

Substratvorbehandlung zur Steigerung der Gasausbeute in Biogasanlagen

Dr.-Ing. Andreas Wilke

Fakultät Maschinenbau
und Verfahrenstechnik (M+V)

Badstraße 24

77652 Offenburg

Tel.: 0781 205-118

E-Mail: andreas.wilke@hs-offenburg.de

1966: Geboren in Halle/Westfalen

1985: Nach dem Abitur Ausbildung zum „Ver- und Entsorger
Fachrichtung: Wasserversorgung“

1989: Studium der Biotechnologie an der TU Berlin
zum Diplom-Ingenieur

1997–2001: wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Biotechnologie, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik

2001: Promotion zum Thema „Biosorptive Schwermetallentfernung
aus industriellen Abwässern mittels immobilisierten Mikroalgen“

2001–2004: Projektleitung am GKSS-Forschungszentrum
am Standort Geesthacht im Bereich „Integrierte Produktabtrennung bei biotechnologischen
Fermentationsprozessen“

2004–2005: Stellvertretender Leiter der Abteilung Zellbiologie am GKSS-Forschungszentrum am
Standort Teltow bei Berlin im Bereich „Entwicklung von Bioreaktoren auf Grundlage von
Hohlfasermembranen in der regenerativen Medizin“

Seit 2005: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Hochschule Offenburg im Bereich
Bioverfahrenstechnik



Forschungsgebiete: Biogas, Mikrobielle Brennstoffzelle, Entwicklung von Bioprocessen

3.2 Substratvorbehandlung zur Steigerung der Gasausbeute in Biogasanlagen

Dr.-Ing. Andreas Wilke
B. Sc. Philipp Huber

Abstract

In the focus of this research work two different substrate pretreatment methods in biogas plants are presented. It can be demonstrated that the biological-enzymatic and also the thermal substrate pretreatment have the potential to increase the dissolved organic carbon concentration of the analyzed substrates. An improved utilization of cellulose-rich substrate can lead to an increase of the biogas yield in a biogas plant and therefore increase the economical situation for this environmental friendly technology.

Einleitung

Die biologische Verwertung von cellulose-/hemicellulose- und lignocellulose-reichen organischen Substraten zur Erzeugung von Energieträgern gewinnt zunehmend an Bedeutung. Im Gegensatz zu Biokraftstoffen der ersten Generation, bei denen nur ein kleiner Teil des pflanzlichen Materials eingesetzt worden ist (Öl, Zucker, Stärke), wird bei Biokraftstoffen der zweiten Generation fast die vollständige Pflanze einschließlich der schwer zugänglichen Cellulose verwendet. In Biogasanlagen führt diese Zielstellung jedoch häufig zu Problemen. Lignocellulose-

reiches Material ist für viele Mikroorganismen schwer oder gar nicht abbaubar. Als Folge verlässt dieses organische Material zumeist ungenutzt die Biogasanlage als nicht abgebaute Faserstoffe und ist somit ein fester Bestandteil des Gärrests.

Es wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass der unvollständige anaerobe Abbau der lignocellulosehaltigen Substrate auf die Inkrustierung der Polysaccharidstrukturen durch Lignin, durch die schwer hydrolysierbaren, kristallinen Strukturen der Cellulose und nicht zuletzt durch den heterogenen Aufbau der Hemicellulosen begründet werden kann [1,2,3].

Zielstellungen

Um die schwer abbaubaren Pflanzenteile wie Cellulose, Hemicellulose oder Lignin den Mikroorganismen in einer Biogasanlage besser zugänglich zu machen, können Biogassubstrate vorbehandelt werden.

In den Arbeiten an der Hochschule Offenburg werden grundsätzlich zwei Aufschlussverfahren der pflanzlichen Substrate untersucht. Neben der thermischen Vorbehandlung kommt eine biologisch-enzymatische Zerstörung der beschriebenen Makrostrukturen zum Einsatz. Beide Verfahren haben zum Ziel, einen größeren Anteil der Biogassubstrate wie Maissilage oder Grassilage in Biogas umzusetzen und damit die Energieeffizienz der Biogasanlagen deutlich zu steigern.

Angewandte Methoden

a) *Biologisch-enzymatische Vorbehandlung*

Auswahl potenzieller Enzymproduzenten

In einem ersten Schritt wird nach Mikroorganismen gesucht, die die schwer abbaubaren Kohlenhydrate des eingesetzten pflanzlichen Materials durch Exoenzymen aufschließen können. Ziele der hydrolytischen Spaltung sind die Nicht-Stärke-Polysaccharide, vorrangig die Cellulose. Hierbei sind die hydrolytischen Enzyme wie Cellobiosidasen, Endo- und Exoglucanasen, Xylanasen und Galactosidasen verantwortlich. Diese von Mikroorganismen gebildeten Enzyme zum Celluloseabbau müssen also in hoher Konzentration gebildet werden und sollten zudem noch eine hohe cellulolytische Aktivität aufweisen.



Abb. 3.2-1: Lichtmikroskopische Aufnahme in 200-facher Vergrößerung von *Myceliophthora thermophila* [4]

Als Beispielorganismus ist an dieser Stelle der thermophile Cellulaseproduzent *Myceliophthora thermophila* genannt, der bei Temperaturen von 45°C ein Wachstumsoptimum hat (vgl. Abb. 3.2-1).

Die Vorteile der hohen Prozesstemperatur sind vor allem in einem erhöhten Stoffwechsel und damit einer erhöhten Enzymbildung zu finden. Ein weiterer prozesstechnischer Vorteil ist die Verhinderung von Kontaminationen bei vergleichbar hohen Temperaturen. Es sind nur wenige Mikroorganismen bekannt, die in ähnlich hohen Temperaturbereichen ihr Wachstumsoptimum zeigen. Die Gefahr einer Kontamination kann dementsprechend minimiert werden.

Aber auch andere Enzymproduzenten (Bakterien oder Pilze), die sich durch eine hohe cellulolytische Aktivität und schnelles Wachstum auszeichnen, sollten näher charakterisiert werden. In der vorgestellten Untersuchung wurden aus diesem Grund weitere aussichtsreiche Mikroorganismen in das Screening einbezogen (vgl. Abb. 3.2-2).

Kultivierungsmedium

Die verwendeten Kulturmedien sollten zum einen ein leicht verstoffwechselbares Kohlenhydrat (z.B. Stärke) und zum anderen einen sogenannten Induktor (z. B. Cellulose) enthalten. Die leicht metabolisierbare Stärke dient dazu, ein schnelles Anwachsen der mikrobiellen Biomasse zu erzielen. Der Celluloseanteil als zweiter Kohlenhydratbestandteil sorgt anschließend dafür, dass die hydrolytischen Enzyme wie Cellulasen von den Enzymproduzenten überhaupt erst induziert und gebildet werden können.

Aus diesem Grund wurde in dem oben beschriebenen Screening für alle untersuchten Mikroorganismen zur Enzyminduktion fein gehäckselte Maissilage als Kohlenstoffquelle verwendet. Diese enthält sowohl Stärke als auch die notwendige Cellulose als Kohlenstoffquelle. Die sonstige Medienzusammensetzung (Stickstoff-, Phosphatquelle, Spurenelemente) ist ebenfalls identisch. Unterschiedliche pH-Wert-Ansprüche der Mikroorganismen wurden mit einem entsprechenden pH-Puffer eingestellt.

b) Thermische Vorbehandlung

Da bei vielen Biogasanlagen ein hoher Prozentsatz der erzeugten Wärme aus



Abb. 3.2-2: Celluloseabbau durch den Pilz *Myceliophthora thermophila* nach 29-stündiger Inkubationszeit. Bild rechts: Schüttelkolben versetzt mit Pilz und Cellulosestreifen. Bild links: Negativkontrolle (enthält ebenfalls Cellulosestreifen und Kultivierungsmedium, aber keinen cellulasebildenden Pilz) [4]

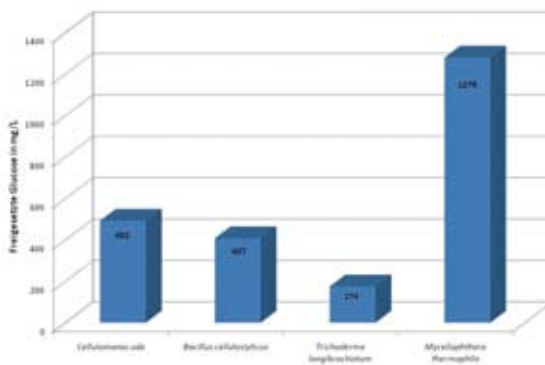


Abb. 3.2-3: Durch die Mikroorganismen freigesetzte Glucosemenge als Abbauprodukt, ausgehend von einer definierten Cellulosevorlage [4]

Blockheizkraftwerken bislang keiner Nutzung zugeführt werden kann, wird an der Hochschule Offenburg versucht, diese zum Substrataufschluss zu nutzen.

Bei der thermischen Vorbehandlung hat man sich zunächst auf vier gängige Substrate von Biogasanlagen beschränkt. Eingesetzt wurden Speisereste, Maissilage, Frischmais und Gärreste. Bei den Gärresten handelt es sich um die bereits in einer Biogasanlage umgesetzten Reststoffe. Sie zeichnen sich durch einen hohen Anteil schwer zugänglicher Kohlenhydrate aus.

In den Untersuchungen wurden die Substrate unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt. Im Anschluss wurde der gelöste Gesamtkohlenstoffanteil in der flüssigen Phase als Dissolved Organic Carbon (DOC) gemessen. Hohe DOC-Werte weisen darauf hin, dass die unlöslichen Kohlenhydrate wie Cellulose/Hemi- und Lignocellulose aufgeschlossen bzw. hydrolysiert wurden und in die lösliche, wässrige Phase überführt worden sind. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass hohe DOC-Werte auch eine höhere Methanausbeute erwarten lassen, da der Kohlenstoff nur in gelöster Form für die „Biogasbakterien“ verfügbar ist.

Ergebnisse

a) Biologisch-enzymatische Vorbehandlung

In einer qualitativen Versuchsreihe wurden verschiedene Mikroorganismen auf ihre Fähigkeit untersucht, cellulosehaltiges Material abzubauen. Hierzu wurden potenzielle Cellulasebildner in ein Kulturmedium mit einer leicht verstoffwechselbaren Kohlenstoffquelle und zusätzlich mit einem Cellulosestreifen versetzt. Die leicht verstoffwechselbare Kohlenstoffquelle dient zunächst der Zellvermehrung. Ist diese verbraucht, muss der zu untersuchende Mikroorganismus die Cellulose abbauen, um sich weiter vermehren zu können. Hierzu müssen die entsprechenden Enzyme gebildet werden, die dann in der Lage sind, die Cellulose hydrolytisch zu spalten und den Cellulosestreifen aufzulösen. In Abbildung 3.2-2 ist dieser Vorgang exemplarisch für den Pilz *Myceliophthora thermophila* dargestellt.

In diesen Untersuchungen lassen sich somit erste Hinweise sammeln, ob ein Mikroorganismus überhaupt in der Lage ist, Cellulose hydrolytisch in kleinere Zuckereinheiten zu spalten.

Im nächsten Schritt wurden Untersuchungen durchgeführt, die cellulolytische Aktivität zu quantifizieren. Hierzu wird, ähnlich wie in den oben beschriebenen Versuchen, eine definierte Menge an Cellulosefilterpapier dem Ansatz zugegeben. In festgelegten Zeitintervallen wird dann die Zunahme der Glucosekonzentration als Abbauprodukt der

Cellulose gemessen. Eine hohe Glucosekonzentration weist demnach auf einen hohen Celluloseabbau hin. Die Ergebnisse für einige Mikroorganismen können der Abbildung 3.2-3 entnommen werden.

Aus der Abbildung 3.2-3 ist deutlich zu erkennen, dass die verschiedenen Mikroorganismen in unterschiedlicher Weise in der Lage sind, Glucosemoleküle aus der vorhandenen Cellulose abzuspalten. Während *Trichoderma* unter den gegebenen Voraussetzungen mit nur 174 mg/L vergleichsweise geringe Mengen an Glucose freisetzen kann, ist *Myceliophthora* in der Lage, die mehr als siebenfache Menge des Abbauprodukts der Cellulose in der gleichen Zeit zu bilden. Es ist zu erwarten, dass sich hierdurch die Biogasproduktion in einer Biogasanlage deutlich steigern lässt.

b) Thermische Vorbehandlung

Für die Untersuchungen wurden die für Biogasanlagen häufig eingesetzten Substrate wie Maissilage und Speisereste verwendet. Um die Auswirkungen der Silierung auf die hydrolytische Spaltung von schwer löslichen Kohlenhydraten zu überprüfen, wurde ebenfalls Frischmais in die Arbeiten mit einbezogen. Als viertes Substrat wurden Gärreste verwendet. Hierbei handelt es sich um die Reststoffe aus einer Biogasanlage. Diese enthalten zum größten Teil schwer bis sehr schwer lösliche Kohlenstoffe und nur wenig bis keine in einer Biogasanlage direkt verwertbaren Kohlenhydrate. Überprüft wurde in den Untersuchungen, inwieweit die Temperatur die Hydrolyse bzw. Löslichkeit der Kohlenhydrate beeinflusst. Für die Versuche wurde bei allen Substraten die gleiche Trockenmasse eingesetzt,

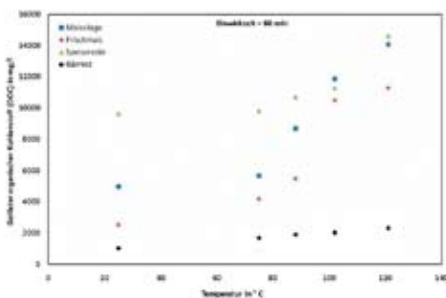


Abb. 3.2-4: Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Kohlenstoffs für verschiedene Substrate in einer Biogasanlage bei einer Haltezeit von 60 Minuten [5]

um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Ergebnisse bitte Abbildung 3.2-4 entnehmen [5].

Bei einer Temperatur von 25°C ist eine unterschiedliche Löslichkeit des organischen Kohlenstoffs in der wässrigen Phase festzustellen. Während die Speisereste sich bereits bei dieser niedrigen Temperatur sehr gut lösen, zeichnen sich die Gärreste durch einen sehr niedrigen DOC aus. Dieses Ergebnis ist auf den vergleichsweise hohen Gehalt an gut löslichen Mono- und Disacchariden im Fall der Speisereste zurückzuführen. Der hohe Verarbeitungsgrad von Nahrungsmitteln für die menschliche Ernährung führt zu einer hohen Konzentration an verwertbaren Kohlenhydraten. Diese zeichnen sich durch eine hohe Wasserlöslichkeit aus. Im Fall der Gärreste wurden die leicht löslichen Komponenten bereits in der Biogasanlage durch die vorhandene Biozönose umgesetzt. Die Reststoffe setzen sich aus diesem Grund überwiegend aus unlöslichen Kohlenstoffverbindungen zusammen und weisen daher nur einen geringen DOC-Wert auf. Der Silierungsprozess beim Mais führt bereits bei Raumtemperatur zu einer verbesserten Löslichkeit des Kohlenstoffs, was der direkte Vergleich von Maissilage und Frischmais zeigt.

Eine Temperaturzunahme bewirkt ab ca. 80°C bei allen Substraten eine deutliche Zunahme der gemessenen DOC-Werte. Die Versuchsreihe bei 121°C bewirkt eine 4,5-fache Löslichkeit für Frischmais, eine 2,8-fache für Maissilage, eine 2,3-fache für den Gärrest und eine 1,5-fache verbesserte Löslichkeit für die Speisereste im Vergleich zur Versuchsreihe bei 25°C.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass eine Nutzung der Überschusswärme in einer Biogasanlage zum erhöhten Substrataufschluss und somit zu einer deutlich verbesserten Biogasausbeute führen kann.

Ausblick

Beide Methoden der Substratvorbehandlung haben in den durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass eine technische Umsetzung zu einer verbesserten Biogasausbeute führen könnte. In beiden Fällen stehen Versuche im hochschuleigenen Gärteststand aus, um nachzuweisen, dass die in einer Biogasanlage vorhandenen Bakterien in der Lage sind, den erhöhten löslichen orga-

nischen Kohlenstoffanteil auch in Biogas umzusetzen.

Im Fall der biologisch-enzymatischen Substratvorbehandlung steht die technische Einbindung einer solchen Enzymproduktion in einen laufenden Biogasprozess (Reaktorauslegung, Reaktionsführung) im Mittelpunkt künftiger Arbeiten, damit die Voraussetzungen einer wirtschaftlichen Umsetzung gegeben sind. Der Fokus der biologischen Arbeiten liegt in einer Fortführung des mikrobiologischen Enzymscreenings und einer verbesserten Induktion der Enzymbildung. Hierdurch soll ein stärkerer Aufschluss des ungelösten organischen Kohlenstoffs erreicht werden.

Die thermische Substratvorbehandlung wird sich in ihrer Anwendung auf geeignete Substrate beschränken (vgl. Abb. 3.2-4). In Frage kommen hier nachwachsende Rohstoffe mit einem hohen unlöslichen organischen Anteil an Kohlenstoff. Ebenfalls muss bei potenziellen Biogasanlagen eine ausreichende Menge an Überschusswärme vorhanden sein, damit das angestrebte Verfahren wirtschaftlich umgesetzt werden kann.

Zur Prozessoptimierung werden künftig weitere Untersuchungen einer Variation und Kombination der Parameter Druck, Temperatur, Einwirkzeit auf den Aufschlussgrad der Substrate durchgeführt.

Referenzen

- [1] Beguin P., Aubert J. P. (1994): The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews* 13, 25 – 28
- [2] Lynd L. R., Wimer P., van Zyl W. H., Pretorius I. S. (2002): *Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66(3), 506 – 577
- [3] Saha B.C. (2003): Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 30, 279 – 291
- [4] Gärtner J. (2011): Der Einfluss von hydrolytischen Mikroorganismen auf die Biogasbildung; Diplomarbeit (in Bearbeitung) an der Hochschule Offenburg; Fakultät M+V
- [5] Bughart S. (2011): Thermische Substratvorbehandlung für die Biogasanlage; Bachelorarbeit (in Bearbeitung) an der Hochschule Offenburg; Fakultät M+V