

Eda Mermertaş



**Beitrag zur Erhöhung der Biogasproduktion von
NawaRo-Anlagen durch prozessintegrierten
mechanischen Aufschluss und
Kreislaufführung der Gärreste**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Beitrag zur Erhöhung der Biogasproduktion von
NawaRo-Anlagen durch prozessintegrierten mechanischen
Aufschluss und Kreislaufführung der Gärreste





Beitrag zur Erhöhung der Biogasproduktion von NawaRo-Anlagen durch prozessintegrierten mechanischen Aufschluss und Kreislaufführung der Gärreste

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Eda Mermertaş
aus Artvin, Türkei

genehmigt von der

Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

22.11.2017



Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Mermertas, Eda:

Beitrag zur Erhöhung der Biogasproduktion von NawaRo-Anlagen durch prozessintegrierten mechanischen Aufschluss und Kreislaufführung der Gärreste / vorgelegt von Eda Mermertas

1. Aufl. – Göttingen : Cuvillier, 2018

Zugl: Clausthal, Techn. Univ., Diss., 2017

ISBN 978-3-7369-9886-5

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. rer. nat. habil. Bernd Lehmann

Hauptberichterstatte: Prof. Dr.-Ing. Michael Sievers

Mitberichterstatte: Prof. Dr.-Ing. Otto Carlowitz

D 104

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2018

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 978-3-7369-9886-5

eISBN 978-3-7369-8886-6



1. HINTERGRUND	1
2. ZIEL	3
3. STAND DER KENNTNIS	4
3.1 ENTSTEHUNG UND EIGENSCHAFTEN VON GÄRRESTEN	4
3.2 RESTGASPOTENZIAL	7
3.3 VORBEHANDLUNGSVERFAHREN	13
3.3.1 Physikalische Vorbehandlung	15
3.3.1.1 Zerkleinerung	15
3.3.1.2 Ultraschall-Behandlung	22
3.3.1.3 Thermische-Behandlung	23
3.3.2 Chemische Vorbehandlung	25
3.3.3 Biologische Vorbehandlung	26
4. UNTERSUCHUNGEN	28
4.1 MATERIAL UND METHODE	28
4.1.1 Laboruntersuchungen	29
4.1.1.1 Versuchsaggregate	29
4.1.1.2 Mess- und Analysemethoden	38
4.1.1.3 Probenahme/Substrate	40
4.1.1.4 Versuchsprogramm	45
4.1.1.5 Auswertung	49
4.1.2 Voruntersuchungen zum Pilotbetrieb	51
4.1.2.1 Versuchsaggregate	51
4.1.2.2 Mess- und Analysemethode	53
4.1.2.3 Probenahme/Substrate	53
4.1.2.4 Versuchsprogramm	54
4.1.2.5 Auswertung	55
4.1.3 Pilotversuch	55
4.1.3.1 Versuchsaggregate	56
4.1.3.2 Mess- und Analysemethode	67
4.1.3.3 Probenahme/Substrate	69
4.1.3.4 Versuchsprogramm	70
4.1.3.5 Auswertung	72
4.2 ERGEBNISSE	74
4.2.1 Laboruntersuchungen	74
4.2.1.1 Feststellung des Zerkleinerungsoptimums durch Siebanalyse	74
4.2.1.2 Biogasproduktion nach Zerkleinerung im Satelliten-Mahlbehälter einer ESM	78
4.2.1.3 Chemische Zusammensetzung und Schwermetallentwicklung	89
4.2.1.4 Energieverbrauch	93
4.2.1.5 Bewertung der Laborversuche	93
4.2.2 Voruntersuchungen zum Pilotversuch	98
4.2.2.1 Biogasproduktion nach Zerkleinerung in ESM 506ks (Batchversuch)	98
4.2.2.2 Chemische Zusammensetzung und Schwermetallentwicklung	104
4.2.2.3 Energieverbrauch	105
4.2.2.4 Kontinuierlicher Gärversuch im Labor	105
4.2.2.5 Bewertung der Vorversuche der Zerkleinerung mit ESM 506ks	111



4.2.3	Pilotversuch.....	116
4.2.3.1	Substratmasse und Substratqualität.....	116
4.2.3.2	Biogasproduktion und -qualität.....	121
4.2.3.3	Stromproduktion.....	125
4.2.3.4	Stromverbrauch - Aktivierungsenergie.....	128
4.2.3.5	Leistung des Blockheizkraftwerkes.....	130
4.2.3.6	Prozessanalyse.....	130
4.2.3.7	Bewertung der Betriebsergebnisse.....	135
5.	VERFAHRENSTECHNISCHES KONZEPT FÜR EINE GROBTECHNISCHE NAWARO-BIOGASANLAGE	137
5.1	EINBEZIEHUNG BESTEHENDER VERFAHRENSANSÄTZE	138
5.2	BILANZIERUNGEN.....	140
5.2.1	Berechnete Erhöhung der Gesamt-Input-Menge im Fermenter.....	140
5.2.2	Berechnete Erhöhung des Gasertrages.....	141
5.2.3	Berechnete Erhöhung der Raumbelastung und Verkürzung der Verweilzeit	142
5.2.4	Berechnete Erhöhung des Abbaugrades.....	143
5.2.5	Berechnete Erhöhung der nicht abbaubaren Bestandteile.....	144
5.2.6	Erhöhung der Stickstofffracht:.....	147
5.3	BAUTECHNIK.....	148
5.4	BETRIEBSWIRTSCHAFTLICHE BEWERTUNG.....	150
5.4.1	Wirtschaftliche Bewertung über Gasertragserhöhung.....	150
5.4.2	Wirtschaftliche Bewertung über Substrateinsparung.....	153
5.4.3	Wirtschaftlicher Vergleich unterschiedlicher Anlagengrößen.....	154
6.	ZUSAMMENFASSUNG	155
	LITERATURVERZEICHNIS	I
	DEFINITIONEN	XVI
	ANHÄNGE	XIX
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XXXV
	TABELLENVERZEICHNIS	XXXVIII



1. Hintergrund

Die Bundesregierung fördert mit dem „Erneuerbare-Energien-Gesetz“ (EEG) die Nutzung von Solarenergie, Wind- und Wasserkraft, geothermischer Energie und Energie aus Biomasse. Ziel ist es, den Anteil des aus diesen erneuerbaren Energien erzeugten Stroms am Bruttostromverbrauch stetig und kosteneffizient auf mindestens 80% bis zum Jahr 2050 zu erhöhen [1]. Dabei kommt der Nutzung von Biomasse eine besondere Bedeutung zu, weil diese speicherbar ist, die aus ihr gewonnene Nutzenergie auch dann zur Verfügung gestellt werden kann, wenn die Sonne nicht scheint oder der Wind nicht weht.

Eine Art der Nutzung von Biomasse ist die Biogasproduktion. Bei dieser wird die in der Biomasse gebundene Energie durch anaeroben bakteriellen Aufschluss in den Energieträger Methan überführt. Als Grundstoff für diesen Prozess kommen nicht nur Mais oder andere Feldfrüchte (sog. Nachwachsende Rohstoffe NawaRo) in Betracht, sondern auch Gülle und Bioabfall. Bei der Auswahl der Einsatzstoffe zur Biogasproduktion sind neben den Kosten für die Bereitstellung der Substrate insbesondere das Biogaspotential und die Verfahrenstechnik der Biogasanlage von Bedeutung. Je nach eingesetzter Verfahrenstechnik und verwendeten Einsatzstoffen (NawaRo, Gülle, Bioabfall, etc.) erhält man pro eingesetzter Substratmenge eine unterschiedliche Menge an Biogas mit unterschiedlicher Qualität, also einer Gaszusammensetzung, in der neben Methan weitere gasförmige Stoffe enthalten sind.

Auf Grund der erwähnten Förderung durch das EEG war über mehrere Jahre die Produktion von Biogas aus NawaRo besonders attraktiv: Die Vergütung für das so gewonnene Biogas war im Vergleich zu den verfahrenstechnischen Herausforderungen in der Produktion und den Kosten des Anbaus sehr hoch. Das führte zu einer zunehmenden Zahl immer größer werdender Biogasanlagen – und zunehmenden Problemen:

Im Jahr 2010 wurden in Deutschland nach Angaben der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) auf 650.000 ha Anbaufläche nachwachsende Rohstoffe für die Biogasproduktion angebaut [2]. Das entsprach etwa 4% der landwirtschaftlichen Nutzfläche in Deutschland, die 16,7 Mio. ha umfasst [3]. Bis 2014 hatte sich dieser Flächenverbrauch für NawaRo zur Biogasproduktion auf 1.353.000 ha vergrößert [137]. Mit der Novellierung des EEGs von 2014 wurde der besondere Bonus für Biogas aus NawaRo abgeschafft, was den Neubau von NawaRo-Biogasanlagen spürbar begrenzt hat. Trotzdem ist der Anbaufläche im Jahr 2015 leicht (1,4 Mio. ha) angestiegen [137]. Obwohl das Wachstum von Biogasanlagen durch die Optimierungsmaßnahmen generiert wird, bleibt die Diskussion über die Nutzung der Anbauflächen zur Nahrungsmittel- oder Energiepflanzenproduktion auch in der Zukunft bestehen.

Die steigende Anzahl der Biogasanlagen in Verbindung mit deren spezifischer Leistungssteigerung führen zu steigender Flächenkonkurrenz, die sich auf die Substratpreise auswirkt. Zwar könnte mit neuen Substratsorten, die höhere Biogaserträge je ha erwarten lassen, dieses



1. Hintergrund

Problem abgeschwächt werden, wie neuere Untersuchungen vermuten lassen [5,6]. Dennoch wird sich dadurch die Verdoppelung des Flächenverbrauches nicht kompensieren lassen.

Die Gärrestmenge beträgt bei NawaRo-Anlagen durchschnittlich 75% der eingesetzten Stoffe. Diese anfallenden Gärrückstände werden unabhängig von der Verfahrenstechnik und den Einsatzstoffen der Biogasanlagen als Wirtschaftsdünger (Tiergülle) auf Anbauflächen ausgebracht. Durch die gesteigerte Anzahl an Biogasanlagen ist die Menge an Gärrest gestiegen, entsprechend mehr Fläche wird für die Ausbringung benötigt, entsprechend mehr Transportkosten fallen an.

Um den wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage sicherzustellen, kann durch die Erhöhung der Einsatzstoff-Menge deren Leistung gesteigert werden [7]. Das führt allerdings gleichzeitig zu einer Erhöhung der organischen Raumbelastung und einer Verkürzung der Verweilzeit der Substrate im Fermenter. Hierdurch nimmt der Anlagendurchsatz zu, erhöht sich das Restgaspotential im Gärrest und die Abbaueffizienz nimmt ab.

Auf der Grundlage des zweiten bundesweiten Messprogramms bei 61 landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Deutschland formulierten Weiland et al. daher folgende Lösungsansätze für die zukünftige Entwicklung der Energiepflanzenvergärung [8,9]:

- „Anpassung der Anlagentechnik und der Betriebsweise an die stofflichen Anforderungen der Substrate,
- sorgfältige Anlagenplanung und Standortwahl, die eine effiziente Biomassebereitstellung und ein sorgfältig ausgearbeitetes Nutzungskonzept für das produzierte Gas beinhaltet,
- störungsarmer Betrieb und Verminderung von Energieverlusten entlang der gesamten Wertschöpfungskette,
- effiziente Ausnutzung der eingesetzten Substrate“.

Insbesondere zur effizienten Ausnutzung der eingesetzten Substrate wurden in den letzten Jahren unterschiedliche biologische, chemische und mechanische Vorbehandlungsverfahren entwickelt, mit denen ein höherer Anteil des Substrats in Biogas umgesetzt und der Restgasanteil verringert werden soll. Viele dieser Verfahren kommen aus der Abwassertechnik und/oder Bioethanol-Industrie. Dabei ist es üblich, die Vorbehandlungsstufe vor dem Biogasprozess anzuschließen und alle Sorten der Substratinhalte (leicht-, mäßig-, und schwerabbaubare Inhalte) in gleicher Art vorzubehandeln. Während die Untersuchung der verschiedenen Verfahren im Labor eine Erhöhung der Biogasproduktion gezeigt hat, wies jedoch die technische und wirtschaftliche Bewertung auf, dass die Kosten für eine Substratvorbehandlung über dem Gewinn liegen, der durch den Mehrertrag bei der Biogasproduktion erzielt werden kann [10-11]. Daher haben sich die bisher beschriebenen Verfahren nicht durchgesetzt.

2. Ziel

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Restgaspotenzial von NawaRo-Biogasanlagen zu analysieren, zur Erhöhung des Ausgärgrades ein bis heute in Biogasanlagen noch nicht integriertes Verfahren zu testen und dessen Effektivität in einem realen Betrieb nachzuweisen.

Dies basiert auf der Erkenntnis, dass sich in realen Biogasanlagen nur ein Teil des in den Substraten vorhandenen Potenzials in Biogas umwandeln lässt. Darauf aufbauend hatte Resch [12] festgestellt, dass sich bei idealen Laborbedingungen 70% des Restmethanpotentials in der festen Phase der Biogasgülle bzw. des Gärrestes befinden und dass die Masse der festen Phase nur 7% der Gesamtmasse des Gärrestes beträgt. Daher lag es nahe, zur Minimierung des zu behandelnden Massenstroms im Rahmen dieser Arbeit weitgehend entwässerte Gärreste einzusetzen, die aufgeschlossen und im Kreislauf geführt werden sollten, um das Restmethanpotenzial zu nutzen.

Dazu war es zunächst notwendig, die Vor- und Nachteile der bisher eingesetzten Vorbehandlungsmethoden zur Verbesserung des Aufschlusses von Substraten zusammenzustellen. Aus dem Vergleich der physikalischen, chemischen und biologischen Vorbehandlungsmethoden wurde die zur anaeroben Vergärung geeignetste Methode nach technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ausgewählt. Die Wahl fiel auf eine Einrohrschwingmühle der Firma Siebtechnik vom Typ ESM 505-1ks, die aufgrund ihres spezifischen Beanspruchungsmechanismus des Materials durch Schlag und Stoß für den Aufschluss organischer Substanzen mit hohen schwerabbaubaren Anteilen besonders geeignet schien.

Der Nachweis der Eignung erfolgte zunächst im Labor und anschließend in einer großtechnischen Anlage. Bei den Laborversuchen stand die Ermittlung der Auswirkungen der mechanischen Zerkleinerung von Substraten und der festen Phase von Gärresten auf deren weitere Vergärung im Vordergrund. Für die großtechnische Anlage wurde zum ersten Mal in Deutschland eine Exzenter-Schwingmühle zum mechanischen Mahlen von aufkonzentrierten festen Gärresten an eine Biogasanlage angeschlossen und die Einsetzbarkeit der festen Phase des Gärrestes als frisches Substrat nachgewiesen. Hierbei waren biologische, bautechnische und softwaretechnische Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Der Nachweis der technischen Machbarkeit wurde mit Wirtschaftlichkeitsberechnungen ergänzt.

3. Stand der Kenntnis

Die Herausforderung im Biogasprozess besteht hauptsächlich darin, aus den eingesetzten Substraten (Biomasse) möglichst effizient hohe Biogaserträge zu erzielen und die verbleibenden Gärreste sinnvoll zu nutzen. Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde daher der Biogasprozess näher betrachtet und recherchiert, welche Substratbestandteile zur Biogasproduktion beitragen und welche Bestandteile im Gärrest übrig bleiben.

Heute üblich ist die Ausbringung der Gärreste ohne vorhergehende Aufbereitung auf landwirtschaftlichen Flächen. Da dies nur zu bestimmten Jahreszeiten möglich ist, werden die Gärreste vor der Ausbringung in Tanks gelagert. Dabei zeigt sich, dass während der Lagerung noch Rest-Biogasmengen entstehen, weshalb eine Abdeckung von Gärrestlagern für die nach EEG 2012 vergüteten Anlagen vorgeschrieben ist. Das bedeutet, dass im Biogasprozess vor der Gärrestlagerung bestimmte Substratteile noch nicht vollständig in Biogas umgewandelt wurden.

Zur Nutzung des vorhandenen Restgaspotenzials und zur Erhöhung der Biogaserträge gibt es eine Reihe von Verfahrensansätzen. Es wird zwischen mechanischen (Zerkleinerungsmaschinen mit verschiedenen Beanspruchungsarten), biochemischen (z.B. Enzymzugabe) und thermischen Verfahren unterschieden, mit denen die Steigerung der Biogasproduktion per Batchversuche von den Herstellerfirmen nachgewiesen wurden [13].

3.1 Entstehung und Eigenschaften von Gärresten

Bei der Vergärung in Biogasanlagen kommt es zu einer substratspezifischen Umwandlung der festen und flüssigen Eingangssubstrate in Biogas und Gärrest. Die Differenz aus der Inputmasse und der Biogasmasse ergibt die Masse des Gärrestes:

$$m_{GR} = \sum_{i=1}^n m_i - \sum_{i=1}^n m_i y_i \frac{\rho_i}{1000} \quad (1)$$

m_{GR} : Frischmasse des Gärrestes (t)

m_i : Frischmasse der Inputsubstrate (t)

i : Index für Inputsubstrate

y_i : Biogasertrag bezogen auf die Frischmasse (Nm³/t)

ρ_i : Dichte des Biogases abhängig von der Gasqualität (kg/Nm³); für die Hauptkomponenten des Biogases gilt unter Normbedingungen: CO₂ hat eine Dichte von 1,9767 kg/Nm³ und CH₄ eine Dichte von 0,7175 kg/Nm³

Zur Ermittlung des Anfalls von Gärresten führt Reinholdt [14] eine Massenbilanzierung für den anaeroben Abbau durch und weist über das stöchiometrische Gleichgewicht nach, dass

□

3. Stand der Kenntnis

organische Biomasse vollständig zu Biogas umgewandelt werden kann. Die Summengleichung der Biomasse wird vereinfacht und beschränkt sich auf Hauptbestandteile:



Aus der Massenbilanz folgt, dass 1 kg organische Trockensubstanz (oTS) und 0,193 kg Wasser zu 1,193 kg Biogas umgesetzt werden. Diese Stöchiometrie beschränkt sich auf CH₄ und CO₂, was einem Methangehalt des Biogases von 52,6% gleichkommt. Die im Spurenbereich liegenden Gaskomponenten wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak werden in (2) vernachlässigt.

In realen Biogasanlagen stellt sich aber der vollständige Abbau der organischen Biomasse nicht ein. In der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (TLL) wurden beispielsweise Richtwerte für den in der Realität anzutreffenden Masseabbau und den TS-Gehalt nach der Vergärung für unterschiedliche Einzelsubstrate bestimmt. Nach diesen Richtwerten liegen der Masseabbau der Rindergülle bei 2,3%, der Maissilage bei 24% und des Grünroggens bei 26% [15]. Auch das Kuratorium für Technik und Bauwesen (KTBL) liefert ähnliche Werte für den Massenabbau. Nach den Daten von KTBL [16] ist die Massenbilanz der Vergärung einer Tonne Maissilage in **Abbildung 1** dargestellt. Nach dieser Massenbilanzierung entstehen aus einer Tonne Maissilage 268 kg Biogas und 732 kg Gärrest, in dem noch 108 kg nicht umgesetzte organische Biomasse verbleiben.

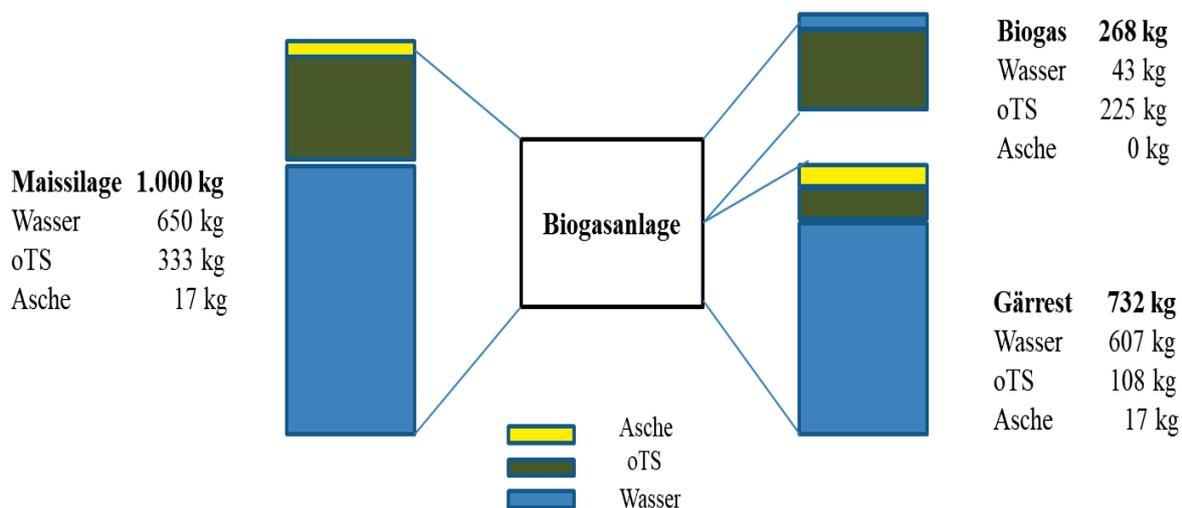


Abbildung 1: Massenbilanz der Vergärung einer Tonne Maissilage [16]

In der Praxis unterscheidet sich also die tatsächliche Biogasmenge erheblich von der nach Gleichung (2) theoretisch erreichbaren. Zur praktischen Anwendungen wurden daher von der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft (SLfL) Fugatfaktoren für verschiedene Gärsubstrate ermittelt, die zur Berechnung der Gärrestmenge aus einem bestimmten Substrat genutzt

werden können. Die Multiplikation der Substratmenge mit dem Fugatfaktor gibt die Gärrestmenge an. Die allgemeine Gleichung lautet [15]:

$$\begin{aligned} \text{Gärrestmenge } m^3 = & \text{Gärsubstrat } G1(t) \times \text{Fugatfaktor } F1 + \\ & \text{Gärsubstrat } G2(t) \times \text{Fugatfaktor } F2 + \\ & \text{Gärsubstrat } Gxn(t) \times \text{Fugatfaktor } Fxn \end{aligned} \quad (3)$$

Die Zusammensetzung der vergorenen Biomasse ändert sich, abhängig von den verschiedenen Ausgangssubstraten (Herkunft und Zusammensetzung) und den Prozessparametern wie der Temperatur, der Raumbelastung und der Verweilzeit [17]. Der Gärrest besteht aus schwerabbaubarem organischem Material und anorganischen Rückständen. Durch den Abbau der organischen Inhalte der Ausgangssubstrate sinkt die Trockenmasse im Gärrest um 24-80% [18] im Vergleich zur Trockenmasse des Ausgangssubstrats. Für die anderen Bestandteile des Gärrestes gilt:

- Die in den Ausgangssubstraten gebundenen Nährstoffe werden mineralisiert. Sie bleiben fast unverändert im Gärrest erhalten [15, 18, 19]. So ändern sich die Masse von Phosphor, Calcium, Kalium und Magnesium durch die Vergärung nicht [18]. Lediglich ein Teil des mineralisierten Stickstoffs wird in die Ammoniumform überführt und kann in kleine Mengen Ammoniak, also in Gas umgewandelt werden. Wegen der hohen Anteile an N, P und K wird der Gärrest auf landwirtschaftliche Flächen zur Nährstoffversorgung als Dünger ausgebracht [20].
- Die Schwermetalle reichern sich an, weil sie nicht abgebaut werden. Obwohl sich ihre Gesamtmasse nicht verändert, verdoppelt sich ihre Konzentration (mg/ kgTS) im Gärrest beim Abbau von organischer Substanz [21]. Versuche von [138] haben diese Konzentrationserhöhung (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) für mechanisch biologisch behandelten Klärschlamm bestätigt.
- Der Abbau von Kohlenstoffverbindungen in Biogas führt zu einer Verengung des C/N-Quotienten des Gärrestes, bedingt durch den Abbau von Eiweiß, Zellulose, Hemizellulose und flüchtigen Fettsäuren. Lignin bleibt erhalten. Dadurch resultiert eine höhere biologische Abbaustabilität im Gärrest [22].

Da die anaerobe Biogasgewinnung hauptsächlich auf der Umsetzung der organischen Inhalte der Substrate zu Biogas basiert, entstehen bei dieser Art der Umwandlung auch aus sehr unterschiedlichen Substraten Gärreste, die über ähnliche Inhaltsstoffe verfügen. Wie **Tabelle 1** zeigt, bewegen sich die TS-Gehalte und die Nährstoffinhalte der Gärreste aus verschiedenen Quellen in einem engen Bereich.

Aus **Tabelle 1** ergibt sich aber auch, dass im Gärrest neben den anorganischen Rückstoffen (Mineralien) eine gewisse Menge an Trockensubstanz verbleibt, die von methanbildenden Mikroorganismen weiter umgesetzt werden könnte. Diese bewirken auch in unbeheizten Gär-

□

3. Stand der Kenntnis

rest-Lagerbehältern einen weiteren Abbau der verbliebenen organischen Substanzen, der jedoch sehr langsam voran geht.

Tabelle 1: Mittlere Nährstoffgehalte von Gärresten der verschiedenen Inputstoffe [21]

Ausgangssubstrat	Mischung in Gew. %	TS %	Nährstoffgehalte in kg/t FM					
			N _{ge} s	NH ₄ -N	P ₂ O ₅	P	K ₂ O	K
Silomais (35% TM) / Rindergülle (8% TM)	70:30	9	5,8	3,8	2,3	1,0	9,1	7,6
Silomais (35% TM) / Schweinegülle (6% TM)	40:60	6	5,5	3,6	2,6	1,1	5,2	4,3
Silomais (35% TM) / Roggen-GPS (29% TM)	80:20	11	7,0	4,6	2,8	1,2	11,1	9,2
Silomais (35 % TM) / Schweinegülle (6% TM) / Roggen-GPS (29% TM)	85:10:5	11	7,5	4,9	3,6	1,6	10,1	8,4
Silomais (35% TM) / Rindergülle (8% TM) / Grassilage (25% TM)	40:55:5	7	5,5	3,6	2,1	0,9	8,1	6,7
Rindergülle (8% TM)	100	5	5,0	3,3	1,8	0,8	6,5	5,4
Schweinegülle (7% TM)	100	5	7,8	5,3	5,7	2,5	4,3	3,6
Pflanzliche Biomasse allgemein	100	6	4,4	2,6	1,9	0,8	5,0	4,2
Bioabfälle nach BioAbfV	100	6	4,6	2,9	1,8	0,8	3,8	3,2

3.2 Restgaspotenzial

Das Restgaspotential aus Gärresten, wie in der VDI 4631 definiert, beschreibt die Menge an Biogas bzw. Methan, die nach Ausschleusung des Fermenterinhalt in das Gärrestlager noch gebildet werden kann [23]. Das Restgaspotential zeigt, wie effizient eine Biogasanlage funktioniert und ob bauliche und technische Maßnahmen zur Verbesserung der Anlagenwirtschaftlichkeit ergriffen werden sollten [24]. Das Restgaspotential kann mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$\eta_{RG} = \frac{m_{GR} y_{GR}}{\sum_{i=1}^n m_i y_i} \quad (4)$$

η_{RG} : Restgaspotential (%)

m_{GR} : Frischmasse des Gärrestes (t)

m_i : Frischmasse der Inputsubstrate (t)

y_{GR} : Biogasertrag des Gärrestes bezogen auf die Frischmasse (Nm³/t)

y_i : Biogasertrag des Inputsubstrats bezogen auf die Frischmasse (Nm³/t)

i : Index für Inputsubstrate

Das Verhältnis des Biogaspotentials des Gärrestes zum Gesamt-Biogaspotential der Inputsubstrate ergibt das in Prozent ausgedrückte Restgaspotential der Biogasanlage. Das entspricht dem Anteil des Biogaspotentials der Inputsubstrate, der in Biogas hätte umgesetzt werden können, aber nicht umgesetzt wurde und im Gärrest verbleibt.

Im Unterschied zu diesem Restgaspotential gibt es außerdem den Begriff Restgasemission. Während das Restgaspotential als maximal möglicher Biogasertrag des vergorenen Gärrestes definiert und nur im Labor bestimmbar ist, ist die Restgasemission die Menge an Biogas, die unter Praxisbedingungen in den Gärrestlagern entsteht und in die Atmosphäre entweicht. Diese Emissionen können mit Hilfe von Batchversuchen unter der Berücksichtigung der Lagertemperatur abgeschätzt werden. Das Restgaspotential liegt immer höher als die Restgasemission [25].

Eine der Hauptursachen für ein hohes Restgaspotential im Gärrest ist die Betriebsweise der Biogasanlagen. Der Großteil der Biogasbildung erfolgt bereits innerhalb der ersten Tage. So zeigen die Biogasproduktionskurven von im Labor durchgeführten Batchversuchen, dass ca. 70% des gesamten Biogasvolumens, die als Biogaspotenzial im Substrat enthalten sind, innerhalb von 10 Tagen produziert werden. Soll in kurzer Zeit viel Biogas erzeugt werden, reicht eine kurze Verweilzeit der Substrate bzw. eine hohe Raumbelastung im Fermenter aus, um die leicht abbaubaren Bestandteile des Substrates schnell in Biogas umzusetzen. Der Fermenter kann in diesem Fall mit kleinem Volumen gebaut werden, was wiederum die Anlageninvestition reduziert [26].

Die Biogasanlagenbetreiber steigern die Anlagenleistung durch die Erhöhung der täglichen Substrat-Einsatzmenge. Dadurch erhöht sich die organische Trockenmasse im Fermenter, zur Biogasbildung stehen dann viele leicht verdauliche organische Bestandteile zur Verfügung. Eine schnelle Biogasproduktion in einem kleinen, mit viel Substrat belasteten Fermenter führt allerdings zu einem hohen Restgaspotenzial im Gärrest. Zum einen bleibt den Mikroorganismen im Fermenter nicht genügend Zeit, alle im Substrat verfügbaren organischen Bestandteile in Biogas umzuwandeln; bevor sie mit der Umsetzung von schwerer verdaulichem Material beginnen, wird dem Fermenter bereits neues Substrat mit leicht verdaulichen Anteilen zugeführt. Zum anderen können Substrate wegen Kurzschlussströmungen im Fermenter direkt in das Gärrestlager gelangen [27], da bei erhöhtem Substrateinsatz die Durchmischung des Fermenters teilweise nicht mehr gewährleistet werden kann.

So wird aus **Abbildung 2** ersichtlich, dass die erhöhte Raumbelastung zur Steigerung der täglichen Methanproduktion (m^3/d) gleichzeitig zur Senkung der Methanausbeute ($\text{m}^3/\text{t oTS}$) insgesamt führt [28]. Dieser Zusammenhang zwischen Substrat-Verweildauer und Raumbelastung im Fermenter und Biogas-Restpotenzial im Gärrest wird durch viele Untersuchungsergebnisse belegt, deren wichtigste nachfolgend dargestellt sind:

□

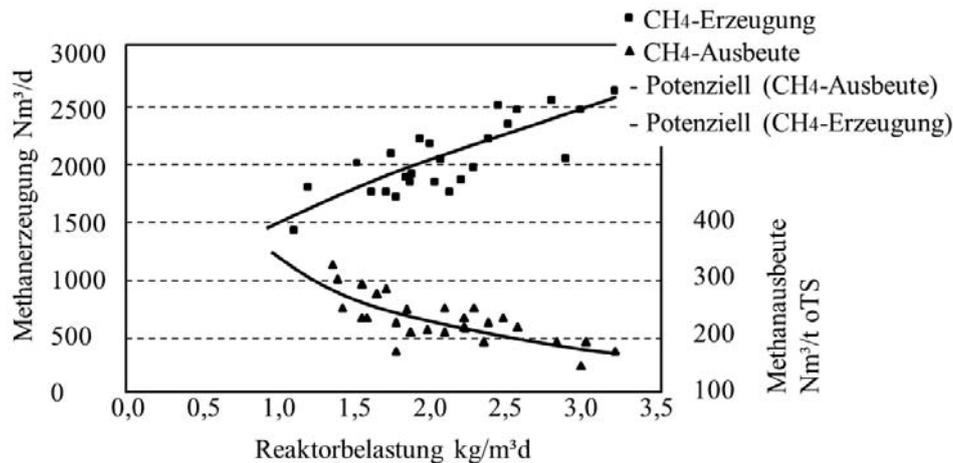


Abbildung 2: Belastungsabhängigkeit der Methanbildung in einer BGA [28]

Hansen et al. [29] haben festgestellt, dass das Restgaspotential des anaeroben Abbaus sich je nach den Anlagenbetriebsparametern (Substratsorte und -qualität, Verweilzeit und Raumbelastung) und nach den Lagerungsbedingungen unterscheidet und dann besonders hoch ist, wenn die Verweildauer im Fermenter kurz und die Raumbelastung des Fermenters hoch ist. Zur Bestimmung des Restgaspotentials haben Reinhold und Gödeke [25, 28] Gärversuche mit Gärresten von 17 Biogasanlagen angesetzt. Der Anteil vom Wirtschaftsdünger an der Frischmasse variierte von 0% bis 100%. Als NawaRo wurden Mais-, Anwel- und Ganzpflanzensilage in unterschiedlichen Mengenanteilen eingesetzt. Die Faulräume der Anlagen änderten sich im Volumenbereich von 1.600 bis 7.200 m³. Die Belastungen und Verweilzeiten hatten ebenfalls eine erhebliche Spannweite (Verweilzeit: Mittelwert 102 d, Spanne 25 d bis 240 d; Belastung: Mittelwert 2,15 kg/m³, Spanne 0,45 kg/m³ bis 6,15 kg/m³). Die Biogasanlagen mit einer Verweilzeit höher als 100 Tage und mit einer Belastung unter 1,5 kg/m³ hatten ein geringeres Restgaspotential. Dagegen hatten die Anlagen, deren Verweilzeit kürzer als 50 Tage lagen, deutlich gestreute und hohe Restgaspotentiale. In **Abbildung 3** sind die Effekte der Raumbelastung und der Verweilzeit auf das Restgaspotential zu sehen.

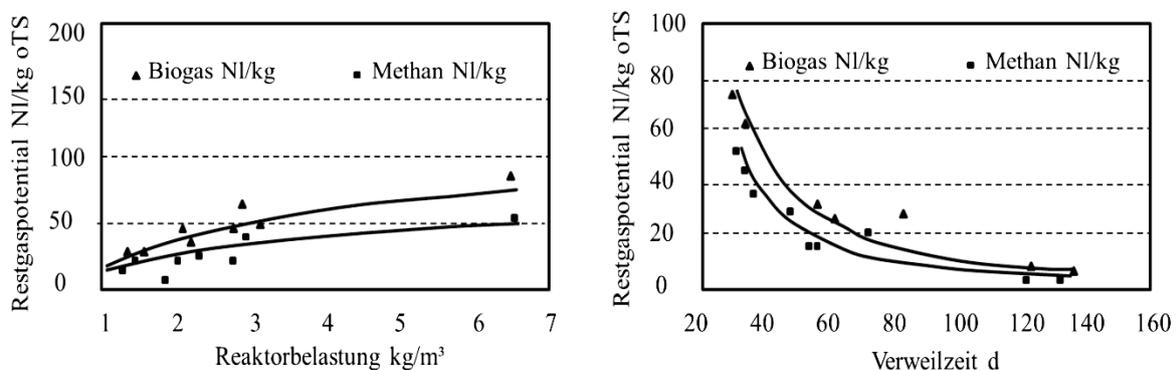


Abbildung 3: Einfluss der Reaktor-/Fermenterbelastung und Verweilzeit auf das Restgaspotential [28]

3. Stand der Kenntnis

Pfeifer [30] bilanziert eine österreichische landwirtschaftliche Biogasanlage mit Gülleinput und ermittelt ein den Ergebnissen von Reinhold [28] vergleichbares Restenergiepotenzial im Gärrest von 16,2% bis 22,7%.

FNR [8] berichtet im Messprogramm II für 61 Biogasanlagen in Deutschland von einem durchschnittlichen Restgärpotenzial von 91 Nm³ CH₄/t oTS bei zweistufigen Anlagen bei einer Schwankungsbreite von 29 bis 177 Nm³ CH₄/t oTS. Diese Werte sind in **Tabelle 2** angegeben. Auch Resch [8] hat in seiner Dissertation das vergleichbare Restgärpotential im Endlager für die beiden Betriebsfälle Mais bzw. Mais + Gras mit 50 bzw. 75 Nm³ CH₄/t oTS ermittelt.

Tabelle 2: Mittelwerte sowie minimale und maximale Werte des Restgaspotenti als für einstufige und mehrstufige Anlagen [8]

Restgaspotenzial		Nm ³ CH ₄ /t Gärrest		Nm ³ CH ₄ /t oTS	
		einstufig	mehrstufig	einstufig	mehrstufig
37°C	mittel	9,5	4,9	130	91
	min – max	3,3 – 21,7	1,7 – 8,9	50 – 210	29 – 177
20 bis 22°C	mittel	3,2	1,5	47	27
	min – max	0,8 – 7,1	0,2 - 4,3	11 – 79	2,8 – 72

Je nach Substrat, Betriebsweise und Anlagenkonzeption enthält der Gärrest noch ein Methanpotential von 1 bis 23% der theoretisch möglichen Biogasproduktion. Davon kann bei einer Temperatur von 20°C im Gärrestlager noch ca. 1/3 weiter in Biogas umgesetzt werden. Für eine vollständige Vergärung und ein minimales Restgaspotential im Gärrestlager ist eine sehr lange Lagerungsdauer von mehreren Monaten notwendig [9]. Das hat auch Lemmer [31] bestätigt. Bei der Vergärung von Silomais führt eine Erhöhung der Verweilzeit von 25 auf 40 Tage zu einer Steigerung des einzelsubstratspezifischen Methanertrages von 10%, bei der Vergärung von Mähgut aus den Naturschutzgebieten erhöht sich der einzelsubstratspezifische Methanertrag bei einer entsprechenden Verlängerung der Verweilzeit sogar um 60%.

Dass im Gärrest noch mehr oder weniger viel Biogaspotenzial enthalten ist, ist somit nachgewiesen. Es ist aber schwierig, dieses Potenzial wirtschaftlich sinnvoll zu nutzen. Denn eine Verlängerung der Verweilzeit ist zwangsläufig mit der Vergrößerung des Fermentervolumens bzw. der Verringerung der Raumbelastung verbunden (vgl. **Abbildung 3**). Dem stehen hohe Investitionssummen entgegen, die für die zusätzliche Fermenterkapazität notwendig wären. Dabei ergeben sich aus der Literatur erste, anders gelagerte Ansätze, wie das Restgaspotenzial im Gärrest genutzt werden könnte.

Bei der Analyse des Restgaspotentials des nicht separierten Gärrestes und der flüssigen Phase des Gärrestes haben Gioelli et al. [32], wie aus **Abbildung 4** ersichtlich ist, ermittelt, dass der

□□

Biogasertrag der flüssigen Phase (durchschnittlich $0,23 \text{ Nm}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$) bemerkenswert niedriger ist als das Restbiogas des nicht separierten Gärrestes (durchschnittlich $0,43 \text{ Nm}^3/\text{m}^3\cdot\text{d}$). Dieser Unterschied liegt größtenteils im bedeutsam niedrigeren oTS-Inhalt der flüssigen Phase (durchschnittlich $\text{TS}=5,14\%$) im Vergleich zum oTS-Inhalt des nicht separierten Gärrestes (durchschnittlich $\text{TS}=9,08\%$). Daraus folgt, dass für einen wirtschaftlichen Aufschluss des Gärrest-Gaspotenzials vorrangig die feste Phase des Gärrestes weitergenutzt werden sollte.

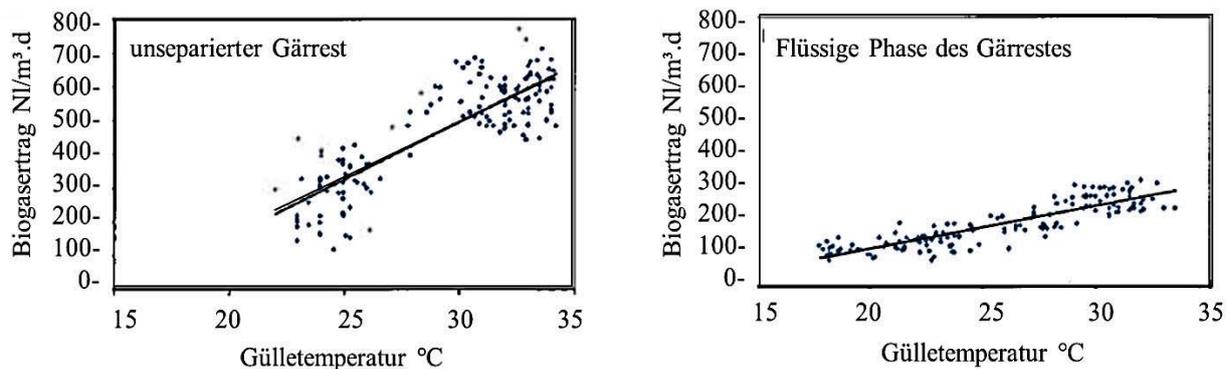


Abbildung 4: Korrelation zwischen Temperatur und Biogasertrag des nicht separierten Gärrestes und der flüssigen Phase des Gärrestes [32]

Menardo et. al. [33] haben ermittelt, dass die Methanausbeute der vergorenen Gärreste (Restgaspotential) bis $250 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{toTS}$ steigen kann, wenn diese Gärreste aus der Energiepflanzen-Vergärung unter mesophilen Bedingungen stammen. Aus diesem Grund kann die feste Fraktion der Gärreste als Co-Substrat eingesetzt werden. Der erneute Einsatz der festen Fraktion der Gärreste bietet also die Möglichkeit, das Restmethanpotential zu nutzen.

In eine ähnliche Richtung weisen Versuchsergebnisse von Zheng et. al. [34]. Sie fanden heraus, dass nicht nur der Gehalt an organischer Substanz, sondern die stoffliche Zusammensetzung (Cellulose (Z), Hemicellulose (HZ) und Lignin (L)) das Restgaspotential von Gärresten beeinflusst. Je höher der Anteil an Zellulose und Hemizellulose im Verhältnis zum Lignin-Gehalt ($(Z+HZ)/L$ -Verhältnis) ist, desto höher ist auch das Restgaspotential [35].

Nicht nur die Temperatur des Gärrestlagers (Winter- oder Sommerzeitraum) sondern auch die Vergärungstemperatur im Fermenter hat einen Einfluss auf das Restgaspotential. Mesophil betriebene Biogasanlagen weisen mehr Prozessstabilität aber, auch einen geringeren Abbau-grad im Vergleich zu thermophil betriebenen Biogasanlagen auf [36, 37]. Untersuchungen von Lehner et. al. [38] zeigten, dass die thermophil betriebenen Biogasanlagen unterdurchschnittliche Restgaspotentiale aufweisen.

Wie schwierig es in der Praxis ist, ein Verfahren für ein möglichst niedriges Restgaspotential zu finden, zeigen Bachmaier et. al. [39]. Sie haben die Restmethanpotentiale unterschiedlicher

Biogasanlagen bestimmt, die mindestens zwei Vergärungsstufen aufwiesen und im mesophilen Temperaturbereich (41 bis 44°C) betrieben wurden. Die mittlere Raumbelastung der jeweiligen ersten Stufe lag zwischen 4,5 bis 6 kg oTS/m³d. Nur bei einer Anlage, die über eine Hydrolysestufe als erster Fermenter verfügte, lag die Raumbelastung bei 36,5 kg oTS/m³d.

Trotz unterschiedlicher Raumbelastungen in den ersten Stufen betrug die durchschnittliche Gesamtraumbelastung der untersuchten Anlagen immer etwa 3 kg oTS/m³d. Der oTS-Gehalt der Substratmischungen war im Durchschnitt 25% (von 22% bis 31,6%). Dennoch variierte das Restmethanpotential bei 37°C im Verhältnis zur durchschnittlich erreichten Gasausbeute zwischen 2,2% und 8,4%. Die Restmethanemission, die bei 20°C bei offenem Lager ermittelt wurde, hatte ein Spektrum von 0,5% bis 2,6%. Die Restmethanpotentiale und die Verweilzeiten der Anlagen für den Untersuchungszeitraum von 2007 bis 2010 sind in **Abbildung 5** dargestellt.

Die Ursachen für unterschiedliche Restgaspotenziale erläutern Bachmaier et al. [39] wie folgt: Die steigenden Restgaspotentiale der Anlagen 1 und 2 (siehe dazu **Abbildung 5**) sind auf den erhöhten Maisanteil in der Substratmischung bzw. die erhöhte gesamt Fütterungsmenge zurückzuführen. Trotz erhöhter Verweilzeit stieg das Restmethanpotential der Anlage 3. Die installierte elektrische Leistung dieser Anlage wurde um 65% (380kW_{el} auf 630kW_{el}) erhöht und gleichzeitig eine elektrokinetische Desintegrationseinheit zum besseren Substrataufschluss installiert. Da es bei der Steigerung der Substratmenge zu einer Steigerung des Restgaspotentials kam, hat offensichtlich die Leistung der Desintegrationseinheit nicht ausgereicht, das erhöhte Futteraufkommen vollständig zu nutzen. Im Falle von Anlage 4 wurde wesentlich mehr Kleeegrassilage eingesetzt und die Fütterung der Maissilage reduziert, weshalb die Methanausbeute um ca. 14% gesunken ist. Das Restmethanpotential war bei einer insgesamt um ca. 8% verkürzten Verweilzeit mehr als halbiert, was auf einen stabilen Anlagenbetrieb hinwies. Auch bei der Anlage 5 wurde die installierte Leistung von 280kW_{el} auf 350kW_{el} erhöht und zusätzlich eine Ultraschall-Desintegrationseinheit eingebaut. Das gestiegene Restmethanpotential ist ein Hinweis, dass entweder die Ultraschall-Desintegration den erwarteten Abbau nicht erfüllen konnte oder der Gärraum für diesen Anlagenkonfiguration als unterdimensioniert gelten muss.

Aus den Ergebnissen kristallisierte sich heraus, dass an der ersten Stelle nicht nur die Menge der vorhandenen Organik im Gärrest, sondern auch deren Verdaulichkeit ausschlaggebend dafür ist, wieviel Energie aus dem Gärrest noch gewonnen werden kann.

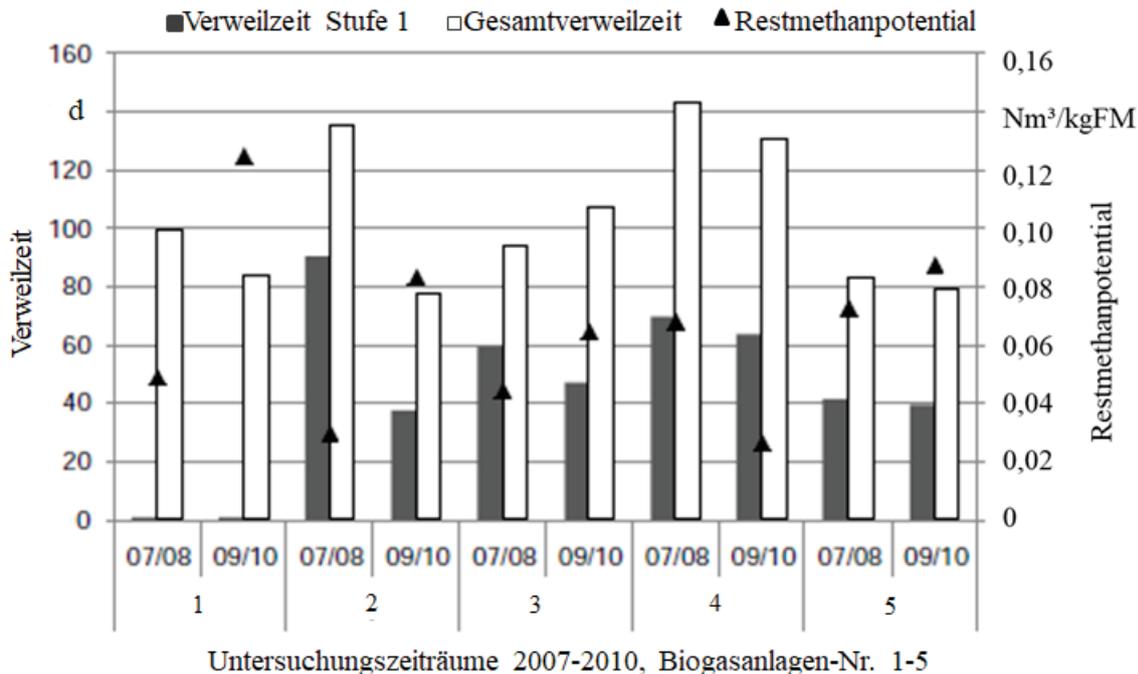


Abbildung 5: Verweilzeit (1. Stufe und Gesamtanlage) und Restmethanpotential (bei 37°C) von Biogasanlagen in Untersuchungszeiträumen von 2007/2008 und 2009/2010 [39]

Im folgenden Abschnitt werden daher die bis jetzt zur Erhöhung der Gasausbeute bzw. zur Reduzierung des Restgaspotentials angewendeten Vorbehandlungsmethoden mit deren Ergebnissen kurz zusammengefasst.

3.3 Vorbehandlungsverfahren

Biogene Rohstoffe sind aus zahlreichen verschiedenen organischen Verbindungen wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin mit unterschiedlichen Anteilen aufgebaut. Die Vergärung dieser Stoffe zu Methan und Kohlendioxid ist ein komplexer, mehrstufiger Abbauprozess [40], bei dem die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Die Energie der Biomasse ist in den C-H- und C-C-Bindungen von Polysacchariden gespeichert. Zellwände bestehen hauptsächlich aus Cellulose, die aus linearen und langen Polysacchariden aufgebaut sind. Die Cellulose hat einen großen Anteil am Aufbau zugfester Faserstrukturen und kommt in zwei Formen vor: amorph (niedrige Kristallisation) und kristallin (hohe Kristallisation). Je höher der Kristallisationsgrad der Cellulose ist, desto schwerer ist die Abbaubarkeit.

Im Gegensatz zu Cellulose besteht Hemicellulose aus mehreren amorphen und verzweigten heterogenen Polysacchariden. Die Hemicellulose verbindet sich in kurzen und verzweigten Ketten mit Cellulose und Lignin zu stabilen Netzwerken.

Lignin ist die zweitgrößte organische Komponente in der Natur. Lignin ist eine breite und komplexe Aromatik und hydrophobic amorph heteropolymer. Es hat die Rolle von Zement für die Vernetzung zwischen Cellulose und Hemicellulose zur Bildung einer starren dreidimensionalen Struktur der Zellwand [41, 42]. In **Abbildung 6** ist dieser Aufbau der Pflanzenzellwände dargestellt [13].

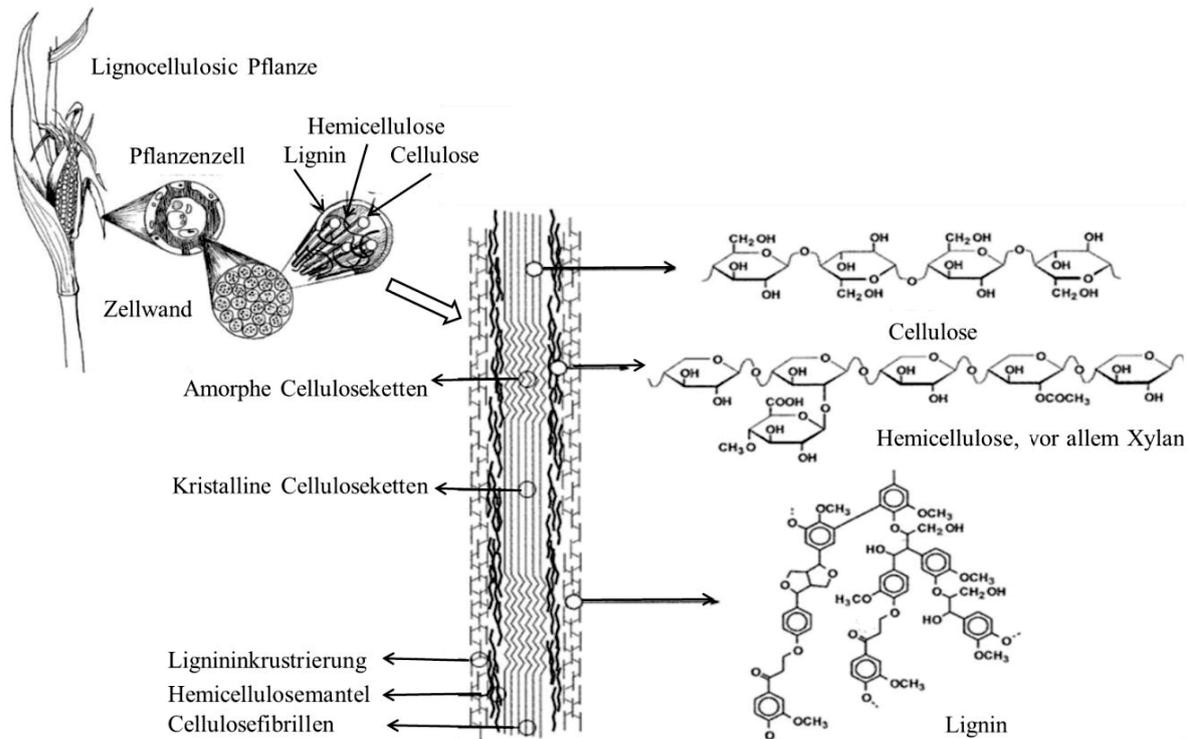


Abbildung 6: Lignocellulose-Komplexe in Pflanzenzellwänden [13, 20]

Zur Ermittlung der Korrelation zwischen dem Energie- bzw. Methanertrag und der Abbaubarkeit haben Li et. al. [43] Batchversuche mit verschiedenen unbehandelten Substraten (Maisstroh, Weizenstroh, Reisstroh, Reishülsen, Schweinegülle, Küchenabfall, Gras, usw.) angesetzt. Liegt der Ligningehalt bezogen auf den organischen Anteil (oTS) höher als 15%, sinken die Methanerträge und die Abbaubarkeit der Substrate. Bei einem Ligningehalt von mehr als 15% der organischen Trockensubstanz wird ein kritischer Punkt für den anaeroben Abbau von Lignocellulosen erreicht [43]. Ab diesem Anteil ist ein Einsatz des Substrats im Fermenter nicht mehr sinnvoll.

Das technische und wissenschaftliche Interesse bei der anaeroben Vergärung ist hauptsächlich auf die Erhöhung der Gasausbeute gerichtet. Weil die lignocellulosehaltige Biomasse und die Polymerketten der Cellulose und der Hemicellulose schlecht mikrobiell abbaubar sind und die Bakterien daher nur schlecht an die energiereichen Polysaccharide herankommen, ist in der Regel eine Biomasse-Vorbehandlung vor der Vergärung erforderlich. Zu diesem Zweck kön-

□□