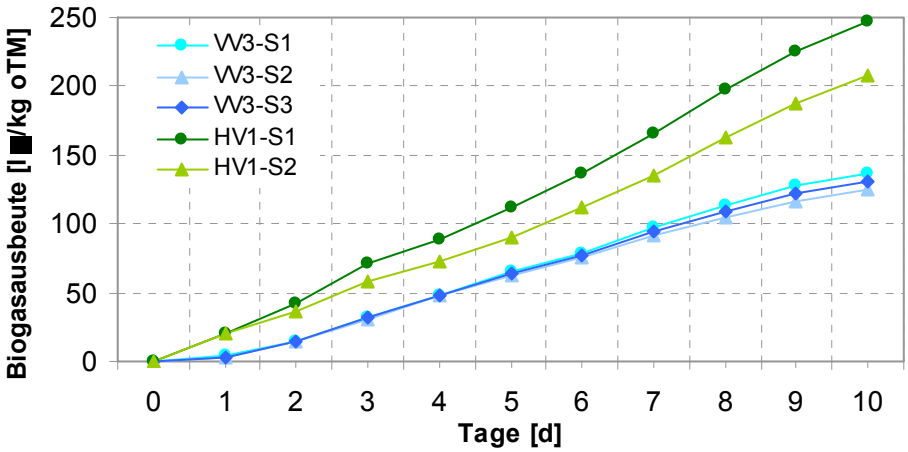

Abb. 6-1: spezifische Biogasausbeuten VV3

In Abb. 6-1 ist ein geringer Anstieg der Biogasausbeuten zu erkennen, welcher nach VDI 4630 typisch für den anaeroben Abbau von schwer hydrolisierbaren Substraten wie Stroh ist. Substrate, die aus weniger komplexen Polysacchariden bzw. hauptsächlich aus Fetten und Eiweißen bestehen, weisen zu Beginn einen bedeutend steileren Anstieg auf, da diese direkt den Bakterien des anaeroben Abbaus zur Verfügung stehen. Wie bereits ausführlich in Kapitel 3.3 dargestellt, müssen komplexe Substrate wie Stroh zunächst von den Bakterien mittels extrazellulären Enzymen in deren Monomere zerlegt werden. Vor diesem Schritt sind die Polysaccharide jedoch aus dem Komplex mit dem anaerob nicht abbaubaren Lignin herauszulösen. Diese Interpretation der Biogasausbeute lässt sich mit den Untersuchungen in [Bekker, 2007], hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen der biochemischen Substratzusammensetzung und dem anaeroben Abbauverhalten, festigen. In dieser Arbeit wurde bewiesen, dass nicht nur der zunehmende Gehalt an mittel bis schwer abbaubaren Komponenten negative Auswirkungen auf die Abbaugeschwindigkeit hat, sondern auch die Inkrustrierung des Lignins.

Aufgrund dieser Ursachen fällt der Anstieg der Biogasausbeute von schwer hydrolisierbaren Substraten zu Beginn deutlich flacher aus, als bei leicht hydrolisierbaren. Dafür ist über einen längeren Zeitraum ein Anstieg der Biogasausbeute bis zur Verzögerungsphase zu verzeichnen. Diese Verzögerungsphase ist in Abb. 6-1 noch nicht zu erkennen, so dass von einer weiterführenden Biogasproduktion nach dem 10. Versuchstag ausgegangen werden kann.

Darüber hinaus zeigt Abb. 6-1 eine gute Parallelität der drei Versuchsansätze. Aufgrund des sichtbaren Anlaufens des anaeroben Abbauprozesses werden die Hauptversuche mit dem hier angewandten Mischungsverhältnis IN : S von 70 : 30, bezogen auf die organische Trockenmasse (oTM), durchgeführt.

6.3 Beurteilung des anaeroben Abbaus von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation

Als Grundlage für die Beurteilung des Einflusses des Enzympräparates Metha*Plus*® auf das Abbauverhalten des Strohs, war zunächst die Versuchsreihe HV1 als Bezugsgröße notwendig. Daher wurde das Stroh in dieser Versuchsreihe keiner Vorbehandlung unterzogen, sondern mit dem frischen Inokulum vermischt und in den Reaktor eingebaut. Da die Literaturrecherche keine Beispiele für den Einsatz von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation ergab, sollen die in HV1 erzielten Ergebnisse, dargestellt in Kapitel 5.2, im Folgenden besprochen werden.

An dieser Stelle sind in Abb. 6-2 erneut die Biogas- und Methanrate dargestellt.

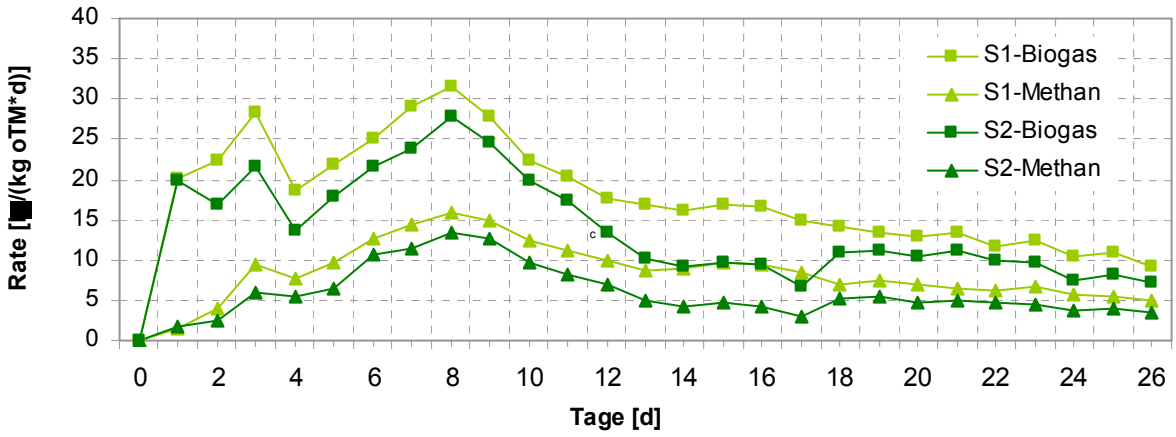

Abb. 6-2: spezifische Biogas- und Methanraten HV1

Das in Abb. 6-2 erkennbare späte Erreichen der maximalen Biogasrate am 8. Versuchstag, kann im Wesentlichen mit der Zusammensetzung des Substrates erklärt werden. Die einzelnen Komponenten Hemicellulose und Cellulose müssen zunächst aus dem Komplex mit dem Lignin herausgelöst werden, bevor diese mittels extrazellulären Enzymen in deren Monomere zerlegt werden können, um anschließend den weiteren Phasen des anaeroben Abbaus zur Verfügung zu stehen. Dieser Schritt benötigt Zeit und stellt analog Kapitel 2.2 den geschwindigkeits-limitierenden Schritt des gesamten Abbauprozesses bei schwer abbaubaren Substraten dar. Eine Biogas- und Methanproduktion bis zum 26. Versuchstag, und bei dem aufzeigenden Trend auch darüber hinaus, zeigt, dass über die gesamte Versuchsdauer ausrei-

chend Trockenmasse den Mikroorganismen für die Aufrechterhaltung der Stoffwechselprozesse zur Verfügung steht.

Auffällig an Abb. 6-2 ist die Differenz in der Höhe der jeweiligen Biogas- und Methanraten von S1 und S2. Inwiefern sich dieser konstante Unterschied in der Biogas- und Methanausbeute bemerkbar macht, ist in Abb. 6-3 zu erkennen.

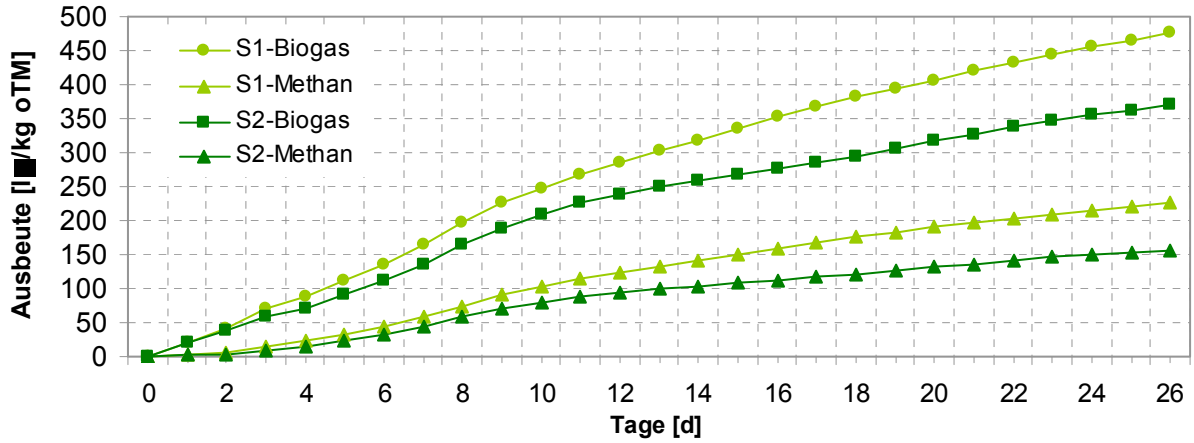

Abb. 6-3: spezifische Biogas- und Methanausbeuten HV1

Neben dem deutlichen Unterschied der Ergebnisse von S1 und S2, auf dessen mögliche Ursache im Folgenden näher eingegangen werden soll, zeigt Abb. 6-3, dass über den gesamten Versuchszeitraum die Ausbeute stets zunimmt und die Verzögerungsphase mit der typischen Plateaubildung eindeutig identifizierbar. Wenn der Anstieg auch leicht rückläufig ist, kann dennoch mit einer weiterführenden Biogasproduktion gerechnet werden.

Ein Argument für die in Abb. 6-3 erkennbare Differenz der Biogasausbeute kann in dem in Abb. 6-4 dargestellten Verlauf des pH- Wertes beider Reaktoren zu finden sein.

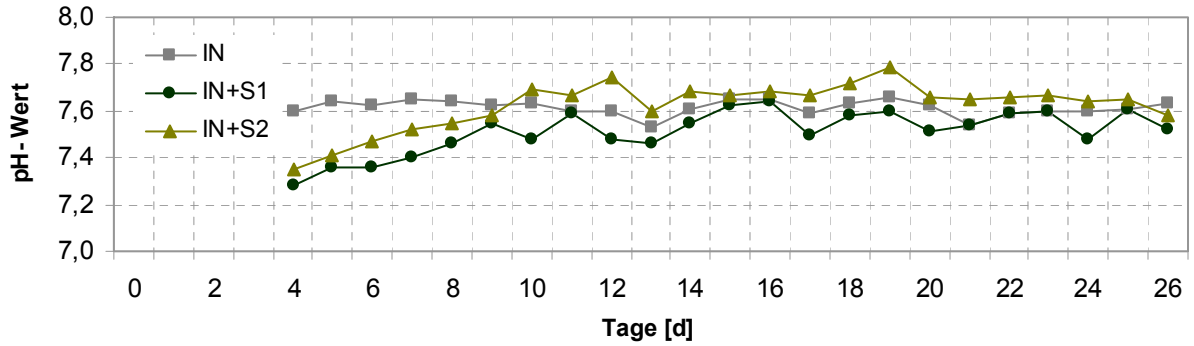

Abb. 6-4: Verlauf der pH- Werte HV1

Der niedrige pH- Wert zu Beginn des Versuches und der Anstieg bis zum 9. Versuchstag ist typisch für den anaeroben Abbau, da die Endprodukte der Hydrolyse-

phase, wie organische Säuren und Alkohole, entsprechend deren Menge, ein mehr oder weniger starkes Absenken des pH- Wertes bewirken. In diesem Fall liegt der pH- Wert für S1 anfänglich bei 7,30 und pendelt sich dann bei Werten zwischen 7,50 und 7,60 ein. S2 weist zu Beginn einen pH- Wert von 7,40 auf, der ab dem 10. Versuchstag Werte zwischen 7,60 und 7,70 annimmt. Die Differenz zwischen dem anfänglichem pH- Wert und dem anschließenden nahezu konstanten pH- Wert ist bei diesen beiden Versuchsansätzen im Vergleich zu leicht hydrolisierbaren Substraten gering. Dies basiert auf dem schnellen Abbau der leicht hydrolisierbaren Substanz zu organischen Säuren, welche aufgrund der längeren Reproduktionszeit der methanogenen Bakterien nicht zeitnah weiter abgebaut werden können. Folglich stellt sich ein schwach saueres Milieu im Fermenter ein und der pH- Wert sinkt zu Versuchsbeginn ab. Die Zusammensetzung des schwer hydrolisierbaren Substrates Stroh bewirkt den langsamen Abbau der organischen Substanz und inhibiert ein Anreichern der organischen Säuren. Daher ist mit einem enormen Absinken des pH- Wertes nicht zu rechnen und auch nicht in Abb. 6-4 zu erkennen.

Auffällig bei den pH- Werten ist, dass schon deren Anfangswerte im oberen Bereich der pH- Optima der anaeroben Bakterien liegen und diese bei S1 am 9. Versuchstag und S2 am 7. Versuchstag überschritten wird. Entsprechend den Ausführungen bezüglich des pH- Wertes im Kapitel 2.4, nimmt die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen mit zunehmender Abweichung von dem pH- Optima ab. Ferner zeigt Kapitel 2.3, dass die Enzymaktivität bei einem pH- Wert von 7,00 am höchsten ist und mit zunehmenden pH- Wert nachlässt. Demzufolge könnte der differierende pH- Wert der Versuchsansätze S1 und S2 ein Indiz für die verschiedene Biogasproduktion sein. Eine Ursache für den differierenden pH- Wert konnte jedoch nicht identifiziert werden.

Letzten Endes zeigt Abb. 6-3, dass in der perkolierten Trockenvergärung das Stroh anaerob abgebaut wird. Darüber hinaus erläutert Abb. 6-2, dass die maximale tägliche Biogasausbeute erst am 8. Versuchstag erreicht wird, dafür jedoch auch am 26. Versuchstag noch eine Biogasproduktion verzeichnet werden kann. Aufgrund des langsamen Anfahrens des anaeroben Abbaus des Strohs gibt es die Bestrebung, mittels einer Vorbehandlung des Substrates den Abbauprozess zu beschleunigen. Inwiefern die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Enzyme dieser Bestrebung gerecht werden, wird in Kapitel 6.5 diskutiert.

6.4 Beurteilung des Einflusses der Perkolation

Zunächst bietet sich allerdings der Vergleich der Versuchsreihen VV3 (ohne Perkolation) und HV1 (mit Perkolation) an, da die Rahmenbedingungen konstant gehalten wurden. Mit der Gegenüberstellung dieser beiden Versuchsreihen können Aussagen zum Einfluss der Perkolation auf den anaeroben Abbauprozess getroffen werden.

Basierend auf der verkürzten Versuchsdauer von VV3 kann sich dieser Vergleich lediglich auf die Anfangsphase von 10 Tagen beziehen.

Abb. 6-5 stellt die Biogasausbeuten der Versuchsreihen VV3 und HV1 vergleichend gegenüber.

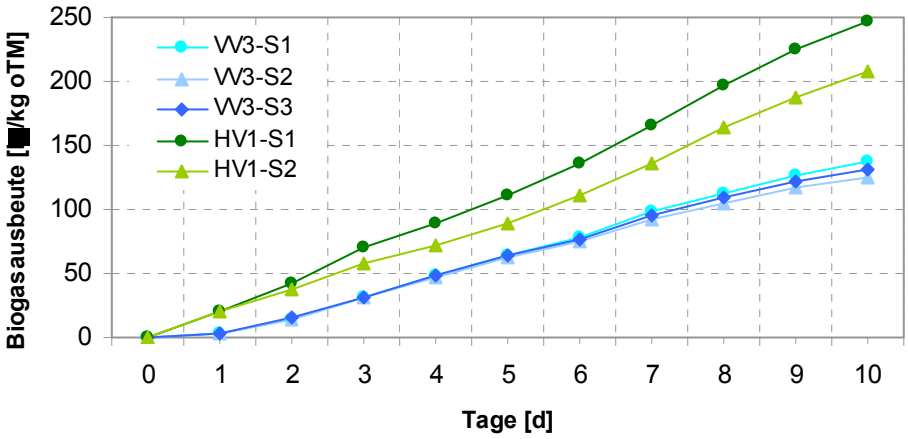

Abb. 6-5: spezifische Biogasausbeuten VV3 und HV1

In Abb. 6-5 ist ein wesentlicher Unterschied zwischen den Versuchsansätzen von VV3 und HV1 zu erkennen. Selbst die verminderte Biogasausbeute von HV1-S2 übersteigt die Biogasausbeute von VV3 deutlich. Die Differenzen zwischen HV1-S1 bzw. HV1-S2 und dem Mittelwert von VV3 sind in Abb. 6-6 für die einzelnen Versuchstage nochmals dargestellt.

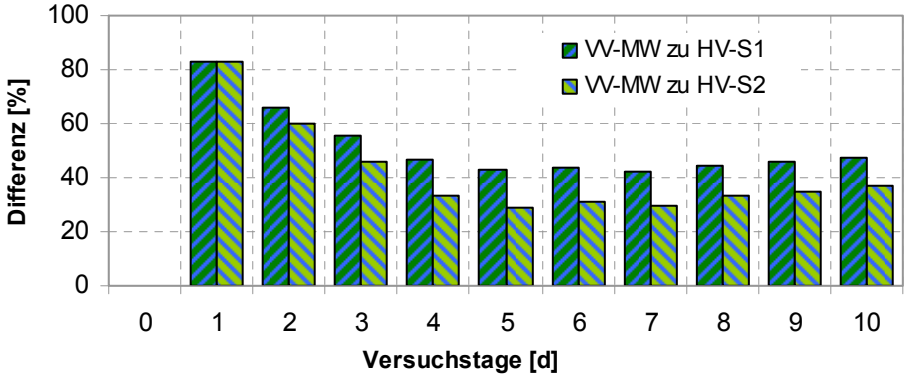

Abb. 6-6: Verlauf der Differenz der spezifischen Biogasausbeuten zwischen VV3 und HV1

In Abb. 6-6 wird ein enormer Unterschied zu Beginn des Abbauprozesses sichtbar, der sich für den Versuchsansatz HV1-S1 zwischen 40 % und 50 % einpendelt. Selbst der gehemmte Versuchsansatz HV1-S2 weist ab dem 4. Versuchstag eine um 30 % bis 40 % erhöhte Biogasausbeute auf.

Anhand dieser dargelegten Differenz zwischen den Versuchsreihen VV3 und HV1 kann der positive Einfluss der Perkolation auf den anaeroben Abbau und somit die

Erwartungshaltung in Kapitel 4.6 für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestätigt werden. Einerseits wird mit dem Perkolat zusätzlich zu dem Inokulum in Form des Gärrestes die, für den anaeroben Abbau benötigten, Mikroorganismen in den Reaktor eingebracht. Andererseits wird mit der Zugabe des Perkolates der Wassergehalt im Fermenter erhöht. Eine ausreichende Menge an Wasser ist entsprechend Kapitel 2.4 für die Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen essentiell, da diese die Nährstoffe und Spurenelemente nur in gelöster Form aufnehmen und weiterführend zu Biogas abbauen können.

Ein weiterer Punkt ist, dass mit der Perkolation ein dynamisches Element in den Reaktor integriert wird. Die Verteilung des Perkolates kann jedoch die Integration von Mischungsvorrichtungen nicht ersetzen. Diese sind in dem Verfahrenskonzept von BEKON und somit auch nicht in den Reaktoren im Labormaßstab enthalten. Allerdings wird durch das Berieseln und Hindurchsickern der Stoffaustausch und -übertragung der Nährstoffe, Spurenelemente sowie des Wassers in der Substratschüttung erhöht. Folglich kann eine verbesserte Stoffwechselaktivität und somit eine gesteigerte Biogas- und Methanausbeute eintreten. Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestätigt mit Abb. 6-5 diese Annahme. Mit dem Perkolat werden die Zwischenprodukte der einzelnen Abbauphasen aus dem Fermenter ausgetragen und in dem Perkolattank zwischengespeichert. Werden die Fermenter zeitversetzt betrieben und speisen in einen Perkolattank ein, so bewirkt dies eine Entfrachtung. Dies bedeutet, dass bspw. der hohe Gehalt an organischen Säuren im Perkolat eines Fermenters sich mit leicht hydrolisierbaren Material in der Anfangsphase mit dem Perkolat der anderen Fermenter vermischt und somit der Gehalt abnimmt. Im Versuchsaufbau des Labormaßstabes war jedem Reaktor ein Perkolattank zugeordnet. Durch den erhöhten Stofftransport, infolge der Perkolation, können gemäß [Kusch, 2007] unter Umständen die Säuren im Substrat schneller verbreitet als von den methanogenen Bakterien weiter abgebaut werden. Dieser Entwicklung gemäß, kann eine vermehrte Zonenbildung mit einer gehemmten Methanbildung bestehen. Demzufolge hat nur dann eine Perkolation einen positiven Effekt auf den Abbauvorgang, wenn sich der Abbau der organischen Säuren durch die methanogenen Bakterien vollziehen kann.

Bei dem eingesetzten schwer hydrolsierbaren Substrat Stroh besteht diese Gefahr nicht. Der Verlauf des pH- Wertes hat gezeigt, dass zu Beginn des Abbauprozesses keine Akkumulation der organischen Säuren stattfindet, da ein pH- Wert von 7,30 bis 7,40 gemessen wurde, welcher die Obergrenze des pH- Optima der anaeroben Bakterien darstellt. Daher zeigt diese Versuchsreihe keine Gefahr der Übersäuerung infolge des Einsatzes der Perkolation auf. Im Gegensatz dazu fördert, gemäß dem Vergleich der Versuchsreihen VV3 und HV1, die Integration einer Perkolation und dem damit einhergehenden erhöhten Stofftransport die Biogasausbeute des schwer hydrolisierbaren Substrates Stroh.

Aufgrund dessen, dass lediglich das im Biogas enthaltene Methan zu Strom umgewandelt werden kann, ist die Gegenüberstellung der Methansummenkurven ebenso interessant. In Abb. 6-7 sind diese vergleichend dargestellt.

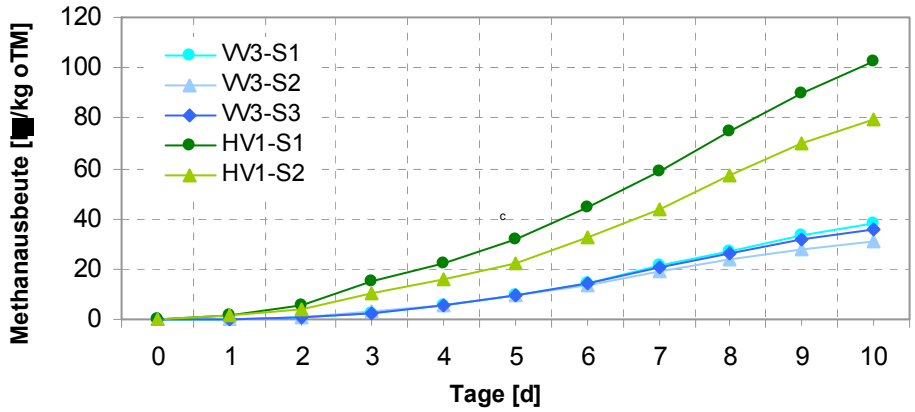

Abb. 6-7: Vergleich der spezifischen Methanausbeuten VV3 und HV1

Im Vergleich der Abb. 6-5 und Abb. 6-7 ist eine deutliche Differenz zwischen den beiden Versuchsreihen zu erkennen. Für eine genauere Betrachtung dieser sind in Abb. 6-8 nochmals die Differenzen zwischen HV1 bzw. HV2 und dem Mittelwert von VV3 aufgezeigt.

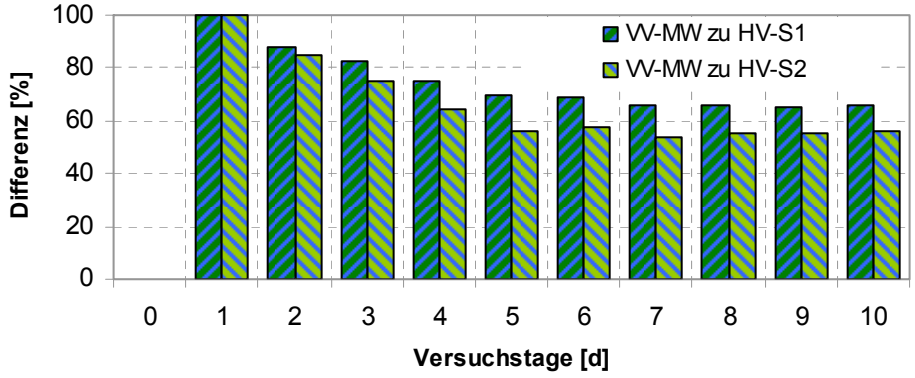

Abb. 6-8: Verlauf der Differenz der spezifischen Methanausbeuten zwischen VV3 und HV1

Anhand Abb. 6-8 lässt sich eine deutliche Steigerung der Methanausbeute von ca. 70 % für HV1-S1 und zwischen 50 % und 60 % für HV1-S2 gegenüber VV3 erkennen. Da die Differenz der Biogasausbeute entsprechend Abb. 6-6 nicht so hoch ist, wirkt sich die Perkolation auch positiv auf den Methangehalt aus. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass mit der erhöhten Stoffübertragung nicht nur der Substratabbau beschleunigt, sondern auch die Entwicklung der methanogenen Mikroorganismen gefördert wird. Begründet werden kann dies mit den verbesserten Lebensbedingungen für die Mikroorganismen, indem die für den Metabolismus essentiellen Nährstoffe, Spurenelemente und Wasser vermehrt und gelöst zur Verfügung stehen.

Schlussfolgernd kann unter diesen Rahmenbedingungen mit dem gewählten Mischungsverhältnis IN : S mit 70 : 30, bezogen auf oTM, ein positiver Einfluss der Perkolation auf den anaeroben Abbauprozess ausgemacht werden. Dies gilt für die Versuchsdauer von 10 Tagen und den Einsatz von schwer hydrolisierbarem Substrat wie Stroh. Basierend auf der dargestellten Entwicklung der Differenzen in Abb. 6-6 und Abb. 6-8 ist, ab dem 5. Versuchstag, eine nahezu konstante oder ansteigende Differenz zu verzeichnen. Demnach kann vermutet werden, dass dieser Unterschied nicht nur für die Anfangsphase gilt.

6.5 Beurteilung des Einflusses des Enzympräparates

Gemäß der Aufgabenstellung ist die Ermittlung des Einflusses von Enzymen auf die perkolierte Trockenfermentation die zentrale Zielstellung dieser Arbeit. Die hierfür durchgeführten Versuchsreihen HV1 und HV2 wurden unter denselben Rahmenbedingungen durchgeführt, so dass ein Vergleich und Rückschlüsse auf die Auswirkungen des Einsatzes des Enzympräparates Metha*Plus*® getroffen werden können.

Für einen Vergleich sind in Abb. 6-9 die Biogasrate der Versuchsansätze der Versuchsreihen HV1 und HV2 abgebildet. Hierbei zeigt Abb. 6-9 für HV 2-S1a bzw. HV2-S1b eine Hemmung der Biogasrate. Der Verlauf der Biogasrate für das Substrat im negativen Bereich ist laut VDI 4630 typisch für einen gehemmten Abbauprozess. Eine Ursache hierfür könnte die ungleichmäßige Verteilung des Perkolates bei dem Versuchsansatz HV2-S1 sein, da sich zwei der drei Düsen aus der Halterung herausgelöst hatten. Infolge dessen wird das Perkolat nur punktuell über den Querschnitt des Reaktors verteilt und es kommt zur ungleichen Verteilung von Wasser, Nährstoffen und Spurenelementen im Reaktor. Der pH- Wert zeigt jedoch, dass dies nicht zu einer zonenhaften Übersäuerung führt, da die gemessenen Werte im neutralen mit dem Trend zum basischen Bereich liegen. Sofern die Düsen nicht schon bei der Befüllung und anschließenden Verschließung des Reaktors sich aus der Halterung gelöst haben, ist davon auszugehen, dass sich aufgrund einer Verstopfung ein erhöhter Druck während der Perkolation aufgebaut hat, dem die Perkolationsvorrichtung nicht standhalten konnte. Darüber hinaus könnte ein erhöhter Druck zu Undichtigkeiten im Perkolationskreislauf geführt haben, womit der Verlauf der Kurve von HV2-S2 ebenso begründet werden könnte. Zu welchen Zeitpunkt sich die Düsen aus der Halterung gelöst haben sowie eine Ursache für die Hemmung von HV2-S1, können an dieser Stelle nicht zweifelsfrei identifiziert werden. Angesichts der Hemmung des Versuchsansatzes HV2-S1 fließen dessen Ergebnisse in die folgende Betrachtung nicht mehr mit ein.

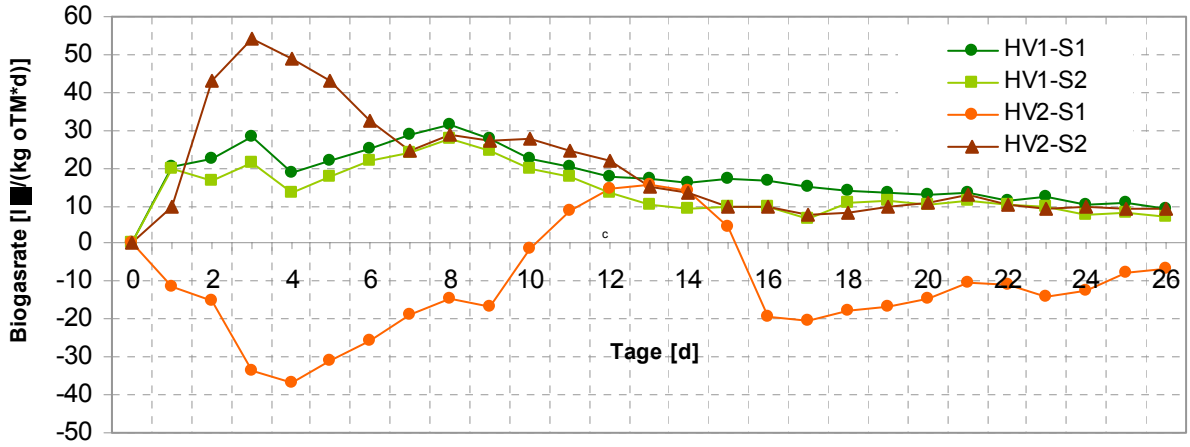

Abb. 6-9: spezifische Biogasraten HV1 und HV2

Bei der Gegenüberstellung der Biogasrate der Versuchsansätze HV1-S1 und HV1-S2 mit HV2-S2 ist die Verschiebung der maximalen Biogasrate deutlich erkennbar. Die maximale Biogasrate verschiebt sich unter Einwirkung der Enzyme (HV2-S2) gegenüber ohne Enzyme (HV1) nicht nur von dem 8. auf den 3. Versuchstag, sondern ist mit ca. 60 l_N/(kg oTM*d) fast doppelt so hoch.

Abb. 6-9 bestätigt die Erwartungshaltung in Kapitel 4.6, in der ein beschleunigter Anstieg der Biogasausbeute erwartet wird. Ursache hierfür ist in der Wirkungsweise des zugegebenen Enzympräparates Metha*Plus*® zu suchen. Dieses, speziell zur Steigerung der Biogasausbeute in landwirtschaftlichen Anlagen entwickelte, Präparat besteht aus einem Komplex von cellulose- und hemicellulose-spaltenden Enzymen. Diese Enzyme werden bei dem anaeroben Abbau von strukturreichen Substraten wie Stroh gebildet, um zunächst die Cellulose und Hemicellulose in deren Monomere zu zerlegen, so dass diese für den weiteren anaeroben Abbau den Mikroorganismen zur Verfügung stehen. Aufgrund dessen ist bei strukturreichen Substraten die Hydrolysephase der geschwindigkeits-limitierende Schritt. Durch den zusätzlichen Eintrag dieser extrazellulären Enzyme wird die Abbaugeschwindigkeit erhöht, was sich in der Verschiebung des Maximums der täglichen Biogasausbeute analog Abb. 6-9 widerspiegelt.

Damit die Auswirkung der Zugabe des Enzympräparates näher bestimmt werden kann, wurde der Versuchsreihe HV 2 ein Nebenversuch NV 1 angegliedert. Die erzielten Ergebnisse sind ausführlich in Kapitel 5.4 dargelegt. In Abb. 6-10 sind die mit und ohne Zugabe des Enzympräparates erzielten Zunahmen des CSB- Gehaltes im Perkolat aufgeführt.

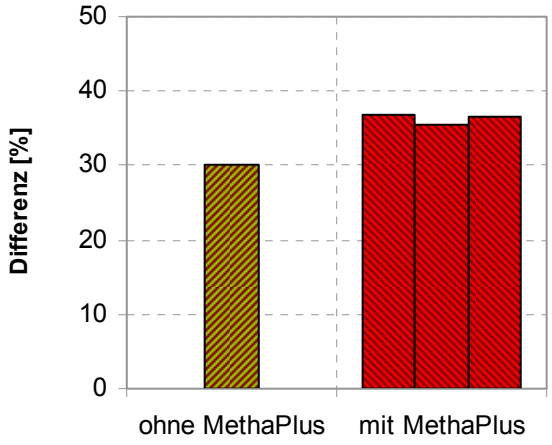

Abb. 6-10: Erhöhung der Biogasausbeute durch Vorbehandlung mit und ohne Metha*Plus*® [%]

Anhand Abb. 6-10 ist deutlich zu erkennen, dass bereits das Einweichen des Strohs mit dem Perkolat eine Erhöhung des CSB- Gehaltes von 30 % bewirkt hat. Eine Ursache hierfür kann darin liegen, dass das Einweichen das Aufquellen der Hemicellulose und Cellulose bewirkt. Mit dem Perkolat wird allerdings nicht nur der Kontakt zwischen Wasser und dem Substrat hergestellt, sondern es enthält auch am anaeroben Abbau beteiligte Mikroorganismen, welche während der Einweichzeit bereits extrazelluläre Enzyme bilden und somit den Abbau von Cellulose und Hemicellulose in deren Monomere und anschließend weiterführend zu Biogas beschleunigen. Die Erhöhung der gelösten organischen Komponente im Perkolat kann mit dem CSB- Gehalt in Abb. 6-10 bestätigt werden.

Darüber hinaus ist in Abb. 6-10 zu erkennen, dass das Einweichen des Strohs im Perkolat mit dem Enzympräparat Metha*Plus*® insgesamt zu einer Zunahme des CSB- Gehaltes von durchschnittlich 36 % führt und somit lediglich 6 % mehr als ohne Metha*Plus*® bewirkt. Daran ist wird ersichtlich, dass die Zugabe des Enzympräparates einen zum Einweichen vergleichsweise geringen Einfluss auf den Gehalt der gelösten organischen Komponenten (CSB- Gehalt) im Perkolat nach der Vorbehandlung hat. Daraus könnte geschlussfolgert werden, dass der Einweichvorgang einen höheren Einfluss auf den veränderten Kurvenverlauf der Biogasausbeute hat, als die Zugabe des Enzympräparates. Inwiefern die Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*® in den Reaktor bzw. Fermenter dessen Wirkungsweise verstärkt entfaltet hat und sich auf den anaeroben Abbau auswirkt, kann anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht geklärt werden. Für diese Fragestellung wäre eine weitere Versuchsreihe HV 3 notwendig, bei der das im Perkolat ohne Zugabe des Enzympräparates eingeweichte Stroh 26 d anaerob abgebaut wird.

Konklusiv kann an dieser Stelle zusammengefasst werden, dass die Verschiebung der maximalen Biogasrate in Abb. 6-9 nicht allein auf die Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*®, sondern auf die Kombination Einweichen des Strohs mit dem den Perkolat zugegebenen Enzympräparat Metha*Plus*® zurückzuführen ist. Der Einfluss

der einzelnen Vorbehandlungsschritte kann mittels der durchgeführten Ergebnisse jedoch nicht näher bestimmt werden.

Das Aufsummieren der Biogasraten der Versuchsreihen HV 1 und HV 2 ergibt Abb. 6-11.

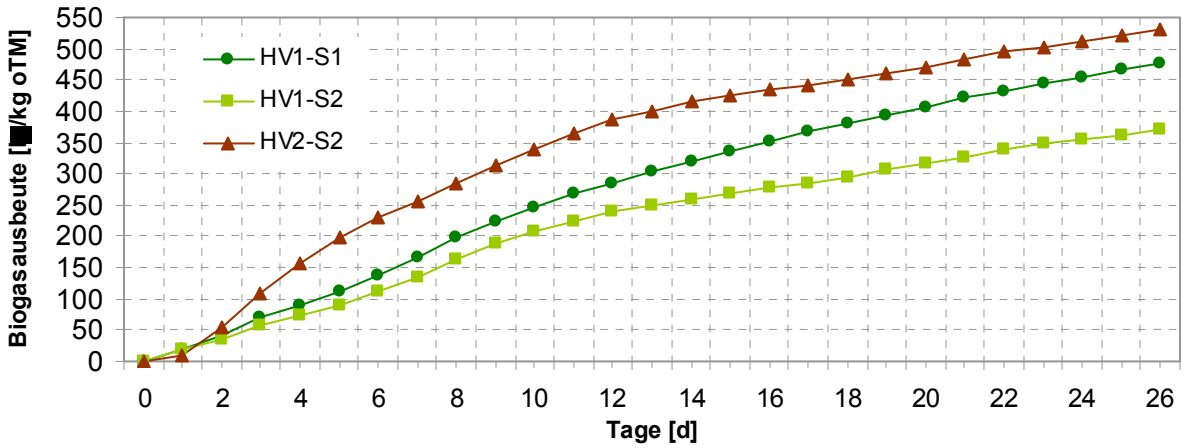

Abb. 6-11: spezifische Biogassummenkurven VV3 und HV1

Die Differenzen zwischen HV1-S1 und HV2-S2 sowie zwischen HV1-S2 und HV2-S2 sind nochmals in Abb. 6-12 aufgeführt. Der negative Wert zu Beginn lässt sich dadurch erklären, dass am 2. Versuchstag die Biogasausbeute von HV1-S1 die von HV2-S2 übersteigt.

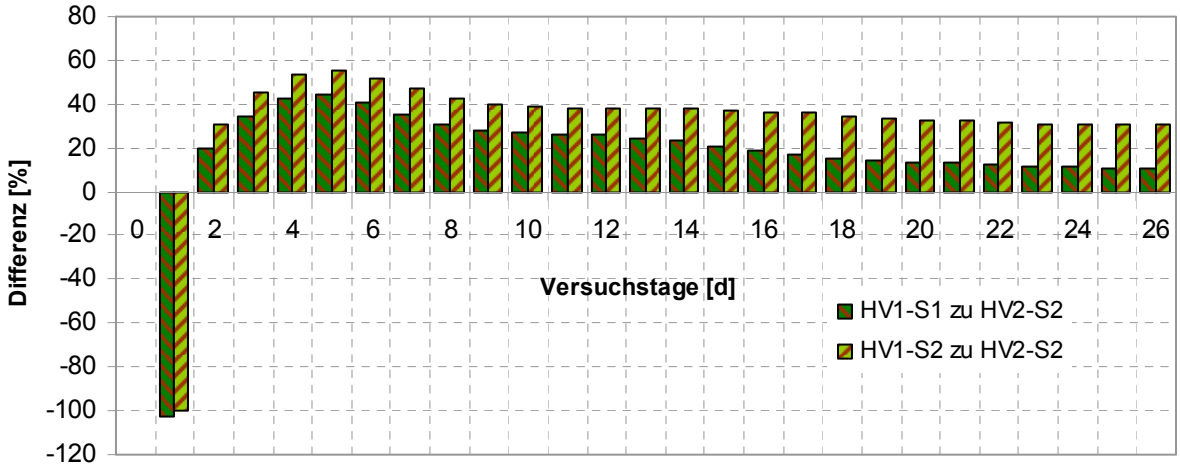

Abb. 6-12: Verlauf der Differenz der spezifischen Biogassummenkurven zwischen HV1 und HV2

Anhand Abb. 6-12 ist deutlich zu erkennen, dass die Vorbehandlung eine wesentliche Erhöhung der Biogasausbeute zwischen dem 2. und dem 8. Versuchstag bewirkt. Im weiteren Versuchsverlauf zeigt Abb. 6-12 einen zunehmenden Rückgang der differierenden Biogasausbeute. Darüber hinaus bestätigt Abb. 6-12 einen deutlichen Unterschied zwischen HV1-S1 und HV-S2. Basierend auf den in Abb. 6-11 differierenden Biogasausbeuten, weicht auch die Differenz zu HV2-S2 deutlich vonein-

ander ab. Wohingegen HV1-S1 zu HV1-S2 am 26. Versuchstag eine Erhöhung der Biogasausbeute von 10,50 % erreicht, beträgt aufgrund der deutlich niedrigeren Biogasausbeute von HV1-S1 der Gegenüberstellung HV1-S1 zu HV2-S2 eine Erhöhung der Biogasausbeute infolge der Vorbehandlung von 33 %.

Vor allem der in Abb. 6-11 dargestellte Verlauf der Biogasausbeute von HV1-S1 und HV2-S2 zeigt eine verstärkte Annäherung der beiden Kurven bei zunehmender Versuchsdauer. Hiermit wird die Wirkungsweise des Enzympräparates bestätigt, die in der Beschleunigung des anaeroben Abbaus von schwer hydrolisiserbarem Substrat liegt.

Letztendlich hat die Vorbehandlung des Strohs in Form von Einweichen mit dem Enzympräparat Metha*Plus*® eine Erhöhung der Biogasausbeute von 10,5 % bzw. 33 % bis zum 26. Versuchstag und sich um 15,6 % bzw. 38,6 % bis zum 21. Versuchstag gebracht. Bei einer Ausweitung der Behandlungsdauer, kann auf dem in Abb. 6-12 abzeichnenden Trend, mit einem weiteren Rückgang der Differenz gerechnet werden.

Für die Praxis ist neben der Biogasausbeute auch die Betrachtung der Methanausbeute interessant. Basierend auf dem verstärkten Anstieg des Methangehaltes von HV2 gegenüber HV1, führt die Vorbehandlung bis zum 26. Versuchstag zu einer Erhöhung der Methanausbeute von 12,8 %.

Auf der Verschiebung der maximalen täglichen Biogasausbeute in Richtung Versuchsbeginn und dem verstärkten Anstieg des Methangehaltes von HV2 gegenüber HV1, ist vor allem vom 2. bis 8. Versuchtag eine deutliche Differenz der Methanausbeute zu erkennen. Analog der Biogasausbeute nähert sich auch die Methanausbeute zunehmend wieder an, so dass am Ende der Versuchsreihe am 26. Versuchstag die Vorbehandlung zu einer erhöhten Methanausbeute von 12,8 % geführt hat.

Prinzipiell haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche gezeigt, dass die Vorbehandlung des Strohs sich positiv auf die Biogas- und Methanausbeute auswirkt. Ingesamt wurde eine Erhöhung der Biogasausbeute um 10,5 % und der Methanausbeute um 12,8 % bzw. 39 % erzielt. Auf den Ergebnissen des Nebenversuches stützend, muss davon ausgegangen werden, dass die Erhöhung der Biogas- und Methanausbeute nicht allein auf die Wirkung des Enzympräparates zurückgeführt werden kann. Anlass für die Vermutung ist die Erhöhung des CSB- Gehaltes des Perkolats infolge des Einweichens um 30 %. Die weitere Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*® hingegen führte lediglich zu einer weiteren Erhöhung um 6 %. Auf dieser Datenlage gründend können keine Rückschlüsse zwischen der Zunahme des CSB- Gehaltes und der erhöhten Biogas- und Methanausbeute gezogen werden. Trotz dessen kann anhand der durchgeführten Versuche resümiert werden, dass der Einsatz dieser Vorbehandlung vor allem bei kurzen Verweilzeiten von Vorteil ist, da Abb. 6-12 eine mit zunehmender Versuchsdauer eine abnehmende Differenz zwischen den Versuchsansätzen HV1 und HV2 bestätigt.

6.6 Einordnung der Ergebnisse in Literaturwerte

Die generierten Ergebnisse sollen im Nachstehenden in die Literatur eingeordnet werden. Bevor sie mit den in Kapitel 3.5 beschriebenen alternativen Aufschlussmethoden und anderen Substraten, bei denen das Enzympräparat Metha*Plus*® eingesetzt wurde, verglichen werden, sind zunächst in Tab. 6-1 die Literaturwerte zu Biogas- und Methanausbeuten von Stroh zusammengetragen.

Tab. 6-1: Literaturwerte zu Biogas- und Methanausbeute von Stroh

Substratbezeichnung	Maßeinheit	Wert	Quelle
	Biogausbeute		
Getreidestroh	l_N/ kg oTM	250 – 350	Baserga, 2000
Getreidekorn	l_N/ kg oTM	700	KTBL, 2006
Weizen	l_N/ kg FM	591	AID, 2003
Weizenstroh	l_N/(kg oTM)	380	FAL, 2007b
	Methanausbeute		
Getreidestroh	l_N/(kg oTM)	71 – 240	Oechsner, 2005
Getreidestroh	l_N/(kg oTM)	300 - 600	KTBL, 1998
Getreidekorn	l_N/(kg oTM)	371	KTBL, 2006
Weizen	l_N/(kg oTM)	232 - 340	Amon, 2006
Weizen	l_N/(kg FM)	313	AID, 2003
Weizenstroh	l_N/(kg oTM)	198	FAL, 2007b

In Tab. 6-2 sind ergänzend dazu nochmals die im Rahmen dieser Arbeit in der Versuchsreihe HV1 erzielten Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 6-2: Ergebnisse der durchgeführten Versuche (HV1)

Substratbezeichnung	Maßeinheit	Wert
	Biogasausbeute	
Weizenstroh	l_N/ kg oTM	370 - 475
	Methanausbeute	
Weizenstroh	l_N/(kg oTM)	157 - 225

Die in Tab. 6-1 aufgeführten Werte der Biogasausbeute für Weizenstroh werden mittels der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche (Tab. 6-2) erreicht [FAL, 2007b] bzw. übertroffen [Baserga, 2000]. Ein Vergleich zwischen den Literaturwerten der Methanausbeute von Weizenstroh mit den erzielten Werten, zeigt, dass die im Versuch ermittelten Werte ebenfalls im Bereich der Literaturwerte liegen. Eine Ausnahme hierbei stellt die Angabe in [KTBL,1998] mit 300 bis 600 l_N/(kg oTM) dar. Die-

ser Wert übersteigt nicht nur die anderen Literaturwerte für Weizenstroh, sondern auch die für Weizen als gesamte Pflanze sowie dem Getreidekorn.

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Auswirkung dieser Vorbehandlung mit alternativen Aufschlussmethoden ist dahingehend schwierig, da diese Versuche hauptsächlich in der Futtermittelforschung erfolgten und somit die Ergebnisse in Form der Erhöhung der Verdaubarkeit oder die veränderten Gehalte der einzelnen Komponente angegeben sind. Untersuchungen, inwiefern die Vorbehandlung mit Enzymen den Gehalt an Lignin, Cellulose und Hemicellulosen verändert hat, konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Darüber hinaus sind bei einer Vielzahl an Berichten die Versuchsbedingungen und -beschreibungen nur lückenhaft vorhanden. Aufgrund dessen erfolgt an dieser Stelle keine Einordnung der Vorbehandlung mit Enzymen in die Vielzahl der alternativen Aufschlussmethoden.

Ein Vergleich der Wirkungsweise des Enzympräparates bei Stroh mit anderen Substraten ist hingegen möglich. Allerdings muss hierbei bedacht werden, dass die Werte in Tab. 6-3 unter anderen Versuchsbedingungen erzielt wurden. Dennoch sollen diese Werte an dieser Stelle aufgeführt werden, um die erzielten Ergebnisse einordnen zu können.

Tab. 6-3: Literaturwerte bzgl. des Einsatzes von Metha*Plus*®

Substrat	Biogas [l_N/kg oTM]		Differenz [%]	Methan[l_N/kg oTM]		Differenz [%]
	ohne Enzym	mit Enzym		ohne Enzym	mit Enzym	
Faulschlamm [*1]	24	72	67	17	52	67
Deink-Schlamm 05 [*2]	195	190	- 3			
Deink-Schlamm 10 [*2]	390	528	34			
Prozesswasser Papierfabrik [*2]	200	260	23			
Kleie [*2]	683	711	4			
Getreideausputz [*2]	650	628	- 4			
Bioabfall [*2]	230	315	27			
Mais [*2]	751	846	11	404	460	12
Mais [*3]	754	868	13	430	488	12

[*1] VTI, 2008; [*2]Telschow, 2006; [*3] Kaiser, 2004

Wie bereits erwähnt, wurden mittels der im Rahmen dieser Arbeit gewählten Methode der Vorbehandlung eine Erhöhung der Biogasausbeute um 11 % und der Methanausbeute um 13 % erreicht. Der Vergleich mit den Werten in Tab. 6-3 zeigt, dass mit dem Stroh ähnliche Ergebnisse wie mit Mais in der Nassfermentation erzielt wurden. Bei beiden Substraten handelt es sich um lignocelluläre Materialien. Aufgrund der in Kapitel 6.5 diskutierten Gründe ist es jedoch fragwürdig, inwieweit die Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*® bzw. der Einweichvorgang an sich an der Erhöhung von 11 % bzw. 13 % beteiligt ist.

6.7 Umsetzung in die Praxis

Die Gegenüberstellung der Versuchsreihen in Kapitel 6.5 stellte für die gewählte Form der Vorbehandlung einen positiven Einfluss auf den anaeroben Abbau des Strohs dar. Dies ist anhand der erhöhten Biogas- bzw. Methanausbeute von 11 bzw. 13 % zu erkennen. Allerdings sind diese Werte nicht allein auf den Einsatz des Enzympräparates Metha*Plus*® zurückzuführen, sondern auf die Kombination aus Einweichen mit Perkolat dem das Metha*Plus*® zugegeben wurde. An dieser Stelle wäre es sinnvoll, zunächst weitere Untersuchungen im Labormaßstab anzustreben bzgl. des tatsächlichen Einflusses des Enzympräparates auf den anaeroben Abbau und somit die Biogas- und Methanausbeute.

Darüber hinaus ist eine weitere Schwierigkeit in der Umsetzung dieser Form der Vorbehandlung auf den großtechnischen Maßstab zu sehen. Problematisch hierbei ist es, das Einweichen des Strohs bei 35 °C über 12 h zu gewährleisten. Einerseits bedarf diese Form ausreichend Platz und andererseits einer ausreichenden Menge an Perkolat, welches anschließend aufgefangen und dem Perkolattank wieder zugegeben werden müsste. Die Tatsache, dass diese Form der Vorbehandlung in der Praxis nicht umgesetzt werden kann, wurde bei der Versuchsplanung berücksichtigt. Dennoch wurde sich für diese Variante im Labormaßstab entschieden, da ein möglichst optimaler Kontakt zwischen der geringen Menge an dem Enzympräparat Metha*Plus*® mit dem Substrat Stroh erreicht werden sollte. Aufgrund der beschränkten Anzahl an Versuchsreihen und -ansätzen stand bei der Versuchsreihe HV2 zunächst die Erprobung der Auswirkungen des Enzympräparates unter nahezu „optimalen“ Bedingungen im Vordergrund. Für die Umsetzung dieser Art der Vorbehandlung in die Praxis wären folgende Möglichkeiten denkbar.

Eine Möglichkeit besteht darin, das Enzympräparat in Wasser aufzulösen bzw. zu verdünnen und mittels einer Drucksprühvorrichtung gleichmäßig zu versprühen. Diese Verfahrensvariante wird von [Höhmann, 2008] durchgeführt. Hierbei wird jedoch das Stroh mit Gülle vermischt und im Anschluss einer Nassfermentation mit mechanischen Durchmischungsvorrichtungen zugeführt. Bei der Anwendung dieser Variante ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit, der die Enzyme zugegeben wurden, mit in den Fermenter oder Perkolattank gelangen, da die Versuchsreihe NV1 gezeigt hat, dass infolge der Vorbehandlung die wasserlöslichen organischen Komponenten in der Flüssigphase zunehmen. Darüber hinaus müssten weitere Versuchsreihen zunächst zeigen, wie groß jeweils der Einfluss des Enzympräparates und des Einweichvorganges ist.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe des Enzympräparates in den Perkolattank, so dass es bei dem Perkolationsvorgang über die Substratmischung besprüht wird. Vorteil hierbei ist, dass die in Tab. 6-3 aufgeführten Untersuchungen in [Telschow, 2006] eine Erhöhung der Biogasausbeute beim Einsatz von Metha*Plus*® bei Bioabfall um 27 % bewirkte. Dem gegenüber stehen jedoch auch einige Probleme. Erstens besteht bei dieser Variante die Gefahr, dass bei der Berieselung des

Substrates mit dem Gemisch aus Perkolat und Metha*Plus*® kein Kontakt hergestellt wird und somit das Enzympräparat wirkungslos bleibt. Zweitens sind in der Praxis alle Fermenter an einem Perkolatbehälter angeschlossen. Folglich wird das Enzympräparat in dem Perkolat allen Fermentern zugeführt. Dies kann, wie bspw. bei dem Bioabfall, auch positive Auswirkungen auf andere eingesetzte Substrate haben. Werden jedoch auch Fermenter mit leicht hydrolisierbaren Substrat betrieben, die keine Zugabe an hemicellulose- und cellulose-spaltenden Enzymkomplexen benötigen, so hat das Enzympräparat Metha*Plus*® keine Auswirkung auf den Abbauprozess dieser. Folglich wird aber auch den anderen Fermentern eine unzureichende Menge des Enzympräparates aufgrund der Verteilung im Perkolat zugeführt. Daran ist zu erkennen, dass diese Form der Zugabe des Enzyms eine ökonomisch effektive Dosierung schwierig gestaltet.

Anhand dieser Ausführungen ist zu erkennen, dass bei dem Einsatz des Enzympräparates Metha*Plus*® die gleichmäßige Verteilung im Substrat die große Herausforderung darstellt. Daher beruhen die bisherigen Ergebnisse mit anderen Substraten auf der Anwendung in der Nassfermentation mit mechanischen Mischeinbauten. Inwiefern das dynamische Element Perkolation dieser Aufgabe hinreichend gerecht wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass zunächst weitere Untersuchungen im Labormaßstab zu tätigen sind. Dies betrifft vor allem die Trennung des Einflusses des Einweichvorganges und der Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*®, da die erzielten Ergebnisse, mit einer um 11 % bzw. 33 % erhöhten Biogasausbeute und einer um 13 % bzw. 38 % erhöhten Methanausbeute zunächst auf die kombinierte Vorbehandlung von Einweichen und Zugabe des Enzympräparates zurückgeführt werden können. Führen diese Untersuchungen zu einem ökonomisch interessanten Einfluss auf die Biogas- und Methanausbeute, so ist basierend darauf eine Weiterentwicklung der Vorbehandlung im großtechnischen Maßstab notwendig.

Prinzipiell haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche einerseits einen positiven Einfluss der Vorbehandlung auf die Biogas- und Methanausbeute gezeigt. Andererseits ist auch deutlich geworden, dass hierbei eine Reihe an Rahmenbedingungen beachtet werden müssen und deren Einfluss in weiterführenden Untersuchungen zu analysieren ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Infolge der Novellierung des Erneuerbare- Energien- Gesetzes (EEG) im Jahr 2004 und den damit im Zusammenhang stehenden Extravergütungen, ist das Interesse der Landwirtschaft an der Biogastechnik in den letzten Jahren gestiegen. Die gezielte Förderung des Einsatzes von Energiepflanzen schürt aufgrund des zunehmenden Anbaus neben ökologischen auch gesellschaftspolitische Konflikte. Ursache ist die Verknappung der Anbaufläche für die Lebensmittelproduktion, was zunehmend zu Engpässen und Verteuerung der Lebensmittel führen kann. Folglich ist im Sinne der Ressourcenschonung die Verwertung von Abfallprodukten zur Produktion von Biogas zunehmend zu betrachten. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz von Stroh, als ein Abprodukt der Lebensmittelproduktion, in der perkolierten Trockenfermentation erprobt.

Stroh besteht aus strukturreichen Polysacchariden, welche mit dem anaerob nicht abbaubaren Lignin verbunden sind. Die Vernetzung behindert den Abbau der mittel bis schwer abbaubaren Komponenten zusätzlich. Somit müssen zunächst die Polysaccharide aus dem Komplex gelöst und anschließend mittels extrazellulären Enzymen in deren Monomere zerlegt werden, bevor diese in den vier Stufen des anaeroben Abbauprozess zu Biogas abgebaut werden können. Folglich stellt die erste Phase, die Hydrolysephase, den geschwindigkeits-limitierenden Schritt dar. Daraus schlussfolgernd ist von einem langsamen Anlaufen des anaeroben Abbauprozesses und somit langen Verweilzeiten bzw. geringen Biogas- und Methanausbeuten auszugehen.

Es erscheint sinnvoll das Stroh einer Vorbehandlung zu unterziehen, so dass der lignocelluläre Komplex sowie die kristallinen Bereiche der Cellulose aufgebrochen werden und die einzelnen Komponenten den Mikroorganismen besser zur Verfügung stehen. Eine Vielzahl an erprobten mechanischen sowie chemischen und biologischen Aufschlussmethoden sind in der Arbeit dargestellt worden.

Basierend darauf wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche zum Verhalten des Strohs in der perkolierten Trockenfermentation durchgeführt. Das Augenmerk dieser Arbeit lag in der Beurteilung des Einsatzes des Enzympräparates Metha*Plus*® als Vorbehandlungsmaßnahme. Darüber hinaus können Aussagen bezüglich des Verhaltens von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation getroffen werden.

In Vorversuchen wurde zunächst ein geeignetes Mischungsverhältnis in Reaktoren mit einem Fassungsvermögen von 18 l erprobt. Als praktikables Mischungsverhältnis hat sich Inokulum : Stroh von 70 : 30, bezogen auf die organische Trockenmasse erwiesen. Als Inokulum findet Gärrest aus einer perkolierten Trockenfermentationsanlage der Firma BEKON Anwendung. Dieses Mischungsverhältnis wurde bei den folgenden Hauptversuchen angewandt. Hierfür wurde das BEKON- Verfahrenskonzept mittels 160 l- Reaktoren mit integrierter Perkolation nachgebildet.

Um allgemeingültige Aussagen zum Verhalten von Stroh in der perkolierten Trockenfermentation sowie ein Vergleichswert zu generieren, wurde zunächst das Stroh unbehandelt über einen Zeitraum von 26 d abgebaut. Am Ende der Versuchsreihe entstanden 475 l_N/kg oTM Biogas und 225 l_N/kg oTM Methan. Der Verlauf der Biogasausbeute zeigt, dass der Abbauprozess langsam beginnt, dafür ist jedoch auch nach 26 d noch eine Biogasproduktion erkennbar. Dieses Abbauverhalten bestätigt die Annahme und das Bestreben, eine Vorbehandlung zur Verkürzung der Verweilzeit zuintegrieren.

Die Vorbehandlung des Strohs durch Einweichen des Strohs in Perkolat unter Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*®, bewirkt eine höhere maximale Biogasrate zu einem früheren Zeitpunkt. Darüber hinaus wird mittels der Vorbehandlung eine Steigerung der Biogasausbeute um 11 % und der Methanausbeute um 13 % erreicht. Eine Gegenüberstellung der beiden Versuchsreihen zeigt einen höheren Unterschied zu Beginn, welcher mit zunehmender Versuchszeit abnimmt. Daraus resultierend wirkt sich die Vorbehandlung positiv auf die Versuchsdauer aus.

Eine weitere Versuchsreihe zeigt jedoch, dass die Erhöhung der Biogas- und Methanausbeute nicht allein auf die Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*® zurückzuführen ist. Diese Versuchsreihe ergab, dass bereits das Einweichen eine Erhöhung des CSB- Gehaltes um 30 % bewirkt, die Zugabe des Enzympräparates hingegen nur noch eine Erhöhung um weitere 6 %. Folglich ist davon auszugehen, dass ein Teil der erhöhten Biogas- und Methanausbeute auf den Einweichvorgang zurückzuführen ist.

An dieser Stelle wird der weitere Forschungsbedarf deutlich, bevor fundierte Aussagen bezüglich des Einflusses des Enzympräparates Metha*Plus*® auf den anaeroben Abbau des Strohs getroffen werden können. Hierfür ist es notwendig, den Einfluss des Einweichvorganges und der Zugabe des Enzympräparates auf den Abbauvorgang und somit auch auf die Biogas- und Methanausbeute getrennt von einander zu betrachten. Auf diesen Ergebnissen beruhend, ist eine im großtechnischen Maßstab praktikable Art der Vorbehandlung zu entwickeln.

Prinzipiell stellt die Verwendung von Enzymen eine interessante Möglichkeit der Vorbehandlung dar. Inwiefern dieser Ansatz im großtechnischen Maßstab eine ökonomisch sinnvolle Variante darstellt, kann auf Datenbasis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht beurteilt werden.

Literaturverzeichnis

Agosin, E.; Tollier, M. T., Brillouet, J. M. Thivend, P. (1986)
Fungal Pretreatment of Wheat Straw: Effects on the Biodegradability of Cell Walls, Structural Polysaccharides, Lignin and Phenolic Acids by Rumen Microorganisms. URL: http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/113322035/PDFSTART. Start: 18.01.2008.

AID (2003)
Biogasanlagen in der Landwirtschaft. Hrsg.: aid Infodienst Verbraucherschutz, Ernährung, Landwirtschaft e.V. Bonn. URL: www.pius-info.de/dokumente/docdir/weiHer/praxis_info/WH_0105_pdf_102aid_biogasanlagen.html. Stand: 25.02.2008.

Amon, T. (2006)
Optimierung der Methanerzeugung aus Energiepflanzen mit dem Methanenergiewertsystem. URL: http://www.energiesystemederzukunft.at/edz_pdf/0680_methanerzeugung.pdf. Stand: 20.03.2008.

Awite (2008)
Bedienungsanleitung Teil B: Bedienung des Prozessanalysesystems. URL: http://www.awite.de/cms/upload/downloads/GA/S6/BA_TeilB_Ser_06-2008-02-15.pdf. Stand: 06.05.2008

Bäuml, M. (2006)
Effizienzsteigerung durch Prozesshilfsmittel. Stand: http://www.biogas-infoboard.de/pdf/5_BAEUML_Effizienzsteigerung_Prozesshilfsmittel.pdf. Stand: 09.03.2008.

Ballesteros, I.; Negro, J.; Oliva, J. M.; Cabanas, A. Manzanares, P. (2006)
Ethanol Production from Steam- Explosion Pretreated Wheat Straw. URL: http://springerlink.com/content/ax5g1v7536380p25/fulltext.pdf. Stand: 12.03.2008.

Baserga, U.(2000)
Vergärung organischer Reststoffe in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. URL: http://www.services.art.admin.ch/pdf/FAT_Bericht_546_D.pdf. Stand: 22.03.2008.

Bauer, E.
Einführung in die Futtermittelkunde -Skript. Universität Hohenheim Institut für Tierernährung, 450. URL: https://www.uni-hohenheim.de/~te450/skripte/FMK-Weender-Getreide.pdf. Stand: 22.04.2008.

Beardmore, D. H.; Fan, L. T.; Lee, Y.- H. (1980)
Gamma- ray Irridation as a Pretreatment for the enzymatic Hydrolysis of Cellulose. URL: http://www.springerlink.com/content/x7t4v1112l137053/fulltext.pdf. Stand: 19.03.2008.

Bekker, M. (2007)
Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen. URL: digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/documents/23332. Stand: 20.01.2008.

Bischofsberger, W.; Dichtl, N.; Rosenwinkel, K.- H., Seyfried, C. F. (2005)
Anaerobtechnik. Springer Verlag. Heidelberg.

Bono, J.- J.; Gas, G.; Boudet, A. M. (1985)
Pretreatment of poplar lignocellulose by gamma-ray or ozone fur subsequent fungal biodegradation. URL: http://www.springerlink.com/content/h668760t2524h543/fulltext.pdf. Stand: 19.03.2008.

Chmiel, H. (2006)
Bioprozesstechnik. Einführung in die Bioverfahrenstechnik. Elsevier GmbH. München.

Christ, O. (1999)
Leistungscharakteristik der ein- und zweistufigen thermophilen und mesophilen Vergärung von Bioabfällen. In: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft Technische Universität München. Nr. 148. Hieronymus Buchreproduktion GmbH, München.

Dellweg, H. (1987)
Biotechnologie: Grundlagen und Verfahren. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim.

DIN (1986)
DIN 38414 Teil 9. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (S9). Hrsg.: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag GmbH. Berlin.

DIN (2007a)
DIN EN 14346. Charakterisierung von Abfällen – Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes. Hrsg.: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag GmbH. Berlin.

DIN (2007b)
DIN EN 15169. Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des Glühverlustes in Abfall, Schlamm und Sedimenten. Hrsg.: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Beuth Verlag GmbH. Berlin.

Dressler, D.; Potter, H. (1990)
Katalysatoren des Lebens. Struktur und Wirkung von Enzymen. Spektrum Akademischer Verlag. Heidelberg.

Eichlerova, I., Homolka, L., Nerud, F.; Zadrazil, F. (2000)
Screening of Pleurotus ostreatus isolates for their ligninolytic properties during cultivation on natural substrates. URL: http://www.springerlink.com/content/u2xqj40725312122/fulltext.pdf.

FAL (2007a)
Biogaserzeugung durch Trockenvergärung von organischen Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen aus der Landwirtschaft, Abschnitt 1, Grundlagen der Trockenfermentation und Darstellung des Standes der Technik. Hrsg.: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL). Gülzow. URL: http://www.fnr-server.de/pdf/literatur/pdf_286index.htm. Stand: 03.02.2008.

FAL (2007b)
Biogaserzeugung durch Trockenvergärung von organischen Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen aus der Landwirtschaft, Abschnitt 2, erhebung der mit Trockenfermentationsverfahren erschließbaren energetischen Potenziale in Deutschland Vergleichende ökonomische und ökologische Analyse landwirtschaftlicher Trockenfermentationsanlagen. Hrsg.: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL). Gülzow. URL: http://www.fnr-server.de/pdf/literatur/pdf_286index.htm. Stand: 03.02.2008..

Fan, L. T.; Gharpuray, M. M.; Lee, Y.- H. (1987)
Cellulose Hydrolysis. Springer Verlag Berlin.

Fickert, M. (2005)
Implementierung der Visualisierungssoftware für ein Gasanalyse- System und deren Portierung auf die MIPS- Architektur. URL: http://pvbrowser.de/pvbrowser/doc/awite/DiplArb_Fickert.pdf. Stand: 02.05.2008.

Fischer, T.; Krieg, A.
Zur Trockenfermentation in der Landwirtschaft. URL: http://www.kriegfischer.de/texte/Zur%20Trockenfermentation.pdf. Stand: 08.03.2008.

Flachowsky, G. (1987)
Stroh als Futtermittel. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin.

FNR (2006)
Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). Gülzow.

FNR (2007)
Daten und Fakten zu nachwachsenden Rohstoffen. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). Gülzow.

Fritsche, W. (1998)
Umweltmikrobiologie, Grundlagen und Anwendungen. Gustav Fischer Verlag. Jena.

Gebreselassie, M. (2000)
Verfahrenstechnische Lösungen für die Milchproduktion bei standortferner Futterstroherzeugung. URL: http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/gebreselassie-mulaw-2000-12-13/PDF/Gebreselassie.pdf. Stand: 01.04.2008.

Gerhardt, M.; Pelene, V.; Bäuml, M.
Der Einsatz hydrolytischer Enzyme in der landwirtschaftlichen Biogasproduktion: Ergebnisse aus der Praxis. URL: http://www.biogas-infoboard.de/pdf/Artikel.pdf. Stand: 14.02.2008.

Habeck- Tropfke, I.; Habeck- Tropfke, H.- H. (1992)
Abwasserbiologie. Werner- Verlag. Düsseldorf.

Hadjipanayiotou, M. (1984)
Effect of Level and Type of Alkali on the Digestibility In Vitro of Ensiled, Chopped Barely Straw. URL: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=738819480&_sort=d&view=c&_acct=C000019278&_version=1&_urlVersion=0&_userid=404159&md5=8ff4a38382a3c33f3de849e2138c304e. Stand: 19.04.2008.

Haider, K. (1988)
Der mirkobielle Abbau des Lignins und seine Bedeutung für den Kreislauf des Kohlenstoffs. In: forum Mikrobiologie 11/88. S. 477- 483.

Hartley, R. D. (1987) – im Bericht unter Hart, R. D.
The chemistry of lignocellulosic materials from agricultural wastes in relation to processes for increasing their biodegradability. In: Degradation of lignocellulosics in ruminants and in industrial processes. Hrsg.: Meer, J. M. van der, Elsevier Applied Science. London. S. 3- 12

Hashimoto, A. G. (1986)
Pretreatment of Wheat Straw for Fermentation to Methane. URL: http://www.springerlink.com/content/x838422624266152/fulltext.pdf. Stand: 19.03.2008.

Hatakka, A. I. (1983)
Pretreatment of Wheat Straw by White- Rot Fungi for Enzymic Saccharification of Cellulose. URL: http://www.springerlink.com/content/l651h46ru63h0674/ fulltext.pdf. Stand: 12.02.2008.

Höhmann (2008)
telefonische Auskunft am 10.03.2008.

Hölker, U. (2006)
Wertschöpfung aus Nachwachsenden Rohstoffen: Untersuchungen zur Wirkung optimierter Enzympräparate auf die Effizienzsteigerung der Biogasproduktion. Schlussbericht zu Nr. 8.2 NKBF 98. Förderkennzeichen: 22017003.

Hopfner- Sixt, K.; Amon, T.; Bauer, A.; Kryvoruchko, V.
Möglichkeiten zur Verbesserung der Gasausbeute aus Gärrohstoffen. URL: http://energytech.at/pdf/artikel_gasausbeute0605.pdf. Stand: 19.03.2008.

Howard, R. L., Abotsi, E.; Jansen van Rensburg, E. L. (2003)
Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. URL:

Ibrahim, M. N. M.; Pearce, G. R. (1980)
Effects of Gamma Irridation on the Composition and In Vitro Digestibility of Crop-By- Products. URL: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B75CB-48XDGJ0-M-1&_cdi=13006&_user=404159&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F1983&_sk=999949996&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkWA&md5=311beb2d722015b5521d80a878be76ed&ie=/sdarticle.pdf. Stand: 19.04.2008.

Ibrahim, M. N. M.; Pearce, G. R. (1983)
Effects of Chemical Pretreatments on the Composition and In Vitro Digestibility of Crop- By- Products. URL: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey =B75CB-48XDGJ0-M-1&_cdi=13006&_user=404159&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F1983&_sk=999949996&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkWA&md5=311beb2d722015b5521d80a878be76ed&ie=/sdarticle.pdf. Stand: 19.04.2008.

Isaacson, R. (1991)
Methane from community wastes. Elsevier Science Publisher Ltd., Essex.

Jayasuriya, M. C. N.
The use of fibrous residues in South Asia. URL: http://www.unu.edu/unupress/unupbooks/80362e/80362E06.htm. Stand: 20.04.2008.

Kämpfer, P.; Weißenfels, W. D. (2001)
Biologische Behandlung organischer Abfälle. Springer Verlag. Heidelberg.

Kaiser, F. (2004)
Bericht zur Untersuchung der Wirkung von MethaPlus S100 auf die Vergärung von Maissilage in Laborfermentern. Hrsg. LfL Bayerische Landesanstalt für Landtechnik.

Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (2001)
Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag. Berlin.

Kamra, D. N.; Zadražil, F.
Influence of Gaseous Phase, Light and Substrate Pretreatment on Fruit- Body Formation, Lignin Degradation and In Vitro Digestibility of Wheat Straw Fermented with Pleurotus spp. URL: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B75CB-48XK53G-H2&_user=404159&_coverDate=12%2F31%2F1986&_alid=639190442&_rdoc=19&_fmt=summary&_orig=search&_cdi=13006&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=29&_acct=C000019278&_version=1&_urlVersion=0&_userid=404159&md5=e4b72ff78ff12287b323b8b5971d0a53. Stand: 20.01.2008.

Kleinig, H.; Maier, U.
Zellbiologie – ein Lehrbuch. Gustav Fischer Verlag. Stuttgart.

Knoch, W. (1993)
Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. Chemische und analytische Grundlagen. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim.

Kraft, E.; Haupt, T., Tscherpel, B. (2006)
Ergebnisse zum Einfluss physikalischer Feststoffparameter auf die Trockenfermentation von nachwachsenden Rohstoffen. In: Gülzower Fachgespräche Band 24 „Trockenfermentation – Stand der Entwicklungen und weiterer F+E- Bedarf. Hrsg.: FNR. Gülzow.

KTBL (1998)
Kofermentation. Arbeitspapier 249. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL). KTBL- Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH. Münster- Hiltrup.

KTBL (2006)
Energiepflanzen. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL). KTBL- Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH, Leibniz- Institut für Agrartechnik Potsdam- Bornim e.V. (ATB). KTBL- Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH. Münster- Hiltrup.

Kultu, H. R,; Görgülü, M.; Baykal, L.; Özcan, N.
Effects of Pleurotus florida Inoculation or Urea Treatment on Feeding Value of Wheat Straw. URL: http://journals.tubitak.gov.tr/veterinary/issues/vet-00-24-2/vet-24-2-12-9909-3.pdf. Stand: 23.03.2008.

Kusch, S. (2007)
Methanisierung stapelbarer Biomassen in diskontinuierlich betriebenen Feststofffermentationsanlagen. Herbert Utz Verlag. München.

Lethomäki, A. (2006)
Biogas Production from Energy Crops and Crop Residues. URL: http://disser tations.jyu.fi/studbiol/9513925595.pdf. Stand: 17.03.2008.

Lutz, P. (2002)
Biogaserzeugung durch Tr.ockenfermentation von Biomasse – Lösung für kommunale und gewerbliche Biomasseentsorgungsaufgaben. URL: http://www.bekon-e-ergy.de/images/Biogaserzeugung%20durch%20Trockenfermentation%20von%20Biomasse.pdf. Stand: 20.01.2008.

Malherbe, S.; Cloete, T. E.
Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. URL: https://www.up.ac.za/dspace/bitstream/2263/3611/1/Malherbe_Lignocellulose(2002).pdf.
Stand: 17.02.2008.

Meak, P. (2002)
Biochemische Charakterisierung von Pflanzen unterschiedlicher Nutzungsintensität zur Ableitung von Parametern für die Ermittlung des energetischen Futterwertes. URL: http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/meak-pramol-2002-06-28/PDF/Meak.pdf. Stand: .04.2008.

Meer, J. M. van der (1987)
Optimal degradation of lignocellulosic feeds by ruminants and in vitro digestibility tests. In: Degradation of lignocellulosics in ruminants and in industrial processes. Hrsg.: Meer, J. M. van der, Elsevier Applied Science. London. s. 21- 31

Meisgeier, N. (2007)
Verkürzung der Einfahrphase bei der anaeroben Behandlung von Fäkalien, organischen Abfällen und Reststoffen. In: Schriftenreihe des Lehrstuhls Abfallwirtschaft und des Lehrstuhls Siedlungswasserwirtschaft Band 19. Hrsg.: Bidlingmaier, W.; Londong, J. Rhomobos- Verlag. Weimar.

Müller, J. (1996)
Mechanischer Klärschlammaufschluß. In--: Berichte aus der Verfahrenstechnik. Shaker Verlag. Aachen.

Mundhenke, R.; Baaden, A.; Müller, J.; Schwedes, J. (2002)
Zerkleinerungseinfluss auf das anaerobe Abbauverhalten von trockenen organischen Stoffen. In: Müll und Abfall Jg.34 (2002) Bd. 1 S. 22 – 27.

Nabors, M. W. (2007)
Botanik. Pearson Studium Education Deutschland GmbH. Print Consult GmbH. München.

Ochs, A. (2004)
Entwicklung eines Schnelltests zur Beschreibung des anaeroben Abbauverhaltens nativ organischer Stoffgemische. Der Mikrowellenaufschluss in einem neuartigen Einsatzbereich. In: Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft Universität Essen Heft 24. Shaker Verlag GmbH. Aachen.

Oechsner, H. (2005)
Verfahrenstechnik der Vergärung von Biomasse. URL: http://www.umwelt akademie.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/15567/VortragOechsner.pdf? command=downloadContent&filename=VortragOechsner.pdf. Stand: 11.02.2008.

Osterland, A. (1990)
Feststoff- Fermentation von Stroh mit dem Ziel der Stickstoffanreicherung des Fermentationsproduktes. Dissertation an der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna- Merseburg. Bad Lauchstädt.

Ott, M. (2002)
Methoden der Gasanalyse und was zu beachten ist. URL: http://www.erneuerbare energien.de/1002/bio.html. Stand: 02.05.2008.

Ottow, J.C.G.; Bidlingmaier, W. (1997)
Umweltbiotechnologie. Gustav Fischer Verlag. Stuttgart.

Palmowski, L. (2000)
Zerkleinerungs- und Abbauverhalten organischer Materialien. Dissertation. Cuvillier Verlag. Göttingen.

Pavlostathis, S. G.; Gossett, J. M. (1984)
Alkaline Treatment of Wheat Straw for Increasing Anaerobic Biodegradability. URL: http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/107621053/PDFSTART. Stand:

Petschacher, B. (2001)
Verwertung von Maisernterückständen über Hydrolyse der Cellulose und Hemicellulose. URL: http://www.vulkanland.at/upload/docs/bisi/00000000023.1.pdf. Stand: 11.04.2008.

Präve, P.; Faust, U.; Sittig, W.; Sukatsch, D. (1994)
Handbuch der Biotechnologie. R. Oldenbourg Verlag München.

Raddatz, E. (1993)
Untersuchungen zur Prozeßstabilität von Methanfermentation bei kurzzeitigen Substratstörungen und zur Verwertung biogen- organischen Feststoffe durch anaerob thermophile Hydrolyse und Versäuerung. In: Berichte aus der Umwelttechnik. Verlag Shaker. Aachen.

Radke, D. (2000)
Untersuchungen zur Verbesserung der biochemischen Umsetzrate lignocellulosehaltiger organsicher Abfälle. in. Abfall Recycling Altlasten Band 20. Hrsg.: Hohmann, M. Aachen.

Ribeiro, J. M. C. R. (1991)
Treatment of straws. URL: http://ressources.ciheam.org/om/pdf/a16/ 91605045.pdf. Stand: 04.04.2008.

Ritter

Trommel- Gaszähler. URL: http://www.ritter.de/deutschland/index1.htm. Stand: 19.04.2008.

Ritter (2005)

www.ritter.de

Roempp (2008)

Enzyklopädie der Chemie und den angrenzenden Wissenschaften Umwelt und Biotechnologie. online verfügbar unter: www.roempp.com .

Rosgaard, L.; Pedersen, S.; Meyer, A. S. (2007)

Comparison of Different Pretreatment Strategies for Enzymatic Hydrolysis of Wheat and Barley Straw. URL: http://www.springerlink.com/content/8l2111v54297x211/fulltext.pdf. Stand: 19.03.2008.

Rump, H. H. (1998)

Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden. WILEY-VCH Verlag GmbH. Weinheim.

Santen, H. (2007)

Das Perkolationsverfahren zur Vorbehandlung vor der Vergärung. Einflussgrößen und Leistungsdaten aus Reihenuntersuchungen und großtechnischer Umsetzung. Dissertation. Braunschweig.

Sharma, S. K.; Mishra, I. M.; Sharma, M. P.; Saini, J. S. (1988)

Effect of Particle Size on Biogas Generation from Biomass Residues. URL: www.sciencedirect.com_science__ob=MImg&_imagekey=B75CD-48XD82R-4K-1&_cdi=13008&_user=404159&_orig=search&_coverDate=12%2F31%2F1988&_sk=999829995&view=c&wchp=dGLbVzW-zSkWb&md5=8c36eff95649363cffe5e6041ab7fd38&ie=_sdarticle. Stand: 16.04.2008.

Telschow, D. (2006)

Untersuchung des Einflusses von Enzymen auf die Biogasbildung. Masterarbeit an der Bauhaus- Universität Weimar. URL: http://www.www. bio-pract.de/Downloads/news059.pdf. Stand 012.01.2008.

Telschow, D. (2007a)

Bessere Vergärung von pflanzlichen Substraten durch Enzymzusatz. URL: http://www.carmen-ev.de/dt/portrait/sonstiges/biomasse05gespraeche/bogas_anlagen/Baeuml.pdf. Stand:

Telschow, D et al.. (2007b)
Enzyme beschleunigen Vergärung. In:

Telschow, D. (2008)
Telefonisches Gespräch mit Frau Dipl.- Ing. M. Sc. D. Telschow am 10.03.2008.

Thomé- Kozmiensky, K. J. (1995)
Biologische Abfallbehandlung. EF- Verlag für Energie- und Umwelttechnik. Berlin

Tosum, A.; Selçuk, N.; Soyupak, S. (1989)
Effects of Pretreatments in Semi- continous Anaerobic Digestion of Wheat Straw. URL: http://www.springerlink.com/content/x838422624266152/fulltext.pdf. Stand: 15.03.2008.

VDI (2006)
VDI Richtlinie 4630. Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Hrsg.: VDI- Gesellschaft Energietechnik.

Voß, S. (2006)
Charakterisierung von Stoffen hinsichtlich ihres Gasertrages bei anaerober Behandlung durch die Parameter Kohlenhydrate, Fett und Eiweiß. In: Schriftenreihe des Lehrstuhls Abfallwirtschaft und des Lehrstuhls Siedlungswasserwirtschaft Band 17. Hrsg.: Bidlingmaier, W.; Londong, J. Rhomobos- Verlag. Weimar.

VTI
Experimentelle Grundlagen des Anaerobverfahrens als Bestandteil von Produktions- und Abwasserreinigungsprozessen. URL: http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fn06/514943785.pdf. Stand: 18.01.2008.

Wagner, R. (2006)
Gutachten zur Einstufung von bestimmten Gärhilfsmitteln für Biogasanlagen als Prozessoptimierungsmittel oder als Energierohstoff – in Anlehnung an das Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (EEG) vom 21.07.04 gemäß § 8, Abs. (2). URL: http://www.biopract.de/Downloads/news065.pdf. Stand: 28.04.2008.

Weiland, P. (2006)
Stand der Technik bei der Trockenfermentation – Aktuelle Entwicklungen. In: Gülzower Fachgespräche Band 24 „Trockenfermentation – Stand der Entwicklungen und weiterer F+E- Bedarf. Hrsg.: FNR. Gülzow.

Wilfert, R.; Scholwin, F.; Kaltschmitt, M. (2004)

Bedeutung der Trockenfermentation zur Stromerzeugung – Analyse relevanter Stoffströme – Potenzialabschätzung. In: Gülzower Fachgespräche Band 23 „Trockenfermentation – Evaluierung des Forschungs- und Evaluierungsbedarfs“. URL: www.fnr.de. Stand: 12.02.2008.

Winter, A (2003)

Desintegration zur Intensivierung der Schlammfaulung – Großtechnische Versuche-. Hrsg: Technische Universität Braunschweig.

Zadražil, F. (1977)

The Conversion of Straw into Feed by Basidiomycetes. URL: http://www.springerlink.com/content/g71824j728712754/fulltext.pdf. Stand: 11.02.2008.

ZAE Bayern

Elementarzusammensetzung von Brennstoffen. URL: http://www.zae-bayern.de/files/pub_a1_01.pdf. Stand: 08.04.2008.

Zimabrdi, F.; Viggiano, D.; Nanna, F., Demichele, M. (1999)

Steam Explosion of Straw in Batch and Continuous Systems. URL: http://www.springerlink.com/content/0171rv5141642449/fulltext.pdf. Stand: 25.03.2008.

Zimmermann, C. (2003)

Prozesskontrolle und Anlagenführung landwirtschaftlicher Biogasanlagen durch dynamische Betriebsweise. URL: http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01fb05/483089419.pdf. Stand: 08.02.2008.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die wörtliche und sinngemäße Verwendung anderer Werke sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet.

…… …….

Ort, Datum Cornelia Viehmann

Bauhaus- Universität Weimar

Fakultät Bauingenieurwesen

Juniorprofessur Biotechnologie in der Abfallwirtschaft

Thesen zu Diplomarbeit

Perkolierte Feststofvergärung von Stroh im Batchbetrieb bei Einsatz von Enzymen

Eingereicht von: B.Sc. Cornelia Viehmann

Erstprüfer: Prof. Dr.- Ing. E. Kraft

Zweitprüfer: Dipl.- Ing. T. Haupt

Der zunehmende Anbau von Energiepflanzen zur Energiegewinnung, bspw. durch die Erzeugung von Biogas, schürt neben ökologischen auch gesellschaftspolitische Konflikte. Vor diesem Hintergrund ist der Einsatz der Fermentationstechnik als Verwertungsmaßnahme von Abfällen zu fördern und auszubauen.

Der anaerobe Abbau aus mittel bis schwer anaerob abbaubaren Polysacchariden, wie bspw. Cellulose und Hemicellulose, aus denen das Stroh besteht, wird durch die Inkrustrierung des anaerob nicht abbaubaren Lignins zusätzlich beeinträchtigt,

Aufgrund der Zusammensetzung des Strohs, ist mit einem langsamen Anlaufen des anaeroben Abbauprozesses und einer, damit in Verbindung stehenden, langen Verweilzeit bzw. geringen Biogas- und Methanausbeuten zu rechnen.

Mithilfe von Enzymen kann eine Vorbehandlung des Strohs zum Aufbrechen des lignocellulären Komplexes sinnvoll sein.

Um Aufschluss über den Einfluss auf den anaeroben Abbau zu erhalten, ist der Gebrauch des Enzympräparates Metha*Plus*® in einem Hauptversuch notwendig, welcher einen Kontrollversuch erfordert.

Bereits die Implementierung einer Perkolationsvorrichtung begünstigt den anaeroben Abbauprozess.

Mit der Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*® wird der anaerobe Abbau des Strohs beschleunigt. Dies bewirkt eine Erhöhung der Biogas- und Methanausbeute bzw. eine Verkürzung der Verweildauer.

Eine Erhöhung der Biogas- und Methanausbeute beruht nicht allein auf der Zugabe des Enzympräparates Metha*Plus*®, da auch der Einweichprozess einen wesentlichen Einfluss auf den Gehalt der gelösten organischen Komponente im Perkolat hat.

Die Vorbehandlung des Strohs in Form des Einweichens mit dem Enzympräparat kann im großtechnischen Maßstab eine sinnvolle Variante darstellen.