

Aufbereitung von Biertrebern für eine optimierte energetische und stoffliche Nutzung

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Agrarwissenschaften (Dr. agr.)

Fachgebiet Ökologische Agrarwissenschaften

Vorgelegt im Fachbereich Ökologische Agrarwissenschaften

Fachgebiet Agrartechnik der Universität Kassel

Prof. Dr. sc. agr. Oliver Hensel

vorgelegt von:

Dipl. Ing. Severin Fleischmann

aus München

Witzenhausen 2018

Tag der mündlichen Prüfung:

5. September 2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. sc. agr. Oliver Hensel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Uwe Grupa

Mündliche Prüfung: Prof. Dr. sc. agr. Oliver Hensel

Prof. Dr.-Ing. Uwe Grupa

PD Dr. Marianne Karpenstein-Machan

Prof. Dr. Anjum Munir

Die Verwendung von Texten und Bildern, auch auszugsweise, ist ohne Zustimmung des Autors urheberrechtswidrig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmung sowie die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Im Selbstverlag: Severin Fleischmann

Bezugsquelle: Universität Kassel

Fachgebiet Agrartechnik

Nordbahnhofstraße 1a

37213 Witzenhausen

An dieser Stelle sei all jenen gedankt, die die vorliegende Dissertationsarbeit ermöglicht und unterstützt haben:

Herrn Prof. Dr. sc. agr. Oliver Hensel für seine Unterstützung, die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl fortzuführen und am Fachgebiet Agrartechnik in Witzenhausen zu promovieren.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Grupa für seine Unterstützung, die Möglichkeit, diese Arbeit fortzuführen sowie für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Frau PD Dr. Marianne Karpenstein-Machan für ihre Unterstützung sowie für die Bereitschaft, an der Prüfung mitzuwirken.

Herrn Prof. Dr. Anjum Munir für seine Unterstützung sowie für die Bereitschaft, an der Prüfung mitzuwirken.

Herrn Prof. Dr. Winfried Ruß, der an der Entwicklung der Idee zu dieser Arbeit maßgeblich beteiligt war, nicht nur für die wissenschaftliche Betreuung, sondern auch für die fortwährende Unterstützung.

Den Bacheloranden und Masteranden, insbesondere Andreas Stürzer, Apollonia Häußler, Benjamin Scheuerer, Lukas Pöppel, Mathias Behrendt, Robert Schamberger und Severin Thomandl, danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuchsreihen.

Der Schneider Weisse G. Schneider & Sohn GmbH, besonders Herrn Günther Uhl und Herrn Hans Peter Drexler für die Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas.

Allen meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, die mir ein angenehmes Arbeitsklima ermöglichten.

Zum Schluss danke ich ganz herzlich meiner Familie und meinen Freunden, die stets für mich da sind und mir die nötige Motivation und Kraft für diese Arbeit gaben.

Abstract

Because of its composition, spent grain from breweries can be counted as a key renewable resource. The previous approaches to ferment spent grain anaerobically with the aim of producing biogas are at present not economical due to the lignocellulosic components contained in the spent grain which lead to long fermentation times. Currently no other economical feasible way exists for it to have a material use.

This thesis therefore deals with the task of examining a new concept to add value and create a material use for the industrial biogenic waste material spent grain. Spent grain was separated into its individual fractions in order to process these fractions separately. One must consider to what extent spent grain can be dehydrated on an industrial scale. The spent grain was split up into a solid and a liquid phase with a screw press. The solid phase was then examined for its suitability as a fuel for wood chip furnaces and the liquid phase regarding its suitability for biogas fermentation. Furthermore, the possibility to hydrothermally treat the spent grain was examined at a laboratory level. The aim here was to unlock the lignocellulosic structures of spent grain to subsequently be able to separate the individual components of the cellulose.

We obtained some losses with the extracted liquid due to the fats, proteins and fine particles contained in the spent grain. The spent grain fibers are relatively short, so they can be used for example as a filler material in cardboard boxes. These fibers display the positive property of swelling during drying, however the extraction is not of interest when considered from an economical perspective.

It was demonstrated by using a screw press that dry matter content could be obtained on a large scale. That makes it now possible to use the pressed spent grain in mixtures with wood chips as a fuel source in corresponding combustion plants. The combustion of mixed fuels such as this in a stoker-fired furnace could be carried out without any complications. Therefore, the thermal utilization of spent grain as an addition to wood chips in a grate furnace is technically possible as well.

Kurzfassung

Der Rohstoff Biertreber kann aufgrund seiner Zusammensetzung zu den nachwachsenden Rohstoffen gezählt werden. Die bisherigen Ansätze zur anaeroben Fermentation mit dem Ziel, Biogas zu gewinnen, sind aufgrund der in den Biertrebern enthaltenen lignocellulösen Bestandteile, welche zu langen Fermentationszeiten führen, zum jetzigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich. Es existieren momentan auch keine weiteren wirtschaftlich sinnvollen Wege zur stofflichen Nutzung.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Aufgabe, ein neues Konzept zur wertschöpfenden und stofflichen Nutzung des industriellen biogenen Reststoffs Biertreber zu untersuchen. Dazu wurden die Biertreber in einzelne Fraktionen aufgeteilt, um diese dann getrennt zu verwerten. Zum einen wurde dabei betrachtet, inwieweit sich Biertreber in einem großtechnischen Maßstab entwässern lassen. Dafür wurden die Biertreber mit einer Schneckenpresse in eine feste und in eine flüssige Phase getrennt. Die feste Phase wurde hinsichtlich ihrer Eignung als Brennstoff in Hackschnitzelfeuerungen, die flüssige Phase hinsichtlich ihrer Eignung zur Biogasfermentation untersucht. Zum anderen wurde die Möglichkeit einer hydrothermalen Behandlung der Biertreber im Labormaßstab untersucht. Ziel war es, die lignocellulösen Strukturen der Biertreber aufzuschließen, um dann die cellulösen Bestandteile abtrennen zu können.

Aufgrund der in den Biertrebern enthaltenen Fette und Proteine sowie wegen der feinen Partikel kommt es allerdings zu Verlusten bei den als Aufschlussflüssigkeit eingesetzten Chemikalien. Die aus den Biertrebern gewonnenen Fasern sind vergleichsweise kurz, weshalb sie z.B. als Füllmaterial für Kartonagen eingesetzt werden können. Trotz der guten Eigenschaft, dass sie beim Trocknen aufquellen, sind der Aufschluss der in den Biertrebern enthaltenen lignocellulösen Strukturen und die getrennte Verwertung der Fasern aus wirtschaftlicher Sicht momentan nicht interessant.

Mit den Versuchen zur Entwässerung der Biertreber konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz einer Schneckenpresse auch im großtechnischen Maßstab Trockensubstanzgehalte erreicht werden können, die es ermöglichen, die gepressten Biertreber in Mischungen mit Hackschnitzeln in entsprechenden Feuerungsanlagen als Brennstoff einzusetzen. Die Verbrennung von solchen Mischbrennstoffen in einer Rostfeuerung konnte störungsfrei durchgeführt werden. Grundsätzlich kann daher festgestellt werden, dass die thermische Verwertung von Biertrebern in Beimischung zu Holzhackschnitzeln in einer Vorschubrostfeuerung technisch gut realisierbar ist.

INHALTSVERZEICHNIS

ABSTRACT	VII
KURZFASSUNG	IX
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK	7
2.1 Charakterisierung von Birtrebern	7
2.2 Cellulose, Hemicellulosen, Lignin und Lignocellulose	11
2.3 Verfahren zur Entwässerung.....	16
2.3.1 Thermische Verfahren.....	16
2.3.2 Mechanische Entwässerung	17
2.3.3 Aufbau von Seiherschneckenpressen	18
2.3.3.1 Presskammer.....	20
2.3.3.2 Geometrie von Schneckenwellen	22
2.3.3.3 Gestaltung des Komprimatauslaufes und der Kompressionsringe.....	22
2.3.3.4 Anwendungen aus anderen Industriezweigen.....	23
2.3.3.5 Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen im Labormaßstab	25
2.4 Grundlagen der Biogasfermentation	26
2.4.1 Hydrolyse und Acidogenese.....	27
2.4.2 Acetogenese und Methanogenese	30
2.4.3 Einflussfaktoren auf die Biogasfermentation	30
2.5 Grundlagen der Festbrennstoffverbrennung	33
2.5.1 Ablauf einer Verbrennung.....	33
2.5.2 Emissionen bei der Verbrennung von Biomasse.....	34
2.5.3 Rückstände bei der Verbrennung von Biomasse.....	36

2.6	Lösungen von lignocellulosen Strukturen	37
2.6.1	Katalysatoren für den Aufschluss lignocelluloser Strukturen	42
2.6.2	Reaktionen der Rohstoffkomponenten.....	43
2.6.2.1	Hydrolyse von Lignin in Wasser	43
2.6.2.2	Reaktionen des Lignins	43
2.6.2.3	Reaktionen der Kohlenhydrate	47
2.6.3	Bekannte Verfahren zum Lösen von Fasern	49
2.6.4	Verfahren zum Bleichen von Fasermaterialien.....	52
3	MATERIAL UND METHODEN.....	55
3.1	Versuchsstand der Schneckenpresse	55
3.1.1	Analytik der chemisch-physikalischen und verfahrenstechnischen Messgrößen.....	55
3.1.2	Berechnungen zu den Pressversuchen	57
3.1.3	Versuchsanlage der Seiherschneckenpresse	63
3.2	Verwendete Biogasanlagen.....	65
3.2.1	Kleine Technikumsanlage.....	65
3.2.2	Container-Biogasanlage.....	67
3.2.3	Berechnungen zu den Biogasversuchen.....	68
3.2.3.1	Raubelastung	68
3.2.3.2	Verweilzeit	68
3.2.3.3	Norm-Biogasvolumen	68
3.2.3.4	Spezifischer Biogasertrag	70
3.2.3.5	Massenstrombilanzierung.....	71
3.3	Verwendete Feuerungsanlagen	73
3.3.1	Mulden- und Rostfeuerung	74
3.3.2	Verbrennungsversuche im Hackschnitzelkessel	77
3.3.3	Berechnung der Emissionskonzentrationen bei der Verbrennung	83
3.4	Hydrothermale Lösungen von Biotrebern.....	85
3.4.1	Hydrothermale Lösungen im alkalischen pH-Bereich	85
3.4.1.1	Verwendete Geräte, Material und Analytik.....	85
3.4.1.2	Versuchsdurchführung	87
3.4.2	Atmosphärische Lösungen im sauren pH-Bereich.....	89
3.4.2.1	Verwendete Geräte, Material und Analytik.....	89
3.4.2.2	Versuchsdurchführung	90
3.4.3	Untersuchungen an den Rückständen der Lösungen.....	91
3.4.3.1	Untersuchungen an den flüssigen Rückständen	91
3.4.3.2	Untersuchungen an den festen Rückständen	95

4	ERGEBNISSE.....	99
4.1	Versuchsreihen mit der Schneckenpresse	99
4.1.1	Versuche mit Vorpressung	99
4.1.1.1	Prozentuale Antriebsleistung der Seiherschneckenpresse	99
4.1.1.2	Chemisch-physikalische Analysen	99
4.1.1.3	Verfahrenstechnische Messungen.....	104
4.1.2	Versuche ohne Vorpressung.....	108
4.2	Biologische Verwertung der flüssigen Pressrückstände.....	112
4.2.1	Charakterisierung des Presswassers	112
4.2.2	Einstufiger Nassfermenter im Technikumsmaßstab.....	114
4.2.3	Container-Biogasanlage	121
4.3	Thermische Verwertung der festen Pressrückstände.....	125
4.3.1	Verwertung in einer Muldenfeuerung	125
4.3.2	Verwertung in einer Rostfeuerung	128
4.3.3	Verwertung in einem Hackschnitzelkessel.....	138
4.3.4	Ergebnisse der Emissionsmessungen	141
4.4	Hydrothermale Lösungen	146
4.4.1	Alkalische Hydrolyse	146
4.4.1.1	Versuchsreihen	146
4.4.1.2	Einfluss verschiedener Lösungsparameter.....	147
4.4.2	Mikroskopische Aufnahmen der frei gelegten Fasern.....	150
4.4.3	Saure Hydrolyse	152
4.4.3.1	Versuchsreihen	152
4.4.3.2	Einfluss verschiedener Lösungsparameter.....	157
4.4.4	Mikroskopische Aufnahmen der frei gelegten Fasern.....	170
4.4.5	Charakterisierung der Hydrolyserückstände	173
4.4.6	Anaerober Abbau der Hydrolyserückstände	179

5	DISKUSSION	183
5.1	Versuche mit der Schneckenpresse.....	183
5.2	Hydrothermale Lösungen der Biertreber	203
5.3	Charakterisierung der festen Hydrolyserückstände	211
5.4	Biologische Verwertung der flüssigen Hydrolyserückstände	215
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	217
7	LITERATURVERZEICHNIS	223
8	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	239
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	243
10	TABELLENVERZEICHNIS	251

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Aufwertung von Abfallströmen zu neuen Produkten wird als Kaskadennutzung bezeichnet. Sie stellt einen wichtigen Beitrag zur biobasierten Ökonomie wie auch zur Ressourcen-Effizienz dar und wird auch politisch gefordert (Bundesministerium für Umwelt, 2012). Das Verbraucherinteresse an nachhaltigen Erzeugnissen ist groß und wächst weiter. In der Produktentwicklung spielen der verantwortungsvolle Umgang mit Rohstoffen, Energie und Wasser sowie die Umweltverträglichkeit von Produkten und Prozessen daher eine immer größere Rolle. Durch die Energiewende und die angestrebte Umstellung auf eine biobasierte Ökonomie erhält Biomasse einen völlig neuen Stellenwert. Die Nachfrage nach nutzbarer Biomasse ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Entsprechend sind unter anderem Holz und Holzfolgeprodukte signifikant teurer geworden. Andere Biomasseströme werden dagegen weiterhin als Reststoffe entsorgt oder unergiebig verwertet.

Problemstellung

In der Brauindustrie gibt es einen cellulosehaltigen Reststoff, die Biertreber, die in großen Mengen anfallen und entsorgt werden müssen. Die Verwertung der Biertreber erfolgt heute noch überwiegend in der Landwirtschaft. Über 80 % der anfallenden Biertreber werden als Futtermittel für Milchvieh und Mastrinder eingesetzt. Die Nachfrage ist im Jahresmittel begrenzt, und saisonale Schwankungen von Anfall und Bedarf decken sich nicht. Nach dem Bewertungsmaßstab „Nettoenergiewert Laktation“ (NEL) für Viehfuttermittel sind Biertreber mit 5,2–7,7 NEL/kg TS zwischen Grund- und Kraftfutter einzustufen. Biertreber werden frisch verfüttert. Sie sind feucht nur wenige Tage haltbar. Eine Silierung wird selten genutzt, da der Aufwand hoch ist, es zu Fehlgärungen kommen kann und auch die Silage nur 6–7 Wochen haltbar ist (Beckhoff, 1986) (Mayer, 1998). Die Entsorgung der Biertreber gestaltet sich zunehmend schwieriger. Verschärft wird die Lage durch Umstrukturierungen in der Landwirtschaft, durch Unternehmenskonzentrationen sowie durch den Anstieg der Abfallmassen in der Lebensmittelindustrie.

Bei einem Heizwert nach Trocknung von 20 MJ/kg können Biertreber auch energetisch verwertet werden. Der hohe Wassergehalt beim Anfall der Biertreber erfordert aber eine Entwässerung und Vortrocknung sowie eine Entsorgung des dabei anfallenden Presswassers. Aus den Stickstoff- und Schwefelgehalten des Biertreberproteins resultieren bei der Verbrennung zudem NO_x- und SO₂-Emissionen. Daher sind Entstickungs- und Entschwefelungsmaßnahmen nötig (Scharf, 1993). Ansätze zur stofflichen Nutzung von Biertrebern verblieben bislang im Forschungsstadium. Biertreber wurden beispielsweise

geprüft zur Herstellung von Holzkohle sowie zur Verbesserung der Porosität von Backsteinen. Es gibt bis heute allerdings noch kein schlüssiges Konzept für eine anderweitige Nutzung von Birtrebern.

Ein vielversprechender Ansatz, um einen neuen Absatzweg für die Birtreber zu finden, der am Wissenschaftszentrum Weihenstephan (WZW) seit längerem verfolgt wird, ist die fermentative Gewinnung von Biogas, welches dann energetisch genutzt werden kann. Die bisherigen Studien haben allerdings gezeigt, dass bei der Fermentation von Birtrebern, trotz einer Verweilzeit in den Reaktoren von annähernd zwei Wochen, lediglich ein Abbaugrad von unter 50 % realisiert werden konnte. Dies macht das gesamte Verfahren zum jetzigen Zeitpunkt unwirtschaftlich. Ursache für den geringen Abbaugrad sind die Cellulose-Bestandteile der Birtreber (Behmel, 1993) (Ruß, 1995).

Wissenschaftliche Zielsetzung

Angesichts dieser Herausforderungen stellt sich die Aufgabe, ein neues Konzept zur wertschöpfenden und stofflichen Nutzung des industriellen biogenen Reststoffs Birtreber zu untersuchen. Dabei sollen Wege der Kaskadennutzung und Potenziale für eine effizientere Ressourcennutzung aufgezeigt werden. Es soll untersucht werden, inwieweit sich Birtreber in einem großtechnischen Maßstab entwässern lassen. Aufgrund der strukturellen Zusammensetzung der Birtreber aus drei Fraktionen, einem Faseranteil, einem unstrukturierten Feststoff sowie einer Proteinfraction, ist zu erwarten, dass eine Auftrennung des Materials schwierig zu realisieren ist. Für die Untersuchungen werden die Birtreber mit einer Schneckenpresse bestmöglich in eine feste und eine flüssige Phase getrennt. Die feste Phase wird hinsichtlich ihrer Eignung als Brennstoff in Hackschnitzelfeuerungen, die flüssige Phase hinsichtlich ihrer Eignung zur Biogasfermentation untersucht. Die Verbrennung der festen Rückstände stellt dabei einen vergleichsweise einfachen und sinnvollen Verwertungsweg dar, nachdem in den gepressten Birtrebern durch das Abtrennen des Wassers auch weniger Protein verbleibt. Da die für die Verwertung der festen Birtreberückstände benötigten Feuerungsanlagen allerdings noch nicht sehr verbreitet sind, wird nachfolgend die Möglichkeit einer hydrothermalen Behandlung der Birtreber im Labormaßstab untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die lignocellulosen Strukturen der Birtreber aufzuschließen, um dann die cellulosen Bestandteile abtrennen zu können. Die so gewonnenen Fasern könnten in der Papierindustrie Verwendung finden. Die flüssigen Rückstände eines solchen Aufschlusses werden ebenfalls hinsichtlich ihrer Eignung für die Biogasfermentation untersucht.

Schneckenpresse

Das Auftrennen von Biertrebern in einen festen und in einen flüssigen Teil mittels einer Schneckenpresse ist ein komplexer Vorgang, der maßgeblich durch die Geschwindigkeit der Kompression und durch die Geometrie der Presskammer beeinflusst wird.

Ziel der Untersuchungen ist es, zu überprüfen, ob sich die vielversprechenden Ergebnisse aus dem Laborprojekt auf einen großen Versuchsstand übertragen lassen (Faulstich, 2012). Für die Versuchsanordnung kommt eine Seiherschneckenpresse zum Einsatz, die in ihrer Grundkonfiguration für Rapsölsaaten optimiert ist. Mittels verschiedener Einbauelemente kann dabei die Pressraumgeometrie gezielt variiert werden.

Bei einer Schneckenpresse wird die Geometrie des Pressraumes durch die Geometrie der Schnecke bzw. der dort montierten Presszylinder, der Schneckenhelix, sowie der Konfiguration der Seiherstäbe und deren Abstände untereinander definiert. In der Literatur sind vergleichbare Untersuchungen an Schneckenpressen nur bei der Verwendung von Ölsaaten zu finden. Werden Schneckenpressen für die Verarbeitung von anderen Materialien verwendet, wie z.B. Holz oder Tierkadaver, sind die Konfigurationen der Presse grundlegend unterschiedlich. Wie bereits die Ergebnisse aus dem Laborprojekt gezeigt haben, sind die Konfigurationen einer Schneckenpresse für Rapsölsaaten dennoch nicht ohne Weiteres auf die Verwendung von Biertrebern als Pressgut übertragbar (Faulstich, 2012). Während beim Pressen von Rapsölsaaten zunächst die Saaten aufgebrochen werden müssen, um danach mit stetig steigendem Druck die flüssige von der festen Phase zu trennen, kann bei den Biertrebern aufgrund des hohen Wassergehaltes zunächst kein großer Druck ausgeübt werden, da Wasser nicht komprimierbar ist. Für eine optimale Konfiguration einer Schneckenpresse für Biertreber müssen daher völlig neue Modelle entwickelt werden, um die Vorgänge in der Presse zu beschreiben.

Thermische Verwertung der festen Pressrückstände

Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es keine thermische Verwertung von Biertrebern, die großtechnisch umgesetzt ist. Neben der Frage der technischen Realisierbarkeit ist vor allem die Frage der gesetzlichen Rahmenbedingungen für ein solches Verfahrenskonzept noch offen.

Biertreber können gemäß der Verordnung über das europäische Abfallverzeichnis mit dem Abfallschlüssel 02 07 99 bezeichnet werden. Dieser Abfallschlüssel gilt für alle nicht konkret genannten Abfälle, die aus der Herstellung von alkoholischen und alkoholfreien Getränken

stammen, ausgenommen sind dabei Kaffee, Tee und Kakao (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007).

Die emissionsrechtlichen Grenzwerte für die thermische Verwertung von Biotreibern sind aber nicht eindeutig festgelegt. Die Gültigkeit der Grenzwerte der 17. BimSchV kann bezüglich Paragraph 1, Absatz 3 ausgeschlossen werden, da diese nicht für Anlagen gilt, in denen Reststoffe aus der Nahrungsmittelindustrie thermisch verwertet werden, solange die Wärme genutzt wird (Bundesministerium für Umwelt, 2009).

Die thermische Verwertung von Biotreibern kann aber auch der 4. BimSchV nicht eindeutig zugeordnet werden. Der Anhang 8.1 a) der Verordnung bezieht sich auf Anlagen zur Verwertung und Beseitigung von nicht gefährlichen Stoffen durch thermische Verfahren. In der TA-Luft finden sich unter den Anlagen der 4. BimSchV, Anhang 8.1 a) jedoch keine konkreten Emissionsgrenzwerte (Bundesministerium für Umwelt, 2011a).

Eine weitere Möglichkeit der emissionsrechtlichen Klassifizierung besteht über Anhang 1.3 der 4. BimSchV. In diesem Teil sind Anlagen aufgeführt, die unter anderem der Erzeugung von Prozesswärme dienen und bei denen andere Brennstoffe als die aus Anhang 1.2 der Verordnung genutzt werden. In der TA-Luft finden sich konkrete Grenzwerte für Anlagen der 4. BimSchV, Anhang 1.3, siehe Tabelle 1-1 (Bundesministerium für Umwelt, 2011b).

Tabelle 1-1 „Emissionsgrenzwerte TA-Luft“ (Bundesministerium für Umwelt, 2011b)

Gesamtstaub [mg/m ³ N]		Kohlenmonoxid (CO) [g/m ³ N]	Stickstoffoxide (NO_x) [g/m ³ N]	
≥ 1 MW	≤ 1 MW		≥ 1 MW	≤ 1 MW
20	50	0,25	0,40	0,50

Die Grenzwerte für Gesamtstaub, Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffoxide (NO_x) beziehen sich auf 11 Vol.-% Sauerstoff im trockenen Abgas. Diese wurden zur Auswertung und zum Vergleich der durchgeführten Feuerungsversuche angesetzt. Für SO₂ wird in diesem Fall kein Grenzwert definiert, es konnte keine Bewertung der Messwerte vorgenommen werden. Einschränkend muss aber hinzugefügt werden, dass die Werte nur eine Möglichkeit darstellen, das Verfahren emissionsrechtlich zu klassifizieren (Faulstich, 2012).

Bisherige Konzepte zur thermischen Verwertung von Biotreibern konnten zum einen wegen fehlender Wirtschaftlichkeit nicht in die Praxis umgesetzt werden, zum anderen verursachen

die im Vergleich zu anderen Brennstoffen hohen Proteingehalte (und damit der erhöhte Stickstoffgehalt) bei der Verbrennung unerwünschte NO_x-Emissionen.

Wie bereits die Voruntersuchungen gezeigt haben, ist eine Möglichkeit zur Reduzierung der NO_x-Emissionen die Beimengung von Holzhackschnitzeln. Dadurch wird auch der Wassergehalt der Biertreber in der Mischung reduziert. Bei einem zu unterschiedlichen Wassergehalt der beiden Komponenten (Hackschnitzel und Biertreber) muss die Brennstoffmischung allerdings ausreichend homogenisiert werden, um einen stabilen Verbrennungsprozess zu gewährleisten (Faulstich, 2012).

Aus dieser Überlegung heraus sollen Feuerungsversuche mit Brennstoffmischungen aus gepressten Biertrebern, deren Proteingehalt durch das Abtrennen einer flüssigen Phase reduziert wurde, und Holzhackschnitzeln bei verschiedenen Wassergehaltsstufen durchgeführt werden. Als Versuchsstand dient eine Kleinf Feuerungsanlage mit einer Nennleistung von 30 kW des Technologie- und Förderzentrums (TFZ) in Straubing.

Ziel der Untersuchungen ist es, eine störungsfreie Verbrennung von Biertrebern in einer Rostfeuerung zu realisieren. Anhand des Verbrennungsverhaltens, gegebenenfalls der Schlackebildung und der entstehenden Emissionen, sollen Rückschlüsse auf eventuell zu erwartende Probleme bei einer Umsetzung der thermischen Verwertung solcher Mischbrennstoffe in Großfeuerungsanlagen gezogen werden. Des Weiteren soll untersucht werden, inwieweit ein solches Brennstoffgemisch den Vorgaben der TA-Luft entsprechen kann, und ob ein solches Verfahrenskonzept damit prinzipiell die Möglichkeit hätte, auch für eine großtechnische Umsetzung genehmigt zu werden. Aufgrund der auch in den gepressten Biertrebern verbleibenden Mengen an Stickstoff kommt es bei der Verbrennung zu einer vergleichsweise hohen Menge an Stickoxiden. Es konnte allerdings bereits gezeigt werden, dass es in einer Drehtrommelfeuerung mit thermischer Nachverbrennung möglich ist, die Grenzwerte der TA-Luft bei der Verbrennung von gepressten Biertrebern einzuhalten (Scharf, 1993).

Hydrothermale Lösungen

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die lignocellulosen Strukturen der Biertreber aufzuschließen, um damit das Abtrennen der in den Biertrebern enthaltenen Cellulose-Bestandteile zu ermöglichen. Aufgrund der Tatsache, dass die Biertreber sowohl in der Mälzerei als auch in der Brauerei schon viele Arbeitsschritte durchlaufen haben, wird vermutet, dass der Aufschluss vergleichsweise einfach möglich ist.

Erreicht werden soll dieser Vorgang durch eine chemisch-thermische Behandlung der Biertreber. Es soll dabei der Einfluss sowohl von basischen als auch von sauren Aufschlussflüssigkeiten untersucht und beurteilt werden. Auch der Einfluss der Aufschlusszeit und der Aufschlusstemperatur soll untersucht werden. Die Versuche sollen dabei sowohl im atmosphärischen Bereich als auch bei einem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Ausgleichsdruck durchgeführt werden. Im Anschluss an die chemisch-thermische Behandlung mit einer Aufschlussflüssigkeit sollen die Biertreber in den festen Bestandteil, die Cellulosen, und in den flüssigen Anteil getrennt werden. Die dabei heraus gelösten festen Bestandteile der Biertreber sollten lediglich aus Cellulose, Hemicellulosen und zu einem möglichst geringen Teil aus Lignin bestehen. Die zusätzlich in den Biertrebern enthaltenen Proteine und die Fette sollten möglichst komplett herausgelöst und mit der flüssigen Phase abgetrennt werden.

Die flüssigen Rückstände sollen durch Fermentationsversuche weiterführend auf ihre Eignung als Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Biogas hin untersucht und in weiteren Schritten optimiert werden. Dabei ist wichtig, dass die flüssigen Rückstände keine Inhaltsstoffe aufweisen, die die Fermentation behindern könnten.

Die festen Rückstände sollen durch gängige Untersuchungen zur Beurteilung der Faserqualität hinsichtlich ihrer möglichen Eignung für eine weiterführende Verwertung untersucht werden. Insbesondere soll dabei betrachtet werden, ob die in den Biertrebern enthaltenen Begleitstoffe, die in gängigem Fasermaterial nicht in diesem Maße vorhanden sind (z.B. Protein), Auswirkungen auf die Qualität der Fasern haben. Dabei ist der Grad des Aufschlusses bzw. der verbleibende Gehalt an Lignin, sowie die zu erreichende Länge der frei gelegten Fasern zu untersuchen. Um darüber hinaus beurteilen zu können, inwieweit ein solches Fasermaterial auch für den Einsatz in Papier und Kartonagen geeignet ist, ist insbesondere das Verhalten der Fasern, auch in Verbindung mit herkömmlichen Zellstoffen, während einer Blattbildung zu untersuchen.

Die Zusammensetzung der Aufschlussflüssigkeiten sowie die Konzentrationen der jeweiligen Bestandteile sind dabei entscheidende Parameter, die es zu beurteilen und zu optimieren gilt.

2 Stand des Wissens und der Technik

Im zweiten Kapitel der Arbeit wird der aktuelle Stand des Wissens und der Technik zu den Themen Biertreber, Lignocellulosen, Entwässerungsverfahren und den Grundlagen der Biogasfermentation wiedergegeben. Darüber hinaus wird der Wissensstand zu Grundlagen der Festbrennstoffverbrennung sowie von Lösungen lignocelluloser Strukturen aufgezeigt.

2.1 Charakterisierung von Biertrebern

Chemische Zusammensetzung von Biertrebern

Biertreber sind die im Brauprozess anfallenden Rückstände aus der Würzebereitung. Das vermälzte Getreide wird geschrotet und durch physikalische und enzymatische Vorgänge ausgelaugt. Der Großteil der löslichen Substanzen wird entfernt, und übrig bleiben hauptsächlich die Spelzen als unlösliche Gerüst- und Stützstoffe (Narziß, et al., 2009).

Je Hektoliter Bier fallen zirka 21–22 kg frischer Biertreber an. Diese Biertreber haben einen Wasseranteil von zirka 70–80 %. Bei der Herstellung von einem Hektoliter Bier ergibt sich also ein Trockenanteil von 5,25–5,50 kg Biertreber. Bei einem jährlichen Bierausstoß in Deutschland von 95.623.000 Hektoliter (Stand 2015) fallen demnach zirka 2 Mio. Tonnen Biertreber (nass) pro Jahr an (Deutscher Brauer Bund e.V., 2013). Biertreber setzen sich im Wesentlichen aus fünf Stoffgruppen mit folgenden prozentualen Anteilen zusammen:

- | | |
|----------------------------------|--------|
| • Protein | 28,0 % |
| • Fett | 8,2 % |
| • Stickstoff-freie Extraktstoffe | 41,0 % |
| • Cellulose | 17,5 % |
| • Mineralstoffe | 5,3 % |

Bei ausländischen Brauereien können diese Anteile der Stoffgruppen durch den Einsatz von Rohfrucht stark von den oben genannten Werten abweichen. Die angegebenen Substanzanteile unterscheiden sich bei Gersten- und Weizentreber kaum, lediglich der Anteil an Cellulose und Lignin ist in den Gerstentrebern höher als in den Weizentrebern. Mit dem Anteil an Hemicellulosen verhält es sich genau umgekehrt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass Weizen keine Spelzen besitzt, die für den größten Teil der Cellulose in den Biertrebern verantwortlich sind (Kunze, 2011).

Tabelle 2-1 „Vergleich der Inhaltsstoffe von Gersten- und Weizentreber“ (Kretschmer, 1997)

Inhaltsstoffe	Gerstentreber [%] TS	Weizentreber [%] TS
Protein	20–22	20–22
Fett	16–18	15–18
Stärke	0,8–1	0,6–1
Hemicellulosen	25–30	35–40
Cellulose	18–20	14–16
Lignin	8–10	4–7
Asche	3–4	3–4

Um die Biertreber aus der Maische heraus zu filtrieren, gibt es zwei gängige Verfahren, die angewendet werden, den Läuterbottich und den Maischefilter. Das Läuterbottichschrot und das Maischefilterschrot unterscheiden sich erheblich in dem Anteil der einzelnen Inhaltsstoffe, was auf einen unterschiedlichen Mahlgrad des Malzes bei den beiden Verfahren zurück zu führen ist.

Tabelle 2-2 zeigt die Unterschiede der beiden Schrotarten im Pfungstädter Plansichter.

Tabelle 2-2 „Partikelgrößen Biertreber“ (Narziß, et al., 2004)

	Maschenweite [mm]	Drahtstärke [mm]	Läuterbottichschrot [Mass.-% TS]	Maischefilterschrot [Mass.-% TS]
Spelzen	1,270	0,31	18	0,6
Grobgrieße	1,010	0,26	8	0,9
Feingrieß I	0,547	0,15	35	7,0
Feingrieß II	0,253	0,07	21	14,3
Feingrieß III	0,152	0,04	7	12,0
Boden			11	65,2

Tabelle 2-3 „Elementaranalyse von Biertrebern“ (Scharf, 1993)

Element	[Mass.-% TS]
Kohlenstoff	49,15
Sauerstoff	37,48
Schwefel	0,31
Stickstoff	3,2
Wasserstoff	6,86
Sonstige	3
Asche	[Mass.-% TS]
CaO	11,9
K ₂ O	3
MgO	11,5
Na ₂ O	0,5
P ₂ O ₅	40,5
SiO ₂	25,3
Sonstige	7,3
Spurenelemente	[mg/kg TS]
Blei	0,35
Cadmium	0,07
Chlorid	212
Eisen	190,9
Fluor	2
Kobalt	0,18
Kupfer	14
Mangan	50
Zink	85

Stand der Biertreber-Verwertung

Die Verwertung der Biertreber erfolgt heute noch überwiegend in der Landwirtschaft als Viehfutter. Dabei werden die Biertreber sowohl frisch als auch im silierten Zustand verwendet. Über 80 % der anfallenden Biertreber werden als Futtermittel für Milchvieh eingesetzt. Aber auch für Mastrinder können die Biertreber verwendet werden. Die Verfütterung von Biertrebern hat nachweislich keine physiologischen Nachteile für die Tiere. Biertreber werden hauptsächlich frisch verfüttert. Biertreber-Silagen sind zwar möglich, werden aber nur selten durchgeführt, da der Arbeitsaufwand relativ hoch ist, es zu Fehlgärungen während der Silage kommen kann und die Silage nur während der ersten 6–7 Wochen eine ausreichende Qualität aufweist (Beckhoff, 1986) (Mayer, 1998).

Biertreber sind auch für die menschliche Ernährung geeignet. Sie werden als Ballaststoff bei Backwaren mit verarbeitet. Da Biertreber aber gegenüber anderen Ballaststoffen keine Vorteile aufweisen und es viele andere billige Ballaststoffe gibt, ist dieser Verwertungsweg nur von untergeordneter Bedeutung (Ruß, 1995).

Biertreber können auch energetisch verwertet werden. Der Heizwert von trockenen Biertrebern liegt bei zirka 20 MJ/kg TS. Der hohe Wassergehalt erfordert aber eine Entwässerung und Vortrocknung und eine Entsorgung des dabei anfallenden Presswassers. Aufgrund der hohen Stickstoff- und Schwefelgehalte im Biertreber-Protein kommt es bei der Verbrennung zusätzlich zu erheblichen NO_x- und SO₂-Emissionen im Rauchgas. Um die Grenzwerte der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) einzuhalten, sind daher bei der Verbrennung aufwändige Entstickungs- und Entschwefelungsmaßnahmen nötig (Scharf, 1993).

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwertung der Biertreber zur Biogaserzeugung. Die Gasausbeute liegt etwa bei 0,5 Nm³/kg TS. Dabei fällt stark Ammonium-belastetes Abwasser an, welches in der Landwirtschaft entsorgt werden kann. Es hat sich allerdings gezeigt, dass bei der biologischen Verwertung von heterogenen Substraten wie Biertreber ein vollständiger Abbau nicht möglich ist. Auch ist es sehr schwierig, die biologische Verwertung der Lignocellulose-Fractionen wirtschaftlich zu gestalten. Daher gibt es bislang noch keine großtechnische Umsetzung dieses Verwertungsweges (Behmel, 1993) (Meyer-Pittroff, 1988).

2.2 Cellulose, Hemicellulosen, Lignin und Lignocellulose

Cellulose

Cellulose setzt sich aus Anhydroglucopyranose-Einheiten zusammen. Diese bilden eine lineare Kette. Die Verbindungen der Einheiten untereinander sind β -(1 \rightarrow 4)-glykosidisch. Durch die β -Stellung der OH-Gruppe an C-1 sind die Glucopyranosen gegeneinander um 180° verdreht. Dadurch ist Cellobiose die kleinste sich wiederholende Einheit, mit einer Länge von 1,03 nm. Der Polymerisationsgrad natürlich vorkommender Cellulose beträgt zwischen 1000 und 15.000 (Müller, 2004).

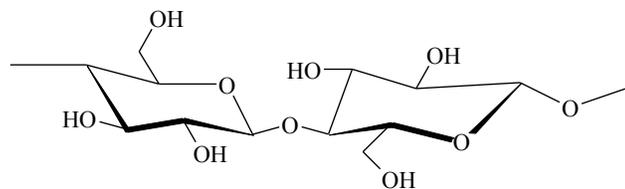


Abbildung 2-1 „Cellulose-Molekül / Cellobiose-Einheit“ (Kettunen, 2006)

Durch die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken entsteht eine Steifheit in der Cellulose-Kette. Diese Brücken können zwischen $O_3(H)$ und O_5 sowie zwischen $O_2(H)$ und O_6 angeordnet liegen. Zwischen $O_6(H)$ und O_3 bilden sich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind für die supramolekulare Struktur der Cellulose verantwortlich. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich eine schwere Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen. Dies zeigt sich in der Unlöslichkeit der Cellulose in Wasser und in den meisten Lösungsmitteln sowie in einer relativ geringen Reaktivität. Eine höhere Reaktivität der Cellulose erreicht man durch eine so genannte Aktivierung des Cellulose-Materials. Ein solcher Schritt erhöht die Substitutionsgrade, die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ausbeute an Faserstoff (Dominiak, 2010).

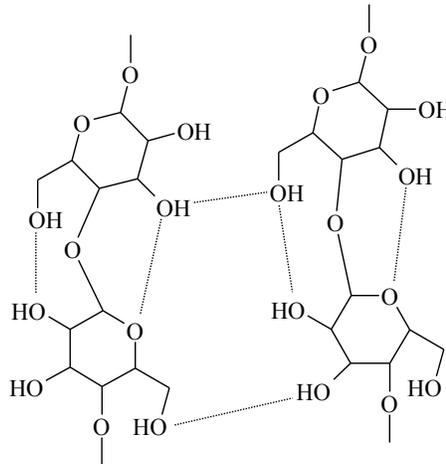


Abbildung 2-2 „Wasserstoffbrücken in Cellulose“ (Kettunen, 2006)

Cellulose-Moleküle lagern sich zu so genannten Elementarfibrillen zusammen. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen entstehen in der Cellulose kristalline Strukturen. Aus dem Zusammenschluss der Elementarfibrillen ergeben sich Mikrofibrillen, diese wiederum setzen sich zu Fibrillen zusammen. Die Fibrillen ihrerseits fügen sich letztendlich zu Fasern aneinander (Sipahi Saglam, 2003).

Hemicellulosen

Hemicellulosen gehören wie die Cellulose zu den Kohlenhydraten. Sie unterscheiden sich von ihr durch die monomeren Zuckerbausteine, die Kettenlänge und den Aufbau der Polymerkette. Die Polymere der Hemicellulosen werden aus verschiedenen Monosacchariden aufgebaut (unter anderem Pentosen, Hexosen, Hexuronsäuren, Uronsäuren und Deoxy-Hexosen). Die Polymerketten der Hemicellulosen sind verzweigt und sorgen somit für die Vernetzung mit der Cellulose und verleihen zusätzliche Stabilität in der Zellwand. Durch saure Hydrolyse lassen sich die Hemicellulosen leicht in ihre monomeren Bausteine zersetzen. Sie besitzen einen Polymerisationsgrad von maximal 200 und sind fast vollständig amorph (Gong, 2003).

Lignin

Nach der Cellulose ist Lignin das häufigste und wichtigste der natürlichen organischen Polymere. Es ist ein uneinheitlicher und hochmolekularer Naturstoff. In der Pflanze dient es als duroplastische Kittsubstanz zwischen den Zellen. Durch diese Funktion verleiht es der Pflanze Stabilität und mechanische Festigkeit. Die Grundbausteine des Lignins sind p-Cumaralkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Das Lignin unterscheidet sich von anderen Naturstoffen wie Proteinen und Polysacchariden darin, dass es mesomere

Grenzstrukturen annehmen kann. Ein einheitliches Strukturschema des Lignins ist daher nur mit einer mittleren Verteilung möglicher Bindungsarten wiederzugeben. Lignin stabilisiert die Zellwand gegen Druck, und durch seine aromatische Grundstruktur wird der Faserverbund zusätzlich gegen das Eindringen von Wasser geschützt. Unter dem Einfluss von Sauerstoff verfärbt sich Lignin sehr schnell und nimmt ein intensives Braun an. Deshalb vergilbt Papier umso stärker, je höher der Lignin-Anteil ist. Außerdem behindert es durch seine wasserabweisende und wasserunlösliche Struktur die Quellung der Fasern. Da Lignin keine Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen kann, tragen die Lignin-Bausteine nicht zur Papierfestigkeit bei (Schacht, 2001).

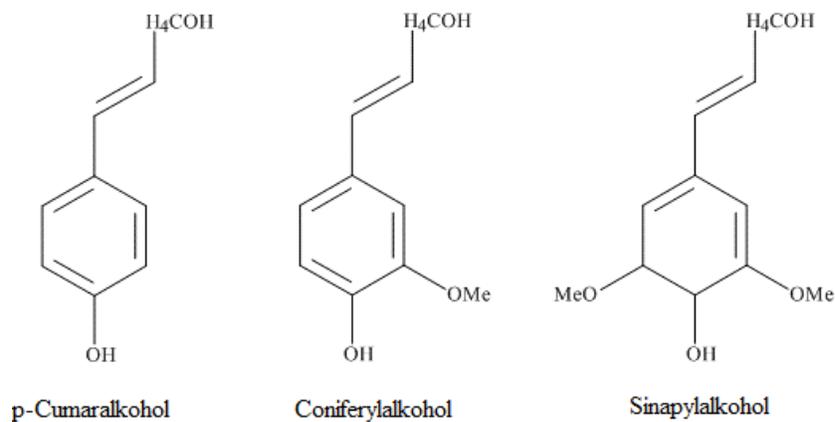


Abbildung 2-3 „Grundbausteine von Lignin“ (Kettunen, 2006)

Bei der Synthese von Lignin wird - auf enzymatischem Weg - ein Wasserstoffradikal von einem der Grundbausteine abstrahiert. Dadurch entsteht ein Phenoxyradikal, das über mesomere Grenzstrukturen polymerisieren kann. Die meist gebildete Verbindungsart ist mit einem Anteil von zirka 50 % die Alkyl- β -O-4-Aryl-Ether-Bindung. Lignin unterscheidet sich dadurch von anderen Naturstoffen wie Proteinen und Polysacchariden, bei denen die Art der Verknüpfung eindeutig feststeht. Ein gezeichnetes Aufbauschema des Lignins stellt also nur einen theoretischen Zustand dar, wobei man die mittlere Verteilung der verschiedenen Bindungsarten zugrunde legt (Schacht, 2001).

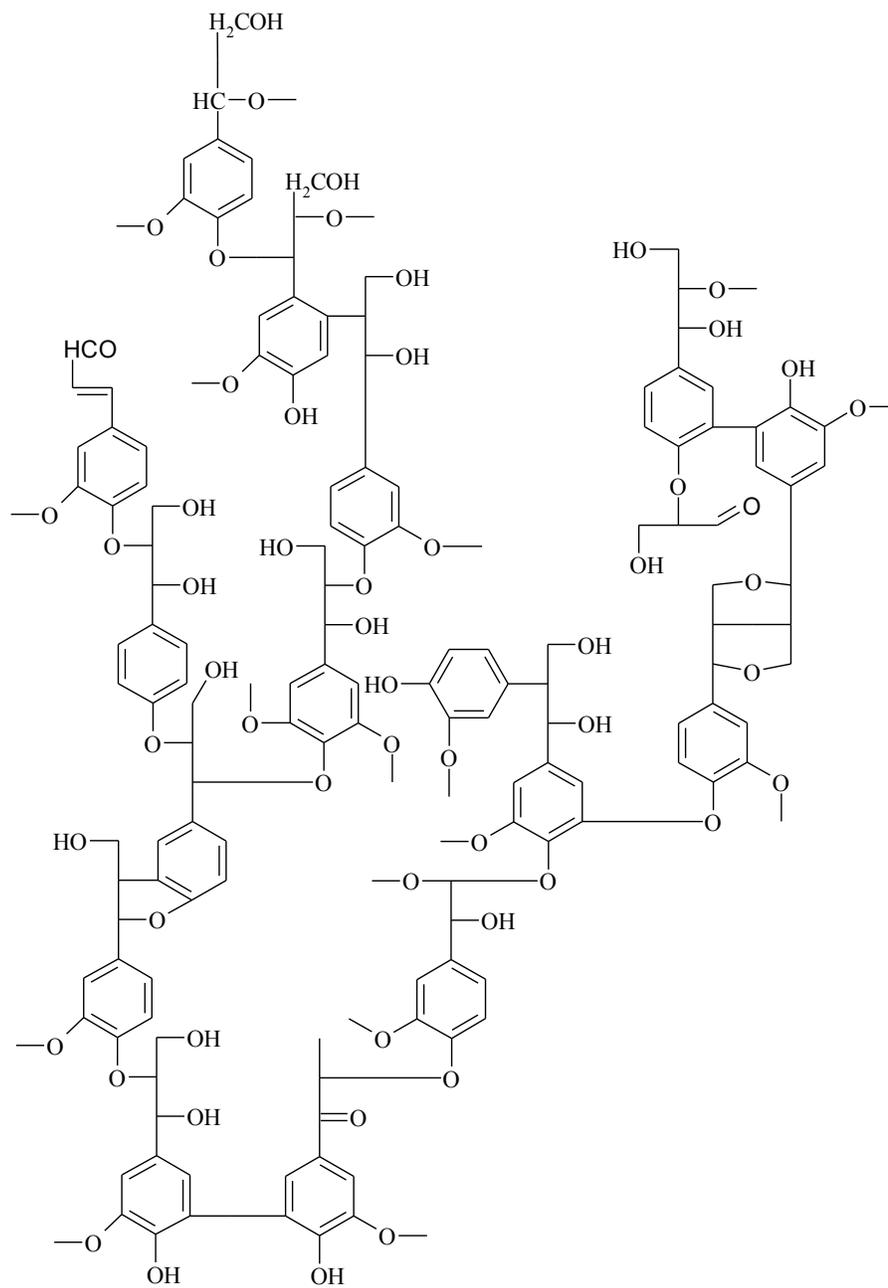


Abbildung 2-4 „Mögliches Strukturschema von Lignin“ (Kettunen, 2006)

Lignocellulose

Ähnlich wie andere Einjahrespflanzen und auch Holz enthalten die Gerste und der Weizen als ursprüngliches Ausgangsmaterial der Biertreber schwer zugängliche Cellulose. Diese ist eingebettet in einem Komplex aus Cellulose, Hemicellulosen und Lignin mit einem typischen Verhältnis von 50 : 28 : 22. Die so genannte Lignocellulose ist Bestandteil der Gerüstsubstanz, welche der Pflanze ihre Stabilität gibt, und ist deshalb nur schwer aufzuschließen. Die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Lignocellulose variieren sowohl zwischen verschiedenen Pflanzen als auch von Zelltyp zu Zelltyp innerhalb einer Pflanze. Die Strukturen der Einzelkomponenten sind bekannt. Der Aufbau bzw. das Zusammenwirken dieser drei Polymere ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Die gängigste Beschreibung des Aufbaus folgt dem Modell nach *Fengel*. Demnach sind die Elementarfibrillen der Cellulose durch Hemicellulosen zu Mikrofibrillen zusammen gehalten. Diese Mikrofibrillen sind in Lignin und Hemicellulosen eingebettet. Die Hemicellulosen in der Lignin-Matrix sind miteinander durch kovalente Bindungen verknüpft. Die Hemicellulosen wiederum sind mit Wasserstoffbrückenbindungen mit der Cellulose verbunden. Lignin und Cellulose bilden ein sich gegenseitig durchdringendes System mit hohem Polymerisationsgrad, das allerdings keine direkten Verbindungen aufweist (Kretschmer, 1997). Cellulose hat im Mittel einen kristallinen Anteil von 70 %. Man geht davon aus, dass aufgrund dieses strukturellen Aufbaus die Cellulosen eine große Resistenz gegen chemische Lösungsmittel haben (Segal, et al., 1959). Der amorphe Bereich der Cellulose ist für Lösungsmittel, aber auch für Cellulasen, dabei leichter zugänglich. Ein höherer kristalliner Anteil führt demnach zu einer gesteigerten Resistenz der Cellulose gegenüber einer Hydrolyse. Mit reinem Wasser können die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Ketten der Cellulose nicht gelöst werden. Lediglich stark saure bzw. stark alkalische Lösungsmittel oder konzentrierte Salzlösungen können Cellulose zum Quellen bringen bzw. lösen. Hemicellulosen bestehen aus verzweigten Polysacchariden, überwiegend aus Pentosen und Hexosen mit helikalen Raumstrukturen. Diese haben im Vergleich zur Cellulose eine amorphe Struktur und damit eine deutlich geringere Resistenz gegenüber chemischen Lösungsmitteln. Lignin besteht aus Phenylpropanen, welche zu einem dreidimensionalen Gitter vernetzt die Zellwand von Pflanzen durchdringen. Die Einlagerung von Lignin in die interfibrillaren Räume der Zellwand (Verholzung) erhöht dabei die mechanische Festigkeit. Die Kombination von kristalliner Cellulose mit Lignin ist dabei eine der beständigsten Verbindungen in der Natur. Durch die Behandlung in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln kann Lignin dabei bei Temperaturen über 100°C gelöst werden (Fengel, et al., 2003).

2.3 Verfahren zur Entwässerung

Bei Entwässerungsverfahren unterscheidet man prinzipiell zwischen thermischen und mechanischen Varianten, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

2.3.1 Thermische Verfahren

Bei den thermischen Verfahren erfolgt die Reduzierung des Wassergehaltes grundsätzlich über Verdunstung oder Verdampfung unter einem entsprechend aufwändigen Einsatz von thermischer Energie. Während bei einer Verdunstung die entwichene Feuchtigkeit aus zwei Gasen besteht, meistens Luft und Wasserdampf, entweicht bei der Verdampfung ausschließlich Wasserdampf. Zur Entwässerung stehen drei Varianten zur Verfügung:

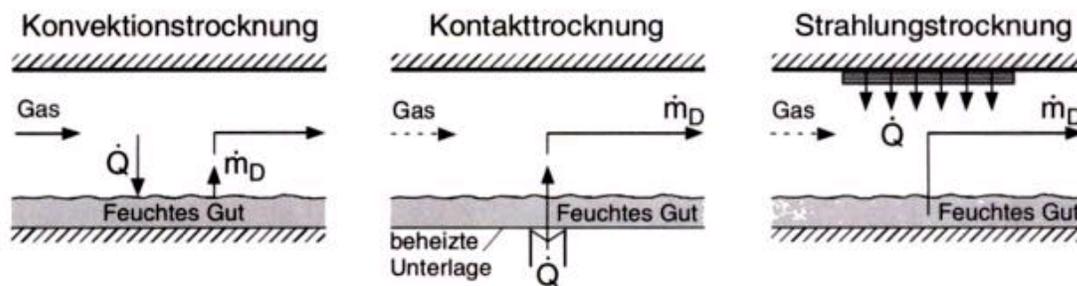


Abbildung 2-5 „Allgemeine Trocknungsvarianten“ (Kraume, 2004)

Der übertragene Wärmestrom dient zur Erwärmung des zu feuchten Materials bis zur Verdunstung bzw. Verdampfung, welche über Konvektions-, Kontakt- oder Strahlungstrocknung erfolgen kann (Kraume, 2004). Anhand dieser Methoden können nasse Substrate bis zum Erreichen des gewünschten Feuchtegehaltes getrocknet werden. Allerdings sind thermische Verfahren sehr energieintensiv und für die Nutzung von Biotreber als Brennstoff auch nicht zielführend, da der energetische Aufwand den Nutzen übersteigen würde.

Der Heizwert von Biotreber im wasserfreien Zustand beträgt etwa 20 MJ/kg TS, bei einem Wassergehalt von 80 % im Frischtreber ergibt sich aber nur noch ein Heizwert von 2 MJ/kg. Die theoretische Selbstbrennbarkeit von Biotreber beginnt aber erst ab zirka 55 % Wassergehalt. Um Biotreber mittels thermischer Trocknung auf einen Wassergehalt von 50 % zu bringen, müssten 60 % der Gesamtmasse verdampft werden. Legt man die Verdampfungsenthalpie von Wasser mit 2,45 MJ/kg zugrunde, so liegt der theoretische Energiebedarf zur Trocknung von einem Kilogramm Biotreber bei zirka 1,47 MJ.

Berücksichtigt man noch die Verluste durch Abgaswärme und Aufheizung der Biertreber, liegt der Energiebedarf in einem Bereich von 2 MJ/kg.

Ein thermisches Trocknungsverfahren ist somit energetisch nicht sinnvoll (Kepplinger, 2008). Thermische Verfahren sind auch laut Literatur deutlich energieaufwändiger als mechanische Verfahren, weshalb nasse Substrate auch bevorzugt mechanisch entwässert werden sollten (Kraume, 2004).

2.3.2 Mechanische Entwässerung

Bei kontinuierlichen Verfahren zur mechanischen Entwässerung nasser Einsatzstoffe können prinzipiell Dekanter, Band- oder Schneckenpressen genutzt werden. Die Fest-Flüssig-Trennung vollzieht sich dabei unter Einwirkung von Kräften und erfolgt mittels Sedimentation, Filtration oder Auspressen (Surmann, 1991). Die mechanische Entwässerung von Biertreber wurde großtechnisch bisher nur in einer Bandpresse umgesetzt, die hier kurz beschrieben wird.

Bandpresse

Die Siebbandpresse arbeitet kontinuierlich sowohl nach dem Auspressungs- als auch nach dem Filtrationsprinzip. Sie besteht aus zwei parallel zueinander laufenden Bändern, die kontinuierlich über ein Rollensystem geführt werden. Über eine Zuführungseinrichtung erfolgt die Zugabe der Biertreber auf das im Einzug liegende untere Band. Anschließend werden die Biertreber in der Keilzone horizontal durch das zweite Band umschlossen. Das austretende Wasser kann seitlich abfließen. Die parallel laufenden Bänder umschließen im Weiteren ein Walzensystem mit unterschiedlichen Durchmessern. Dabei wirken wechselnde Druck- und Scherkräfte auf das Substrat. Durch die Druckdifferenz gegenüber der Atmosphäre findet eine Entwässerung statt. Bei Versuchen in der Gösser Brauerei wurde die Bandpresse mit Siebbändern versehen. Dies hat den Vorteil, dass Wasser nicht nur seitlich, sondern auch durch das Band selbst entweichen kann (Siebbandpresse).

Laut Literaturangaben konnte der geforderte Wassergehalt von 58 % mit der Bandpresse allerdings nicht dauerhaft eingehalten werden, daher wurde im aktuellen Projekt eine Schneckenpresse zur mechanischen Entwässerung eingesetzt (Zanker, et al., 2007).

Schneckenpresse

Schneckenpressen werden grundsätzlich in zwei Bauformen, die Sieb- und die Vollmantelschneckenpressen, unterteilt, kontinuierlich betrieben und ein- oder zweiwellig ausgeführt. Die Vollmantelschneckenpresse ist von einem geschlossenen Gehäuse, dem

Pressraum, umgeben. Einzig der Einfüll- bzw. Entwässerungstutzen im vorderen Bereich und die Austrittsöffnung am Ende der Maschine gewährleisten einen kontinuierlichen Betrieb. Die Entwässerung erfolgt durch Komprimierung des Pressgutes mittels einer rotierenden Pressschnecke, die das Pressgut gegen einen engen Ringspalt am Austrittsende fördert. Die daraus resultierende Druckerhöhung auf das nasse Material führt zur Fest-Flüssig-Trennung.

Im Gegensatz dazu besitzen Siebschneckenpressen eine für Flüssigkeiten durchlässige Pressraummantelfläche, man unterscheidet zwischen Filter-, Lochsieb- und Seiher-schneckenpressen. Die Bezeichnungen der einzelnen Bauarten beziehen sich dabei auf die Bauweise der Mantelflächen. Diese können demnach verschieden perforiert oder mit Seiherstäben belegt sein.

Ein Vorteil von Schneckenpressen gegenüber anderen Anlagen zur Fest-Flüssig-Trennung besteht auch darin, dass hier Reibungsvorgänge, kombiniert mit Entwässerungsvorgängen, ablaufen. Vergleiche mit Schnecken- und Kolbenpressen haben gezeigt, dass bei Schneckenpressen höhere Entwässerungsraten erzielt werden und das entstehende Presswasser deutlich mehr biologische Substanz (gemessen als CSB) enthält. Da das entstehende Presswasser anschließend zu Biogas verstoffwechselt werden soll, sind hohe CSB-Gehalte hinsichtlich des erzielbaren Biogasertrags vorteilhaft.

Darüber wird auch ein höherer Anteil der biologisch abbaubaren proteinhaltigen Substanzen ins Presswasser transferiert und gleichzeitig im Pressrückstand reduziert. Dies wirkt sich positiv auf das Emissionsverhalten bei der thermischen Verwertung des Pressrückstandes aus, da die Proteinfraktion zur Bildung von NO_x - und SO_2 -Emissionen beiträgt.

2.3.3 Aufbau von Seiher-schneckenpressen

Schneckenmaschinen werden seit mehreren Jahrhunderten in der Verfahrenstechnik sehr vielseitig für unterschiedliche Zwecke verwendet. Man unterscheidet dabei Einsatzgebiete für z.B. Stoffvereinigungs-, Stoffumwandlungs- oder Stofftrennungsverfahren (Herrmann, 1972) (White, et al., 2013).

Die für das Projekt interessanteren Anwendungen von Schneckenmaschinen sind allesamt Verfahren zur Auftrennung verschiedenster Stoffe, sei es für Trocknungs-, Verdampfungs- oder Abpressverfahren, der Einsatzbereich ist sehr vielseitig. Für Abpresszwecke werden Schneckenmaschinen schon seit sehr langer Zeit in der ölverarbeitenden Industrie eingesetzt.

Es lassen sich zwei wichtige Bauarten, die Vollmantel- und die Siebschneckenpresse, unterscheiden. Diese werden in der Regel kontinuierlich und in ein- oder zweiwelliger Ausführung betrieben (TUM, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie, 2011). Bei der

Vollmantelschneckenpresse liegt ein geschlossener Pressraum vor, welcher lediglich eine Einlauföffnung sowie je eine Auslauföffnung für Komprimat und Expulsat besitzt. Dagegen besitzt die Sieb- bzw. Seiher-schneckenpresse (im speziellen Fall) einen Pressraum, der aus einer Vielzahl von Seiherstäben in mehreren Seiherkammern zusammengesetzt ist. Diese ermöglichen durch unterschiedliche Anordnung der Seiherstab-Abstände verschiedene Schlitzweitenkonfigurationen. Dadurch wird es dem Expulsat ermöglicht, über die gesamte Länge der Presse abzufließen, das Komprimat verbleibt bis zum Ende des Pressraumes in der Schnecke und wird am Kanalende aus der Schnecke ausgetragen.

Gemeinsam ist den beiden Bauarten jedoch das Prinzip der Fest-Flüssig-Trennung durch Aufbau eines Druckgradienten über die Länge der Presskammer. Der Aufbau des Pressdruckes erfolgt über einen endseitig, im Durchgang variabel einstellbaren Ringspalt als Austrittsöffnung und über die Verdrehungswirkung der Schneckenwelle (Schein, 2002).

Beim Aufbau von Seiher-schneckenpressen gibt es einige charakteristische Merkmale, die das Pressergebnis maßgeblich beeinflussen können. Grundsätzlich besteht eine solche Presse aus einem Grundgestell, auf dem eine Presskammer aus mehreren Seiherfeldern montiert ist. Diese Seiherfelder sind aus einzelnen Seiherstäben zusammengesetzt und durch kleine Distanzbleche voneinander getrennt. Dadurch ergeben sich, je nach Stärke der Distanzbleche (zirka 0,05–1,0 mm), unterschiedliche Schlitzweiten der Seiherkammern, was zu einem mehr oder weniger starken Expulsat-Abfluss führt. Im Inneren der zylinderförmigen Presskammer befindet sich eine Schneckenwelle, die in unterschiedlichen Bauweisen ausgeführt sein kann. Diese Welle ist über eine Übersetzung und ein Getriebe mit einem elektrischen Motor verbunden, der die Welle zum Drehen bringt. Am gleichen Ende befindet sich der obere Zulauf, um den biogenen Feststoff der Presskammer zuzuführen. Der Feststoff wird bei Betrieb über den axialen Vorschub des Schneckenstegs zum anderen Ende der Presskammer gefördert, wo er durch einen engen Ringspalt wieder ausgetragen wird. Beim Durchlauf durch die Presskammer wird der Feststoff in verschiedenen Kompressions- und Relaxations-Abschnitten verdichtet und entwässert. Das Expulsat fließt durch die Seiher-schlitz aus der Presskammer und wird in einem darunter liegenden Sammelgefäß aufgefangen. Im Folgenden wird auf die wichtigsten Elemente der Schneckenpresse näher eingegangen (Schein, 2002) (Funk, 2014).

2.3.3.1 Presskammer

Die Presskammer als so genannter zylindrischer Seihermantel kann in verschiedenen Varianten mit einer unterschiedlichen Anordnung der Seiherstäbe ausgeführt werden (Schein, 2002).

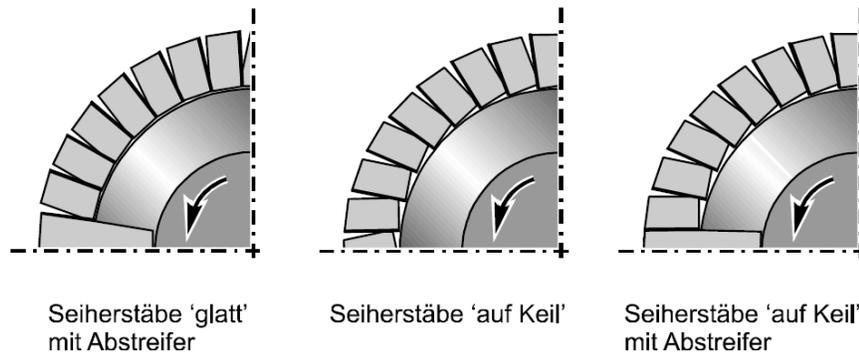


Abbildung 2-6 „Anordnungsmöglichkeiten von Seiherstäben“ (Schein, 2002)

Wie Abbildung 2-6 zeigt, können die Seiherstäbe glatt mit Abstreifer oder auf Keil, jeweils mit oder ohne Abstreifer, angeordnet sein. Eine Anordnung der Seiherstäbe auf Keil bewirkt einen zusätzlichen Reibungswiderstand auf den Feststoff, welcher ein Verdrehen des Feststoffs zur Folge hat und somit die Kompressionswirkung erhöht. Bei der glatten Anordnung besteht die Gefahr, dass ein radialer Schlupf an der Presskammerinnenwand entsteht und somit die axiale Kompression nicht ausreichend erfolgt (Schlegel, 1982). Im Fall einer „auf Keil“-Stellung übersteigt die Tangentialreibungskraft zwischen Seiher und Feststoff die Reibung zwischen Feststoff und Schnecke, wodurch es nicht nur zu einer gleitenden Rotationsbewegung kommt, sondern auch zu einer Verdrehung bzw. helixförmigen Bewegung durch die Seiherpresse. Nur eine ausreichend hohe Rückstellkraft des Feststoffs bewirkt die nötige Tangentialreibungskraft (Schneider, et al., 1997). Unter der Rückstellkraft eines Stoffes kann man sich schematisch die Auseinanderbewegung eines Stoffes vorstellen, welcher zuvor komprimiert wurde.

Ist ein Abstreifer vorhanden, erfordert dies eine Unterbrechung der Wellenflanke. Abstreifer setzen dem Feststoff einen gewissen Widerstand entgegen und können übermäßige Gleitbewegungen des Feststoffs in der Presskammer verhindern.

Zudem ist es möglich, die Presskammer mit so genannten Drosselringen auszuführen. Ein Drosselring verringert an der Stelle seiner Positionierung in der Presskammer den Durchgangsquerschnitt (wie es auch bei den Kompressionsringen am Pressenauslauf der Fall ist). Dadurch wird eine Veränderung des Druckverlaufs in der Presse erreicht.

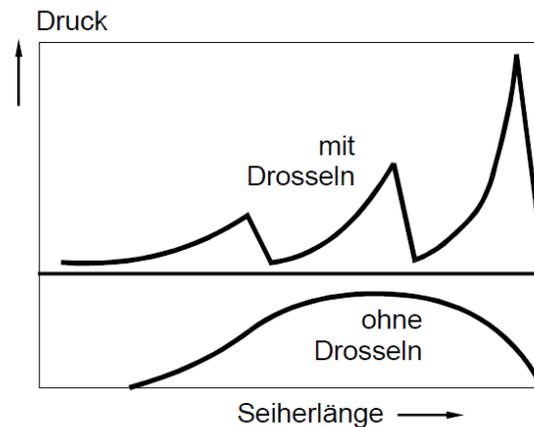


Abbildung 2-7 „Druckverlauf in Schneckenpressen“ (Schein, 2002)

In Abbildung 2-7 ist zu erkennen, dass der Druckverlauf ohne Drosseln nach einem Anstieg zum Ende des Seihers hin wieder deutlich abnimmt (Leusden, 1965) (Schein, 2002). Werden allerdings Drosselringe in der Presse installiert, so kommt es vor jedem Ring zu einem exponentiellen Anstieg des Druckes, welcher dann über den Verlauf des Ringes sowie hinter dem Ring wieder abgebaut wird. Somit ergibt sich beim Einbau mehrerer dieser Drosselringe ein sägezahnähnliches Druckprofil. In der Literatur werden als Vorteile der Drosselringe unter anderem bessere Eingriffsmöglichkeiten auf Änderungen der Arbeitsweise von Schneckenpressen genannt. Im Vergleich zu komplizierten Umbauarbeiten an der Schneckenwelle stellen die Ringe einen weitaus geringeren Variationsaufwand dar (Homann, et al., 1978).

2.3.3.2 Geometrie von Schneckenwellen

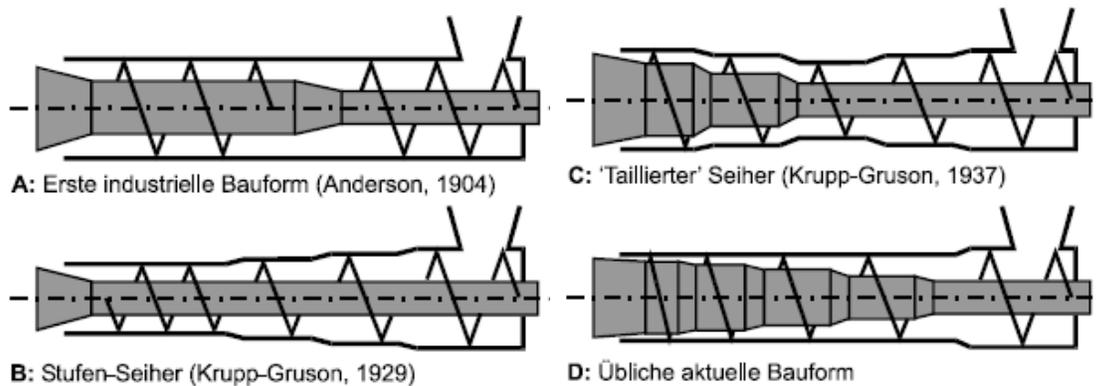


Abbildung 2-8 „Gestaltungsvarianten von Schneckenwellen“ (Schein, 2002)

Abbildung 2-8 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gestaltungsvarianten von Schneckenwellen. Lag der Fokus zunächst auf einer reinen Variation von Schneckenwelle (A) oder Schneckengehäuse (B), so kam im Laufe der Jahre eher das Bestreben auf, beide Optionen miteinander zu kombinieren (C, D).

Die konischen Bereiche der Schneckenwelle, in denen eine Zunahme des Kerndurchmessers erfolgt, nennt man Kompressionsbereiche. Bereiche mit konstanten Kerndurchmessern werden als Relaxationszonen bezeichnet. Es ist möglich, beide Bereiche mit einer Stegführung zu gestalten, allerdings hat sich heraus gestellt, dass in den Kompressionsbereichen ein Steg nicht zwingend benötigt wird (Schein, 2002). In den Relaxationsbereichen sorgt der Schneckensteg allerdings für den axialen Vorschub des Feststoffs. Die Kombination beider Bereiche sorgt für die nötige Kompressions- und Vorschubwirkung innerhalb der Schneckenpresse.

Die Schneckenwelle kann unterschiedlich gestaltet werden (siehe Abbildung 2-8), nach Schein (Schein, 2002) ist es allerdings sinnvoll, diese mit mehreren Kompressionsabschnitten zu versehen, da dadurch eine sanftere, aber effektivere Kompression stattfindet.

2.3.3.3 Gestaltung des Komprimatauslaufes und der Kompressionsringe

Am Auslauf der Schneckenpresse befindet sich ein kleiner Ringspalt, der die Kompressionswirkung auf den Feststoff in der Presskammer beeinflusst. Ein finaler Kompressionsbereich der Schneckenwelle fördert den Feststoff zum Ringspalt. Dieser kann durch verschiedene Anbauten, so genannte Kompressionsringe, vergrößert oder verkleinert werden. Entsprechend steigt oder sinkt die effektive Kompressionswirkung der Presse.

Darüber hinaus muss beachtet werden, dass Kompressionsringe eine maßgebliche Verringerung des Durchsatzes der Presse bewirken.

Nach *Ward* (Ward, 1976) wird der Einfluss dieses Kompressionsringes aber oft überbewertet. Da diese Aussage allerdings auf das Pressen von Ölsaaten bezogen ist, muss sie, aufgrund der unterschiedlichen Rahmenbedingungen (z.B. durch ein erhöhtes Druckniveau beim Pressen von Ölsaaten), nicht zwangsweise für den Entwässerungsvorgang von Biertrebern gelten.

2.3.3.4 Anwendungen aus anderen Industriezweigen

Der mechanische Entwässerungsvorgang von Biertrebern ist bisher nur wenig wissenschaftlich erforscht. Betrachtet man Forschungsergebnisse aus der mechanischen Verarbeitung von Ölsaaten zur Gewinnung von Ölen für Lebensmittel- oder Brennstoffzwecke, lassen sich viele Gemeinsamkeiten feststellen. Dabei muss allerdings zunächst auf zwei unterschiedliche verfahrenstechnische Vorgehensweisen beim Pressen von Ölsaaten und Biertrebern hingewiesen werden.

Beim Pressen von Ölsaaten werden relativ trockene Materialien (zirka 2–7 % Wassergehalt) verwendet (Schein, 2002) und nach dem Aufbringen eines speziellen Pressdruckes wird die ölhaltige Phase abgetrennt. Dabei wird der Feststoff-Matrix das intrazelluläre Fluid entzogen und nicht zuletzt werden zelluläre Strukturen zum Teil aufgelöst.

Beim Pressen von Biertrebern, einem sehr nassen Material (zirka 70-80 % Wassergehalt) (Deutscher Brauer Bund e.V., 2013), dagegen geht es nicht um den Aufschluss zellulärer Fraktionen, sondern in erster Linie um den Entwässerungsvorgang, also eine Abscheidung der in den Hohlräumen der Feststoff-Matrix eingeschlossenen flüssigen Phase.

Anhand einer Kontrolle des Biertreberzustandes nach dem Pressen ist eine Einschätzung des Krafteintrags bzw. des Energieverbrauchs in den Pressvorgang möglich.

Für die Abtrennung des Biertreberwassers ist definitiv ein geringerer Energieeintrag ausreichend. Außerdem geht aus verschiedenen Arbeiten die These hervor, dass durch eine Zerstörung zellulärer Strukturen ein zusätzlicher Widerstand für den Expulsatabfluss entsteht und es somit für die gleiche Entwässerungsleistung zu einem erhöhten Krafteinsatz kommt. Die Kenntnis dieses Grenzpunktes könnte eine Einschätzung der elastoplastischen Eigenschaften von Biertrebern zulassen (Schneider, et al., 1986).

Bei Trennprozessen wird der Feststoff durch ein Filterhilfsmittel (in diesem Fall der Seiher) zurückgehalten, während die Flüssigkeit passieren kann (Raß, 2001). In diesem Fall liegt eine disperse Verteilung der Flüssigkeit in einem zellulär strukturierten Feststoff vor, wodurch man

den Trennprozess der mechanischen Biertreber-Entwässerung als Trennpresen bezeichnen kann (Willems, et al., 2009).

Ein Trennpresvorgang lässt sich allgemein in drei Schritte einteilen (Schneider, et al., 1986) (Willems, et al., 2009):

1. Kompression ohne Flüssigkeitsabgabe, wobei lediglich die Luft aus den Hohlräumen entweicht
2. Kompression mit Flüssigkeitsabgabe unter plastischer Deformation der Zellwandstrukturen
3. Gleichgewichtszustand des Pressgutes mit dem aufgezwungenen Pressdruck nach Beendigung der partiellen Flüssigkeitsabgabe, wobei es teilweise zu einer Zerstörung von Faserstrukturen kommt

Nach *Raß* (Raß, 2001) ist das Ziel der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung die Fraktionierung von dispersen Systemen durch den Einfluss mechanischer Kräfte. Das Pressergebnis ist abhängig von den Bewegungsverhältnissen des Komprimats im Pressraum. Das rheologische Verhalten des Feststoffs in der Presse spielt dabei auf den Pressvorgang eine wichtige Rolle (Welter, 1985).

Allerdings kann eine Änderung des Wassergehaltes wiederum eine maßgebliche Änderung des Verhaltens von Biertrebern in der Presse bewirken (Meskat, 1962). Eine Erfassung der rheologischen Vorgänge beim Entwässern von Biertrebern stellt sich dadurch als sehr kompliziert heraus (Welter, 1985) (Schlegel, 1982).

In der Arbeit von *Schein* werden grundlegende Charakteristiken von Seiherschneckenpressen für das Pressen von Rapssaaten beschrieben, die sich auch auf andere biogene Feststoffe, wie in diesem Fall Biertreber, übertragen lassen. Es ist die Rede vom Einfluss bestimmender „äußerer“ und „innerer“ Systemgrößen der Schneckenpressen, die eine qualitative und quantitative Einschätzung des Pressvorgangs zulassen. Zu diesen „äußeren“ Größen zählen sowohl die geometrischen Verhältnisse der Presse, als auch die Schneckendrehzahl. Die „inneren“ Größen umfassen die Kraftreaktion und die Bewegung des Komprimats in der Presse (Schein, 2002).

Schein bewertet den kontinuierlichen Trennvorgang biogener Feststoffe als komplexen Vorgang mit zahlreichen Wechselwirkungen des Systems Presse / Komprimat. Die „inneren“ und „äußeren“ Systemgrößen wirken sich dabei unterschiedlich aufeinander aus, allerdings beeinflussen sie auch maßgeblich die Einleitung mechanischer Energie zur Verrichtung der

Pressarbeit sowie das rheologische Komprimatverhalten. Seinen Ergebnissen nach haben folgende Einflussgrößen Auswirkungen auf das Endergebnis des Abpressvorgangs:

- die Geometrie der Schneckenhelix am Beispiel der Stegsteigung oder der Unterbrechung des Schneckenstegs
- die Stufung des Schneckenkerns in unterschiedliche Kompressions- und Relaxionszonen
- die Seiherslab-Konfiguration im Hinblick auf den Reibungseintrag in das Pressgut
- die Länge des Seihers bezüglich der Verweilzeit des Feststoffs in der Presse
- die Schneckendrehzahl

2.3.3.5 Erkenntnisse aus den Voruntersuchungen im Labormaßstab

Im Rahmen der Laborversuche sollte nach der mechanischen Entwässerung ein Trockensubstanzgehalt des Pressrückstandes von mindestens 40 %, sowie ein Durchsatz der Schneckenpresse von mehr als 40 kg/h erreicht werden (Benchmark-Kriterien). Dabei wurde das wichtigere Kriterium mit einer Absenkung des Wassergehaltes auf durchschnittlich 44 % TS eingehalten, der Durchsatz aber im Schnitt nur mit Werten von etwa 28 kg/h realisiert. Der Grund dafür war die leichte Verstopfungsneigung der Seiherschlitze, welche auf die Größe der Laborpresse zurück zu führen war.

Des Weiteren versuchte man durch den Zusatz verschiedener Detergenzien die Benchmark-Kriterien noch weiter zu steigern. Das Augenmerk lag hauptsächlich auf dem Einsatz von Enzympräparaten, die zum Teil eine erhebliche Steigerung des Durchsatzes sowie der Entwässerung bewirkten. Ein großtechnischer Einsatz von Enzymen ist aber hinsichtlich des hohen Kostenfaktors der Enzyme eher kritisch zu betrachten.

Ein weiterer Untersuchungspunkt der mechanischen Entwässerung waren die Verwertungsmöglichkeiten von Maischefilter- und Läuterbottichschrot. Hier wurden mit beiden Verfahren die Benchmark-Kriterien gut eingehalten, allerdings zeigte das Maischefilterschrot hinsichtlich einer nachfolgenden biologischen Verwertung bessere Ergebnisse.

Die biologische Verwertung der Biertreber wurde in diesem Projekt zunächst mit unbehandelten Biertrebern vorgenommen. Die erzielten Werte für den Biogasertrag (500 NI/kg oTS) kamen bereits ziemlich nahe an die Literaturwerte (533 NI/kg oTS) heran (Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 2015). Allerdings ergab sich das bereits erwähnte Problem, dass der faserreiche Biertreber für eine Zersetzung im Rahmen des Fermentationsprozesses zu viel Zeit in Anspruch nahm. Deswegen wurde in weiteren Versuchsreihen die Vergärbarkeit des reinen Biertreber-Expulsats untersucht. Hier wurden

sogar sehr gute Ergebnisse im Hinblick auf den Biogasertrag erzielt, was die Eignung des Presswassers für die Biogasproduktion sehr attraktiv macht. Eine Umsetzung der organischen Bestandteile innerhalb von 5 Tagen um zirka 80 % ist dabei auf den verringerten Faseranteil im Presswasser zurück zu führen.

Bei der thermischen Verfeuerung der Biotreber im Labormaßstab zeigte sich, dass die Biotreber trotz Einhaltung von TS-Gehalten von etwa 45% in einer Wirbelschichtfeuerung als Monobrennstoff nicht geeignet sind. Dafür wäre eine weiterführende thermische Trocknung notwendig gewesen. Daher wurden weitere Feuerungsversuche mit einem Mischbrennstoff aus Holzhackschnitzeln und Biotrebern in einer Muldenfeuerung durchgeführt. Für eine zufriedenstellende Verbrennung erschienen die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse von 50 : 50 bis 40 : 60 (Biotreber : Hackschnitzel) als sehr geeignet.

Ein entscheidender Punkt betraf aus Sicht der TA-Luft auch die Schadstoffbelastung durch den Verbrennungsvorgang. Konnte man emissionsrechtliche Vorgaben bezüglich CO-Emissionen einhalten, gelang dies bei NO_x- sowie Staub-Emissionen leider nur sehr unzureichend. In diesem Bereich gibt es deshalb noch weiteren Forschungsbedarf.

Wichtig ist aber, dass ein geeignetes mechanisches Entwässerungsverfahren sich explizit auf die anschließende Abgasbelastung bei der Verbrennung auswirkt. Hier spielt vor allem eine möglichst hohe Überführung proteinreicher Fraktionen in das Biotreber-Expulsat eine bedeutende Rolle (TUM, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie, 2012).

2.4 Grundlagen der Biogasfermentation

Bei der Biogasfermentation wird durch die Vergärung von Biomasse, Biogas erzeugt. Dieser Prozess wird von verschiedenen Gruppen eng miteinander vergesellschafteter Mikroorganismen durchgeführt. Die einzelnen Abbauschritte sind dabei Hydrolyse (Verflüssigung), Acidogenese (Versäuerung), Acetogenese (Essigsäurebildung) und Methanogenese (Methanbildung).

2.4.1 Hydrolyse und Acidogenese

In der ersten Stufe der Biogasfermentation wirken Exoenzyme. Durch diese werden die Ausgangsstoffe Cellulose, Hemicellulosen, Proteine und Fette durch hydrolytische Spaltung in ihre Monomere zerlegt.

Umsetzung der Kohlenhydrate

Für den Abbau von Cellulose gilt, dass der prozentuale Anteil der kristallinen Strukturen zur Gesamtmasse umgekehrt proportional zum enzymatischen Abbau des Polymers ist. Mit steigendem kristallinen Anteil funktioniert der Abbau also immer schlechter. Der enzymatische Zellulose-Abbau erfolgt durch Cellulasen. Beispiele für Mikroorganismen, die cellulolytische Enzyme produzieren, sind Mykobakterien, Actinomyceten, Streptomyceten, Cellulomonas- und Bacillus-Arten. Pilze sind sehr effektiv, wenn eine starke Lignin-Krustierung vorliegt (Kretschmer, 1997).

Tabelle 2-4 „pH- und Temperaturbereiche von Glucanasen und Xylanasen“ (Hoegger, 2007)

Enzyme	pH-Bereich	Temperaturbereich [°C]
Cellulasen	3,6–9,0	35–80
Exo- β -Glucanase	2,5–6,8	37–70
β -Glucosidase	3,5–8,0	35–85
Endo-1,4- β -D-Xylanase	3,5–7,0	40–80
α -D-Glucoronidase	7,0	37–55
Acetylerase	4,8–9,0	30
1,4- β -D-Xylosidase	3,0–9,0	40–75

Beim Abbau werden die Polysaccharide in einem ersten Schritt zu einfachen Zuckern abgebaut. Diese werden dann über das Pyruvat zu Alkohol und Säuren metabolisiert. Die an der Hydrolysereaktion beteiligten Enzyme werden dabei entweder von den Mikroorganismen in das Gärmedium eingebracht oder haften an deren Zellwänden. Hemicellulosen werden durch ein extracelluläres Xylanasesystem aus Endo- und Exo-Hydrolasen abgebaut. Dieser Angriff der Enzyme wird allerdings durch Esterbindungen mit Lignin erschwert. Durch Inkrustierungen, z.B. mit Lignin oder durch kristalline Strukturen, wird diese hydrolytische Spaltung gehemmt.

Tabelle 2-5 „pH- und Temperaturbereiche von den Enzymen des Stärkeabbaus“ (Hoegger, 2007)

Enzyme	pH-Bereich	Temperaturbereich [°C]
α -Amylase	5,6–5,8	70–75
Pullulanase	5,1	55–60
Glucoamylase	4,5	55–60
Cyclodextrin-Glycosyltransferase	6,0	60

Umsetzung der Fette

Fette werden zu Glycerin und Fettsäuren hydrolysiert. Diese werden z.B. als Bausteine für die Synthese von Zellwänden verwendet oder oxidiert und als Essigsäure abgespalten. Ungesättigte Fettsäuren werden hydrogeniert. Dabei müssen zunächst die Esterbindungen über extrazelluläre Enzyme (Lipasen) gespalten werden. Erst danach kann der Transport der Spaltprodukte in die Zelle erfolgen. Die wirkenden Lipasen sind dabei nur an der Lipid-Wasser-Grenzschicht aktiv, da Triacylglyceride amphipatische Moleküle sind. Je besser das Fett verteilt ist, desto schneller läuft die Hydrolyse ab. Die Lipolyse hingegen verläuft schrittweise. Zuerst werden Triacyl-, dann Diacyl- und zuletzt Monoacylglyceride in deren Bestandteile metabolisiert. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist dabei von der Länge der Acylreste abhängig. Des Weiteren werden Phospholipide durch Phospholipasen hydrolysiert. Entsprechend den Substraten werden sie in Phospholipasen, Lysophospholipasen und Glykolipid-Hydrolasen unterteilt. Der Mechanismus der Spaltung erfolgt dabei analog zu den Triacylglyceriden (Herfellner, 2011).

Tabelle 2-6 „Enzyme des Fettabbaus“ (Hoegger, 2007)

Enzyme	pH-Bereich	Temperaturbereich [°C]
Carboxylester-Hydrolasen	5,0–8,5	30–60
Phospholipase Lysophospholipase	4,4–8,5	35–60
Glykolipid-Hydrolasen	2,3–9,0	30–55

Umsetzung der Proteine

Die Hydrolyse und die Acidogenese von Proteinen ist für die Mikroorganismen kein Problem. Zuerst werden die Proteine durch Proteinasen, die als Exoenzyme wirken, hydrolysiert. Dann werden sie von der Zelle aufgenommen und durch Endoenzyme zu Aminosäuren abgebaut. Diese werden von der Zelle entweder zur Proteinsynthese verwendet oder sie werden auf speziellen Stoffwechselwegen in den Intermediärstoffwechsel eingeschleust.

Tabelle 2-7 „Enzyme des Proteinabbaus“ (Hoegger, 2007)

Enzyme	pH-Bereich	Temperaturbereich [°C]
<u>Exopeptidasen</u>		
Aminopeptidase	7,0–7,2	45
Carboxypeptidasen	4,8–5,6	50
Tri-, Dipeptidasen	7,5–8,5	45
ω -Peptidasen	6,0–8,0	
<u>Endopeptidasen</u>	5,5–8,5	45–50
Serin-Endopeptidasen		
Cystein-Endopeptidasen		
Asparaginsäure-Endopeptidasen		
Metall-Endopeptidasen		

2.4.2 Acetogenese und Methanogenese

In der Methanstufe sind die beiden wichtigsten Reaktionen die Acetogenese und die Methanogenese. Die in der Hydrolysestufe entstandenen, gelösten Stoffe werden in der Methanstufe weiter umgesetzt. Hauptsächlich sind dies niedere Fettsäuren und Alkohole sowie monomere und oligomere Zucker. Diese werden weiter zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid abgebaut. Der acetogene und der methanogene Abbau müssen dabei gleichzeitig stattfinden, da die acetogenen Bakterien durch Wasserstoff, den sie selbst bilden, gehemmt werden. Sie sind daher auf die Entgiftung des Milieus durch die Methanogenese angewiesen. Während der Methanogenese wird aus Essigsäure und Wasserstoff Kohlenstoffdioxid und Methan gebildet. Das Methan wird dabei durch Reduktion des Kohlenstoffdioxids gebildet. Die Methanbakterien sind strikt anaerob. Der thermophile Bereich liegt bei 40–75°C und bei einem pH-Wert von 6,8–7,2, dabei können die Methanbakterien ausschließlich Wasserstoff als Energiequelle verwerten (Böhmke, et al., 1993) (Wheatley, et al., 1993).

2.4.3 Einflussfaktoren auf die Biogasfermentation

Für einen optimalen anaeroben Abbau sind ein ausgewogenes Nährstoffverhältnis sowie das Vorhandensein ausreichender Mengen an Nährstoffen, Mineralstoffen und Spurenelementen entscheidend. Ein Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff (C : N) zwischen 16 : 1 und 25 : 1 ist ideal für eine optimale Gasausbeute. Für den anaeroben Abbau von Kohlenhydraten ist ein Nährstoffverhältnis von CSB : N : P von 300 : 5 : 1 und für den Abbau von Lipiden und Proteinen ein Verhältnis von CSB : N : P von 800 : 5 : 1 optimal. Bei Stickstoffmangel kann der Kohlenstoff nur unvollständig umgesetzt werden. Im Überschuss vorhandener Stickstoff wird von den Mikroorganismen hingegen ammonifiziert und kann als Ammonium oder Ammoniak hemmende und toxische Einflüsse ausüben. Der Prozess der Methanbildung kann aber auch durch verschiedene weitere Faktoren beeinflusst werden, die im Folgenden beschrieben sind (Grepmeier, 2002) (Scherer, 1989).

Temperatur

Wie alle chemischen Reaktionen werden auch biochemische Reaktionen von der Temperatur beeinflusst. Das Reaktionsgleichgewicht einer endothermen Reaktion verschiebt sich bei zunehmender Temperatur hin zu den Produkten, bei exothermen Reaktionen hin zu den Edukten. Dies kann sowohl zu Aufbau-, als auch zu Abbaureaktionen führen. Hohe Temperaturen können dabei zur Denaturierung zelleigener Enzyme führen. Daher werden Mikroorganismen gemäß ihrer Temperaturvorlieben in verschiedene Gruppen eingeteilt. Man

unterscheidet psychrophile, mesophile und thermophile Mikroorganismen. Sie erreichen jeweils in den angegebenen Temperaturbereichen eine maximale Wachstumsrate. Die mesophilen Organismen stellen dabei die größte Gruppe dar. Sie erreichen ihre maximalen Umsatzraten bei Temperaturen zwischen 30°C und 40°C, psychrophile Organismen zwischen 15°C und 20°C und die thermophilen Organismen zwischen 50°C und 55°C. In Ausnahmefällen arbeiten Methanbildner, wie z.B. das *Methanobacterium thermoautotrophicum*, auch bei hochthermophilen Temperaturen von 65–75°C. Dabei ist charakteristisch, dass für alle Organismen der optimale Temperaturbereich immer sehr eng ist (Kroiss, et al., 2005) (Herfellner, 2011).

pH-Wert

Bei der Biogasfermentation wird ein Stoffwechselweg nur dann ideal ablaufen, wenn die Milieubedingungen stimmen. Dazu gehören insbesondere die Temperatur und der pH-Wert, sowie der Gehalt und die Zusammensetzung von Nährstoffen, Spurenelementen und auch von Hemmstoffen. Diese ergeben sich aus dem Substrat, den Abbauprodukten, sowie durch die Pufferfähigkeit des Mediums. Die am Abbau der verschiedenen Substratgruppen beteiligten Mikroorganismen haben jeweils unterschiedliche Ansprüche an das Milieu (Scharf, 1993), daher gibt es z.B. keinen optimalen pH-Bereich für den Gesamtprozess der Biogasfermentation. Bei hydrolysierenden und acidogenen Bakterien liegt der optimale pH-Bereich zwischen 4,5 und 6,3. Auch unterhalb dieser Werte findet eine Versäuerung statt, allerdings auf niedrigerem Niveau. Methanbakterien benötigen einen pH-Bereich von 6,8–7,5. Dieser muss auch im Fermenter eingehalten werden, denn bei einer Unterschreitung dieser Grenze zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Stoffwechselaktivität und daraus resultiert eine verminderte Methanproduktion (Kroiss, et al., 2005).

Durch eine Änderung des pH-Wertes wird das Spektrum der gebildeten organischen Säuren beeinflusst. Da der pH-Wert auch von den eingesetzten Substraten abhängt, tritt eine Versäuerung besonders bei stark kohlenhydrathaltigem Substrat auf. Bei proteinhaltigen Substraten wird Ammonium gebildet, das durch seine Alkalität den pH-Wert stark anhebt. Mit einem sinkenden pH-Wert steigt durch Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes die Konzentration inhibierender Stoffe. Säurebildner wachsen schneller als Methanbildner, daher kann der pH-Wert durch Säureproduktion sinken und die Methanproduktion verringern, sofern das Substrat nur eine geringe Pufferkapazität besitzt. Ein fallender pH-Wert sowie ein zunehmender Gehalt an Kohlenstoffdioxid im Biogas sind daher ein Zeichen dafür, dass die Methanbakterien nicht mehr optimal arbeiten (Kretschmer, 1997).

Wasserstoffpartialdruck

Wasserstoff spielt bei den anaeroben Abbauvorgängen ebenfalls eine entscheidende Rolle. In Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck bilden die hydrolysierenden und versäuernden Bakterien unterschiedliche Produkte. Hohe Konzentrationen von Wasserstoff inhibieren die Acetatbildung aus höheren Fettsäuren. Dies führt zu einer Akkumulation von Fettsäuren und zu einer Inhibierung von Fettsäurebildnern. Die methanogenen Mikroorganismen benötigen allerdings Wasserstoff als Elektronendonator. Eine übermäßige Wasserstoffbildung ist ein frühzeitiges Anzeichen für einen folgenden Abfall des pH-Wertes. Bei einem hohem pH-Wert sind die Reaktionen der acetogenen Phase, bei denen Wasserstoff gebildet wird, gehemmt. Die in der Acidogenese gebildeten flüchtigen Fettsäuren reichern sich daher an und werden nicht mehr zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt. Die Folge ist ein Absinken des pH-Wertes. Die Auswirkungen eines hohen Wasserstoffpartialdruckes auf die versäuernden Mikroorganismen äußern sich in der Zusammensetzung der Ausscheidungsprodukte. Dabei werden stärker reduzierte Produkte, wie Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Milchsäure und Ethanol, anstelle von Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet (Kretschmer, 1997) (Grepmeier, 2002) (Herfellner, 2011).

Ammonium, Ammoniak

Ammonium ist eine wichtige Nährstoffquelle für die methanogenen Mikroorganismen. Ammoniak wird beim Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen, vor allem von Proteinen, freigesetzt. Häufig wird die Biogasfermentation allerdings durch Ammoniak bzw. Ammonium inhibiert. Die Hemmung der Mikroorganismen ist dabei stark von dem Dissoziationsgleichgewicht und damit auch von dem pH-Wert abhängig. Die versäuernden Mikroorganismen werden in ihren Abbaureaktionen hingegen kaum beeinträchtigt. Für die Hemmwirkung ist der undissoziierte Anteil, das Ammoniak, verantwortlich. Der Anteil des undissoziierten Ammoniaks steigt dabei in wässriger Lösung mit steigendem pH-Wert. Eine beginnende Hemmung nicht adaptierter methanogener Mischpopulationen tritt ab Ammoniumstickstoff-Konzentrationen von 700 mg/l auf. Für methanogene Reinkulturen wurden höhere Werte von 3300 mg/l und 4200 mg/l für eine beginnende Hemmung ermittelt. Die hemmende Wirkung des freien Ammoniaks im Fermenter tritt bei wesentlich geringeren Konzentrationen auf. Obiges Gleichgewicht ist auch stark von der Temperatur abhängig. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung Ammonium (Herfellner, 2011) (Grepmeier, 2002) (Koster, et al., 1988).

2.5 Grundlagen der Festbrennstoffverbrennung

Die Verbrennung ist die chemische Verbindung (Oxidation) der brennbaren Bestandteile eines Brennstoffs mit dem Sauerstoff eines Oxidationsmittels (z.B. Luft) unter Bildung und Freisetzung von Energie (Wärme). Dabei entstehen gasförmige Bestandteile (Abgase) und bei Festbrennstoffen fällt zusätzlich ein fester Verbrennungsrückstand an.

Die brennbare Substanz besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und einer Vielzahl von Verbindungen dieser Elemente. Alle anderen Substanzen einschließlich des brennbaren Schwefels sind unerwünschte Begleitstoffe.

Der Heizwert (früher: unterer Heizwert H_u) ist die Wärme, die bei vollständiger Verbrennung von 1 kg festem oder flüssigem Brennstoff oder von 1 Nm³ gasförmigem Brennstoff frei wird, wenn der in den Rauchgasen enthaltene Wasserdampf, der aus den Verbrennungsreaktionen und dem bereits im Brennstoff enthaltenen Wasser stammt, nicht kondensiert wird.

Der Brennwert, auch Verbrennungswärme (früher: oberer Heizwert H_o), ist die frei werdende Wärme mit Kondensation des Wasserdampfes. Der Brennwert wird in einem Kalorimeter ermittelt, wobei die beteiligten Stoffe vor und nach der Verbrennung den theoretischen Standardzustand 25°C und 1 atm = 1,01325 bar haben (Meyer-Pittroff, et al., 2011).

2.5.1 Ablauf einer Verbrennung

Die Verbrennung von Biomasse umfasst eine Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen, von der Trocknung, über die Vergasung durch partielle Luftzufuhr, bis hin zur anschließenden Oxidation von brennbaren Gasen und festem Kohlenstoff. In Bereichen des Feuerraumes ohne Luftzufuhr können lokal auch Prozesse der Pyrolyse anstelle der Vergasungsprozesse auftreten. Bezogen auf die Hauptbrennstoffbestandteile C, H, O kann der Verbrennungsvorgang in den folgenden Teilschritten beschrieben werden (Gumz, 1962) (Hellwig, 1988) (Struschka, 1993) u.a.

- Erwärmung des Brennstoffs durch Rückstrahlung von Flamme, Glutbett und Feuerraumwänden
- Trocknung des Brennstoffs durch Verdampfung und Wegtransport des Wassers bei Temperaturen ab zirka 100°C
- Pyrolytische Zersetzung des wasserfreien Brennstoffs durch Temperatureinwirkung bei Temperaturen ab zirka 150°C
- Vergasung des wasserfreien Brennstoffs mit Sauerstoff zu brennbaren Gasen (Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe) und festem Kohlenstoff (ab zirka 250°C)
- Vergasung des festen Kohlenstoffs mit Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Sauerstoff zu Kohlenstoffmonoxid (ab zirka 500°C)
- Oxidation der brennbaren Gase mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser bei Temperaturen ab zirka 700°C bis rund 1500°C (real) bzw. rund 2000°C (theoretisch)
- Wärmeabgabe der Flamme an die umgebenden Feuerraumwände und den neu zugeführten Brennstoff

Während der Trocknung kommt es ebenfalls zu einer Veränderung der morphologischen Struktur der Biomasse. Bei höheren Temperaturen kommt es im Brennstoff zu Zersetzungsvorgängen, wobei brennbares Kohlenstoffmonoxid, gasförmige Kohlenwasserstoffe und Pyrolyseöle gebildet werden. Dieser Vorgang wird als Entgasung bezeichnet. Während der Oxidation werden die Kohlenwasserstoffe zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Dieser Abbau erfolgt über die Bildung von Kohlenstoffmonoxid als Zwischenprodukt. In dieser Phase ist die Verbrennung selbst katalysiert und exotherm. Die Oxidationsreaktionen liefern demnach die Energie für die überwiegend endothermen Vorgänge der Erwärmung, Trocknung und der pyrolytischen Zersetzung (Gumz, 1962) (Hellwig, 1988) (Launhardt, 2002) (Marutzky, 1991) u.a.

2.5.2 Emissionen bei der Verbrennung von Biomasse

Bei der Umwandlung der in einem Brennstoff chemisch gebundenen Energie in thermische Energie entstehen hauptsächlich Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf, welche über das Abgas in die Atmosphäre emittiert werden. Es bilden sich aber auch weitere unerwünschte Stoffe, die aufgrund ihrer toxischen Wirkung eine wichtige Rolle spielen. Diese Emissionen setzen sich zusammen aus:

Staub

Hierzu zählen alle Substanzen, die eine Feuerstätte als Feststoffpartikel im Abgas verlassen.

Kohlenstoffmonoxid

Zwischenprodukte des Entgasungs- und Verbrennungsvorgangs sind vor allem Kohlenmonoxid und organische Verbindungen. Sie lassen sich stets in unterschiedlichen Konzentrationen nachweisen. Die Oxidation des Kohlenmonoxids erfordert eine so genannte Anspringtemperatur von 500°C und für einen vollständigen Abbrand eine Verweilzeit von mindestens einer Sekunde bei einer Temperatur zwischen 500°C und 700°C. Bei zu geringer Verweilzeit in der Flamme, zu geringer Temperatur und/oder bei einem zu geringen Sauerstoffanteil kann ein Teil des Kohlenmonoxids in das Abgas gelangen. Kohlenmonoxid ist stark toxisch, farb- und geruchlos und gilt deshalb als besonders gefährlich.

Organische Stoffe (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane, polychlorierte Benzole und Phenole)

Unter dem Sammelbegriff „Organisch Gesamt-C“ verbirgt sich eine Vielzahl von organischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die, wie das Kohlenmonoxid, eine Folge der nicht vollständigen Oxidation sind. Bei Luftmangel kann eine thermische Zersetzung eintreten, die zur Bildung neuer, ursprünglich nicht im Brennstoff enthaltener Kohlenwasserstoffe führt. Auf diese Weise stellt man sich die Bildung von Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen (PAK) vor, von denen einige als krebserregend bekannt sind.

Chlorwasserstoff

Chlorwasserstoff (HCl) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das in Verbindung mit Feuchtigkeit (z.B. der Luft oder der Schleimhäute) durch Bildung von Salzsäure wirkt. Es ist deshalb ein starker Reizstoff für Atemwege, Augen und Haut, das darüber hinaus auch pflanzenschädigend wirkt.

Stickstoffoxide

Stickstoffoxide lassen sich durch Optimierung des Ausbrandes vermindern, aber nicht grundsätzlich vermeiden. Stickstoffoxide (NO_x) sind der Oberbegriff für die beiden Oxide des Stickstoffs: Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂). Auch Distickstoffoxid N₂O (Lachgas) gehört dazu. Stickstoffoxide werden auf dreierlei Weise gebildet: Thermisches NO_x, Prompt-NO_x, Chemisches NO_x.

Schwefeloxide

SO₂ und SO₃ zählen zu den Verbindungen, die ein Produkt der Verbrennung sind, wenn der Brennstoff Schwefel enthält. Der mit dem Brennstoff zugeführte Schwefel ist nach seiner Verbrennung in den Verbindungen SO₂, SO₃ und H₂SO₄ ebenso für Umweltschäden verantwortlich, wie auch die Stickstoffoxide. Das bei der Verbrennung zunächst entstehende SO₂ ist ein farbloses, stechend riechendes und hoch toxisches Gas, das seine Giftwirkung auf alle Lebewesen gleichermaßen ausübt. Holz enthält nur geringe Mengen an Schwefel (hauptsächlich durch Umwelteinflüsse, z.B. saurer Regen in der Rinde). Auch liegt ein Teil des Schwefels als Sulfat vor, deshalb ist SO₂ nicht von Bedeutung.

Schwermetalle

Schwermetalle sind definiert durch eine Dichte von mehr als 5 g/cm³, bezogen auf eine Temperatur von 300 K. Im Gegensatz zu den meisten organischen Schadstoffen kommen Schwermetalle in natürlichen Stoffkreisläufen vor, beispielsweise in Böden und Gesteinen, wobei sie weder mikrobiell noch chemisch abgebaut werden. Die Gruppe der Schwermetalle kann in essentielle Spurennährstoffe (z.B. Cu, Zn), geogene Spurenelemente und potenzielle Schadstoffe (z.B. Hg, Cd) unterteilt werden (Warnatz, et al., 2001) (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1991) (Launhardt, 2002) (Lasselsberger, 2015).

2.5.3 Rückstände bei der Verbrennung von Biomasse

Bei der Verbrennung von Biomasse fallen stets auch Rückstände der Verbrennung in Form von Asche und gegebenenfalls auch Schlacke an. Man unterscheidet dabei drei Teile der Asche:

- Grobasche: Dieser Teil bleibt im Verbrennungsraum der Feuerungsanlage zurück. Sie beinhaltet die im Brennstoff enthaltenen Verunreinigungen, wie z.B. Sand und kleine Steine.
- Flugasche: Hierunter versteht man den in den Wärmeübertragern anfallenden Rückstand. Sie besteht aus kleinen Aschepartikeln, die durch den Abgasstrom aus dem Feuerraum transportiert werden und so in den Wärmeübertrager gelangen, wo sie sich ablagern.
- Feinflugasche: Hierunter versteht man den im Kamin anfallenden Rückstand. Sie besteht aus sehr feinen Aschepartikeln, die ebenfalls durch den Abgasstrom aus dem Feuerraum und durch den Wärmeübertrager in den Kamin gelangen, wo sie sich ablagern.

Die Qualität der Rückstände definiert sich über die enthaltenen Nähr- und Schadstoffe. Zu den Nährstoffen gehören die Bestandteile, die das Wachstum von Pflanzen fördern, wie unter anderem Stickstoff, Phosphor, Kalium, Schwefel, Kalzium und Magnesium. Dabei ist immer die Konzentration des jeweiligen Stoffes in den Verbrennungsrückständen entscheidend, da bei einer zu hohen Konzentration auch ein Nährstoff schädlich wirkt. Zu den Schadstoffen gehören die Schwermetalle. Diese lassen sich in essenzielle Spurennährstoffe, Mikronährstoffe bzw. geogene Spurenelemente und in potenzielle Schadstoffe unterteilen. Typische Schwermetalle, die als Mikronährstoff wirken und sich im Verbrennungsrückstand wieder finden, sind Eisen, Mangan, Kupfer, Zink und Molybdän. Zu den potenziellen Schadstoffen gehören Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Nickel und Blei (Launhardt, 2002) (Oberberger, 1997) u.a.

Da eine Verbrennung nur im Idealfall vollständig abläuft, bleiben Produkte einer unvollständigen Verbrennung als organische Schadstoffe im Abgas und im Verbrennungsrückstand zurück. Von besonderer Bedeutung sind dabei die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. Durch den Gehalt an organischen Kohlenstoffen lassen sich die im Verbrennungsrückstand enthaltenen organischen Verbindungen analytisch erfassen. Als ein Maß für den organischen Kohlenstoffgehalt des Verbrennungsrückstandes kann auch der Glühverlust bestimmt werden.

2.6 Lösungen von lignocellulosen Strukturen

Die meisten Reaktionen in der organischen Chemie spielen sich in Lösungen ab. Lösungen sind homogene flüssige Phasen, die aus mehreren Komponenten in verschiedenen Mengenverhältnissen bestehen. Der im Überfluss vorhandene Bestandteil wird im Allgemeinen als „Lösungsmittel (Solvens)“, der im Unterschuss vorhandene als „Gelöstes“ bezeichnet. Die Löslichkeit ist meist stark abhängig von der Temperatur, aber auch von dem vorherrschenden Druck.

Eine Verbindung löst sich in einer anderen Verbindung umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkungen in den beiden Verbindungen sind. Ein unpolarer Stoff löst sich daher gut in unpolaren Lösungsmitteln, aber nicht gut in z.B. Wasser. Oft reicht sogar schon die Anwesenheit von gleichen oder gleich wirkenden funktionellen Gruppen in den Molekülen aus. Bei einer chemischen Ähnlichkeit zweier Substanzen wird dabei die Lösung beider Verbindungen eine ähnliche Struktur haben wie die der reinen Verbindungen. Unterscheiden

sich allerdings die beiden Substanzen in ihrer chemischen Natur, haben sie nur eine geringe Tendenz, sich zu mischen. Dazwischen gibt es eine Reihe von Zuständen, in denen sich zwei Substanzen begrenzt ineinander lösen. Eine Substanz löst sich in einer anderen, wenn die in der Lösung auftretenden Kräfte zwischen den beiden Substanzen die zwischenmolekularen Anziehungskräfte, die den Zusammenhalt zwischen den reinen Verbindungen bewirken, überwinden. Dies kann geschehen durch:

- Solvation / selektive Solvation
- Van-der-Waals-Kräfte (Richtkräfte aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen, Induktionskräfte eines elektrischen Dipols eines Moleküls, Dispersionskräfte, Wasserstoffbrücken-Bindungen, Hydrophobe Wechselwirkungen)
- Ionisation

(Reinhardt, 1973) (Breitmaier, 2001) (Habermehl, 1992)

In binären Lösungsmittelgemischen ist das Verhältnis der Komponenten des Lösungsmittelgemisches in der Solvathülle des gelösten Teilchens im Allgemeinen anders als in der Masse der Lösung, da sich das gelöste Teilchen eher mit der Lösungsmittelkomponente solvatisiert, mit der die größte negative freie Solvationsenthalpie resultiert. Die Zusammensetzung der mikroskopischen Solvathülle entspricht nicht dem makroskopischen Mischungsverhältnis. Dies führt auch zu einem Unterschied zwischen der mikroskopischen und der makroskopischen Dielektrizitätskonstante. Die Zusammensetzung eines binären Lösungsmittelgemisches, bei der beide Lösungsmittelkomponenten in der engeren Solvathülle um das gelöste Teilchen in gleicher Menge vorliegen, wird als „Äquisolvationspunkt“ bezeichnet.

Für mehrere organische Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole und Carbonsäuren, wurde festgestellt, dass sich ihre Lösungseigenschaften gegenüber Lignin bei einem Zusatz von geringen Mengen an Wasser verbessern. Wie bei anderen Polymeren auch, wird das Lignin am besten durch Lösungsmittel gelöst, die einen dem Lignin ähnlichen Hildebrand-Löslichkeitsparameter haben. Dieser ist ein Maß für den Grad an Wechselwirkungen zwischen Materialien und er bietet einen guten Hinweis auf die Löslichkeit insbesondere von nicht polaren Materialien. Er entspricht der Quadratwurzel der kohäsiven Energiedichte, welche die Menge an Energie ist, die benötigt wird, um Volumenanteile von Molekülen vollständig zu entfernen und dauerhaft zu trennen. Sie entspricht der Verdampfungswärme, geteilt durch das Molvolumen. Für Lignin wurde dieser Wert mit 10–11 bestimmt. Demnach ist eine Essigsäurekonzentration von 93 % oder höher zum Lösen von Lignin geeignet (Schürch, 1952).

Verbindungen mit Hydroxylgruppen oder anderen Gruppen, in denen ein Wasserstoffatom an ein elektronegatives Atom gebunden ist, bilden zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken aus. Diese äußern sich durch eine koordinative Zweiwertigkeit des Wasserstoffatoms. Eine solche Wasserstoffbrückenbindung entsteht durch Wechselwirkung zweier Teilchen, wobei das eine Teilchen, der Protonendonator, der Wasserstoffbrückenbindung ein Proton, das andere Teilchen, der Elektronendonator, der Wasserstoffbrückenbindung ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellt. Die Fähigkeit von Stoffen, solche Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden (Hydrogen-Bonding-Capacity), ist ein weiterer Anhaltspunkt für die Eignung, Stoffe in Lösung zu bringen (Reinhardt, 1973).

All dies sind Beispiele, die einen Hinweis geben können, wie gut ein Lösungsmittel geeignet ist. Sie erlauben allerdings keinen klaren Vergleich, da der Einfluss kleiner Mengen anderer Lösungsmittel nicht berücksichtigt werden kann (Berg, 1989).

Einen entscheidenden Einfluss auf die Lösung hat der pH-Wert des Lösungsmittels. So kommt es durch die Behandlung von Lignocellulose-haltigem Material mit alkalischen Lösungen zu einer intrakristallinen Quellung der Cellulose und damit zu einer Vergrößerung der Oberfläche. Der Polymerisationsgrad wird verringert und kristalline Strukturen der Cellulose werden zerstört. Der Strukturverband zwischen Lignin und Cellulose wird gelöst und die Strukturen des Lignins werden zerstört. Dadurch kommt es zu einer Extraktion der Hemicellulosen (Fan, et al., 1987). Der Grad der Quellung ist dabei von der eingesetzten Lauge abhängig und entsprechend der Stellung des Alkali-Ions im Periodensystem wird das Quellungsmaximum von LiOH bis CsOH immer kleiner. Das Maximum wird jeweils bei der Laugenkonzentration erreicht, welche die größte Leitfähigkeit besitzt. Der unterschiedliche Quellungsgrad bei verschiedenen alkalischen Lösungsmitteln wird mit Hilfe der Hydratation erklärt. Da Ionen mit kleinem Atomvolumen in wässrigen Lösungen mit wesentlich mehr Wassermolekülen beladen sind als Ionen mit einem großen Atomvolumen, wird das Alkali-Ion, welches bei der Bildung der Alkaliverbindungen am meisten Wasser mit sich führt, die Cellulose am stärksten quellen.

Durch saure Lösungsmittel werden, im Gegensatz zu alkalischen Lösungsmitteln, die Kohlenhydrate aus dem Lignocellulose-Verbund heraus gelöst. Die Hemicellulose wird dabei fast vollständig in ihre Bestandteile zerlegt, während Lignin unter sauren Bedingungen nur gering abgebaut wird. Cellulose wird allerdings erst durch zusätzlich hohe Drücke und Temperaturen aufgelöst. Die dabei entstehenden Glucose-Einheiten reagieren unter Wasserspaltung unter anderem zu Furanen (McCarty, et al., 1983).

Solvolyse mit organischen Säuren

Essigsäure hat gute Eigenschaften zum Lösen von Lignin. Bereits 1916 wurde das erste Patent eingereicht, in dem ein Verfahren beschrieben wird, nach dem mit Ameisen- bzw. Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen Mineralsäure Lignin gelöst wurde. Dabei werden Fasern mit einer Ausbeute von zirka 40 % sowie „reines“ Lignin gewonnen (Aschaffenburg, 1916). In einer weiteren Patentschrift von *Pauly* wird ein entsprechendes Verfahren bei Stroh und Gräsern verwendet (Aschaffenburg, 1921).

Der Einsatz von Essigsäure wurde von *Pauly* weiter erforscht. Unter anderem kochte er Buchen- und Fichtenholz mit einer Lösung aus 85 %iger Essigsäure und 0,3 %iger Schwefelsäure für 25–30 Stunden am Rückflusskühler, um Lignin und Cellulose zu trennen. Nach *Pauly* wird bei diesem Verfahren die Cellulose kaum angegriffen. Ziel seiner Arbeiten war allerdings eher, den Aufbau des Lignins zu erforschen, weniger ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Zellstoff gewonnen werden kann.

Schütz und *Knackstedt* untersuchten die Extraktion von Lignin mit Essigsäure und einem Katalysator. Unter den verwendeten Katalysatoren (Ammoniumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Magnesiumchlorid, Salzsäure) erwies sich Magnesiumchlorid in 85–95 %iger Essigsäure am geeignetsten (Schütz, et al., 1942).

Der Einfluss des Druckes auf einen Aufschluss mit Essigsäure ist noch nicht gänzlich geklärt. Kocht man unter Druck, wird die Aufschlusszeit verkürzt und man kann auf Katalysatoren verzichten. Dafür können bei Normaldruck einfachere Apparaturen verwendet werden.

Roth untersuchte den Temperatureinfluss beim Aufschluss von Buchenholz mit 90 %iger Essigsäure mit und ohne den Zusatz von 5 % Ethylenchlorhydrin. Während der Reaktion spaltet diese Chemikalie Salzsäure ab, welche wiederum katalytisch wirkt. Um eine ausreichende Qualität des Zellstoffs zu erreichen, erfordert der Aufschluss ohne Katalysatoren eine hohe Temperatur von über 156°C. Bei Anwesenheit von 5 % Ethylenchlorhydrin wird eine weitgehende Delignifizierung bei 108–116°C erzielt. Bei höheren Temperaturen steigt der Restlignin-Gehalt steil an und die Lignin-Kondensationsreaktionen nehmen zu. Die optimalen Bedingungen für den Holzaufschluss mit Essigsäure liegen bei der Siedetemperatur unter Normaldruck. Dabei ist das Geschwindigkeitsverhältnis der Delignifizierungs- und der Kondensationsreaktion am günstigsten (Roth, 1984).

Berg untersuchte den Holzaufschluss mit Essigsäure und Salzsäure im Hinblick auf die Parameter Kochzeit, Essigsäurekonzentration, Salzsäurekonzentration und Extraktionszeit. Er fand heraus, dass sich folgende Parameter als optimal erwiesen:

Salzsäurekonzentration	0,17 Gew.% / Lösung (0,047 M) (einmalige Zugabe zu Beginn der Kochung)
Essigsäurekonzentration	93 Gew.% / Lösung
Kochdauer	6 Stunden
Flottenverhältnis	(Verhältnis Holz / Lösungsmittel) 1 : 5
Extraktion des Zellstoffs	4 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur

Die Delignifizierung kann dabei bis zu einer Kappa-Zahl von 22–25 fortgeführt werden (Berg, 1989).

Essigsäure enthält im flüssigen und dampfförmigen Zustand über Wasserstoffbrücken dissoziierte Doppelmoleküle. Diese dissoziieren erst bei hohen Temperaturen oder niedrigen Drücken. Bei einer niedrigeren Konzentration der Essigsäure kommt es zu einer geringeren Assoziatbildung. Ab einer Konzentration von zirka 70 % liegen dann fast ausschließlich Monomere vor. Konzentrierte Essigsäure fungiert daher als ein gutes Lösungsmittel, die Säureeigenschaften werden aber erst bei einer zunehmenden Wasserkonzentration wirksam (Brockhaus, et al., 1976).

Essigsäure kann den größten Teil der phenolischen und aliphatischen Bestandteile aus einem Lignocellulose-Verbund herauslösen. Sie ist daher ein gutes Lösungsmittel. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig, da sich diese Komponenten negativ auf eine mögliche weitere Verwendung der Fasern auswirken. Zusätzlich können lipophile Substanzen das Eindringen der Lösung in die Zellwand und damit das Lösen von Lignin erschweren.

Die Lösungseigenschaften gegenüber Lignin verbessern sich bei einigen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Ketonen, Alkoholen und Carbonsäuren, durch die Zugabe von kleinen Mengen an Wasser. Durch eine erhöhte Temperatur nimmt die Protonenkonzentration aufgrund einer erhöhten Dissoziation zu. Dies erhöht ebenfalls die Lösungseigenschaften.

Ameisensäure ist thermisch instabil. Bei Temperaturen von mehr als 150°C kann es zu einer Zersetzung der Ameisensäure kommen. Dabei bilden sich Kohlenmonoxid und Wasser oder Kohlendioxid und Wasserstoff. Durch die Anwesenheit von starken Säuren wird dieser Zerfall zusätzlich katalysiert. Durch die Zugabe von Wasser wird die Stabilität von Ameisensäure allerdings erhöht. In siedender Ameisensäure werden durch Formylierung von Hydroxylgruppen und durch intramolekulare Kondensationsreaktionen die reaktiven

Positionen des Lignins inaktiviert. Dadurch kommt es zu keiner Repolymerisation von Lignin-Bestandteilen (Ede, et al., 1988). In Gegenwart von Ameisensäure werden auch kondensierte Lignin-Strukturen teilweise gespalten (Shimada, 1997).

2.6.1 Katalysatoren für den Aufschluss lignocellulöser Strukturen

Die Auswirkungen verschiedener Katalysatoren auf den Aufschluss lignocellulöser Strukturen sind sehr unterschiedlich. Neben dem Aggregatzustand sind die zwischenmolekularen Kräfte, die zu einer Solvatation eines Moleküls führen können, mit dem Lösungsmittel entscheidend. In Abhängigkeit davon, ob eine Hülle von Solvensmolekülen um einen Katalysator vorhanden ist, werden dessen Eigenschaften stark beeinflusst. Eine höhere Protonenkonzentration durch Zugabe einer Mineralsäure katalysiert sowohl die Spaltung der β -Ether-Bindungen als auch die Lignin-Kondensationsreaktionen. Daher muss die Konzentration eines Katalysators innerhalb bestimmter Grenzen liegen.

Die genaue Wirkung eines Katalysators auf die Delignifizierung ist nicht bekannt. Das Lösungsmittel beeinflusst aber seine Aktivität. So hängen sowohl die Dissoziation und die Ionisation des Katalysators, als auch die Solvatation der Katalysatormoleküle von dem Lösungsmittel ab.

Bei der Salzsäure wird z.B. das Ionenpaar durch Coulombsche Kräfte zusammen gehalten. Sie liegt daher in nicht-wässrigen Lösungen nicht in dissoziierter Form vor. Daher dissoziiert eine starke Säure, wie die Salzsäure, in Lösungsmitteln mit einer kleinen Dielektrizitätskonstante nur wenig. Bei Lösungsmitteln mit einer mittleren Dielektrizitätskonstante ist das Verhältnis von freien zu assoziierten Ionen von der Art des Elektrolyten abhängig. Ein Elektrolyt ist im festen, flüssigen oder gelösten Zustand dissoziiert. Er ionisiert erst, wenn er in einem Lösungsmittel gelöst wird. Durch die Fähigkeit, sowohl als Elektronenakzeptor als auch als Elektronendonator zu fungieren, ermöglicht er dem Lösungsmittel, die Ionisation zu veranlassen. Sowohl Wasser als auch konzentrierte Essigsäure begünstigen diesen Vorgang (Reinhardt, 1973).

Man kann davon ausgehen, dass die Salzsäuremoleküle durch z.B. polare Essigsäuremoleküle solvatisiert werden. Erst wenn ein Elektrolyt, wie z.B. Salzsäure, in einem Lösungsmittel gelöst ist, ionisiert es. Inwieweit ein Lösungsmittel eine Ionisation beeinflusst, bestimmt dabei die Fähigkeit, als Elektronendonator oder Elektronenakzeptor zu wirken. Ein solcher Vorgang wird unter anderem durch konzentrierte Essigsäure begünstigt (Reinhardt, 1973). Das Acetacidium-Ion (AcOH^{2+}) ist dabei ein stärkerer Protonendonator als das Oxonium-

Ion (H_3O^+), daher ist trotz des partiellen Ionisationsgrades der Salzsäure die konzentrierte Essigsäure stärker sauer als die wässrige (Schwarzenbach, 1953).

2.6.2 Reaktionen der Rohstoffkomponenten

2.6.2.1 Hydrolyse von Lignin in Wasser

Es existieren bereits zahlreiche Untersuchungen über die Reaktionen unterschiedlicher Lignine mit (heißem) Wasser. Bei der Behandlung mit kaltem Wasser sind bei Hölzern keine Reaktionen zu beobachten. Durch Erhitzen werden allerdings hauptsächlich Essig- und Ameisensäure freigesetzt und die Lösung damit leicht angesäuert. *Sohn* und *Lenel* konnten beim Erhitzen von Kiefernholz mit Wasser bei 150°C nach 1–2 Stunden einen pH-Wert von 3,6–4,0 dokumentieren. Durch diese Freisetzung von Säuren wird die Hydrolyse beschleunigt und es kommt damit zu einer Autohydrolyse. Einige Studien dokumentierten bei der Hydrolyse nach bestimmten Reaktionszeiten ein Minimum des Lignin-Gehaltes im Holzurückstand. Bei längeren Reaktionszeiten erhöht sich der Lignin-Gehalt im Holzurückstand wieder. Je höher die Reaktionstemperatur, desto schneller wird dieses Minimum erreicht. Demnach laufen bei der Hydrolyse in Wasser zwei Reaktionen parallel ab. Zum einen wird ein Teil des Lignins löslich, was hauptsächlich durch das Aufbrechen von Lignin-Kohlenhydrat-Verbindungen geschieht. Vereinzelt werden aber auch bereits Bindungen im Lignin gespalten. Dies konnte durch das Isolieren einzelner Lignin-Monomere und -Dimere bewiesen werden. Des Weiteren bildet sich aus den Lignin- und Hemicellulose-Bruchstücken unter der Bildung von neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ein polymeres Kondensat, das nicht mehr löslich ist (Tschirner, 1984) (Sohn, et al., 1949) (Fengel, et al., 1984).

2.6.2.2 Reaktionen des Lignins

In sauren und alkalischen Medien werden phenolische α -O-4-Bindungen leicht gespalten, die dabei entstehenden Chinonmethide reagieren in Folgereaktionen weiter. Veretherte α -O-4-Bindungen werden allerdings nur in sauren Aufschlüssen weiter zu Chinomethiden umgesetzt. Diese reagieren dann entweder mit nucleophilen Agenzien oder es kommt zu einer Enolierung unter Abgabe eines Protons und eines Formaldehyds. Diese ungesättigten Strukturen können dann leicht weiter reagieren (Gierer, 1985) (Gierer, 1982).

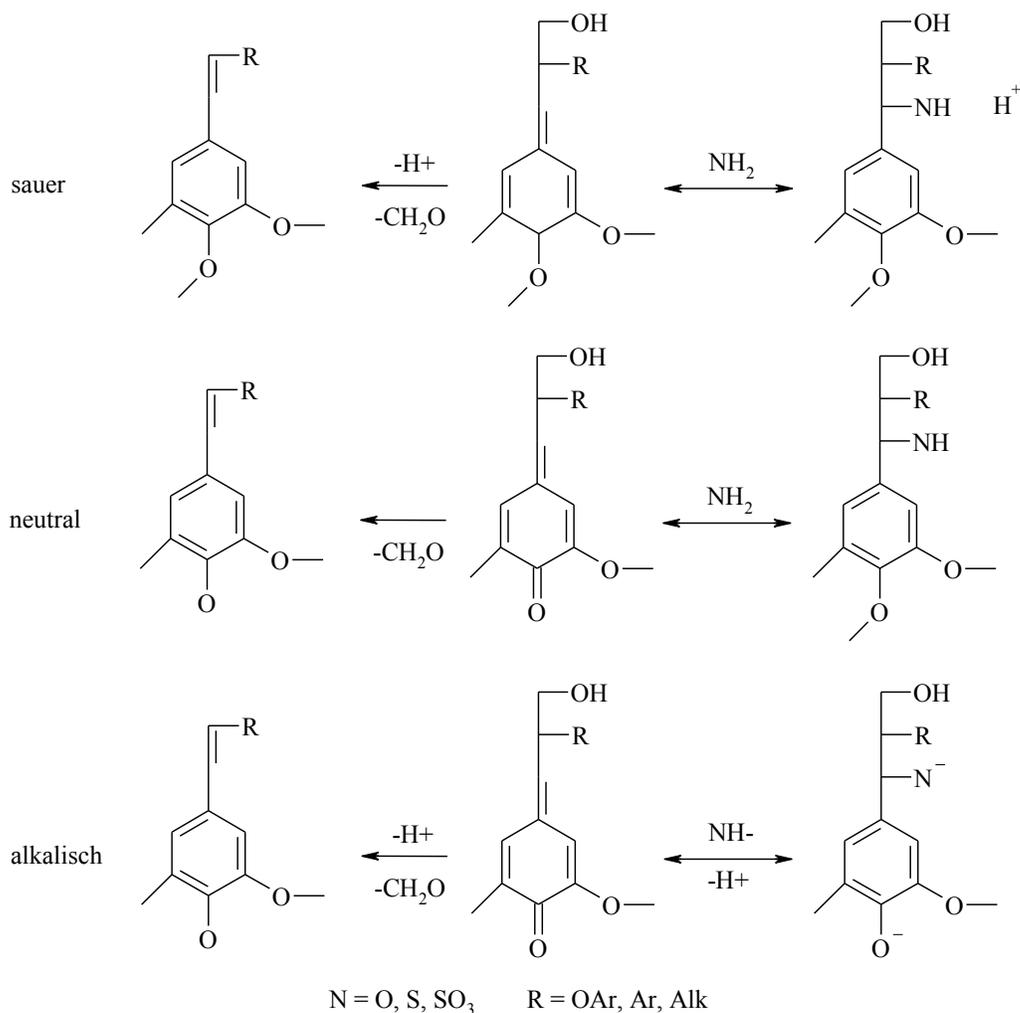
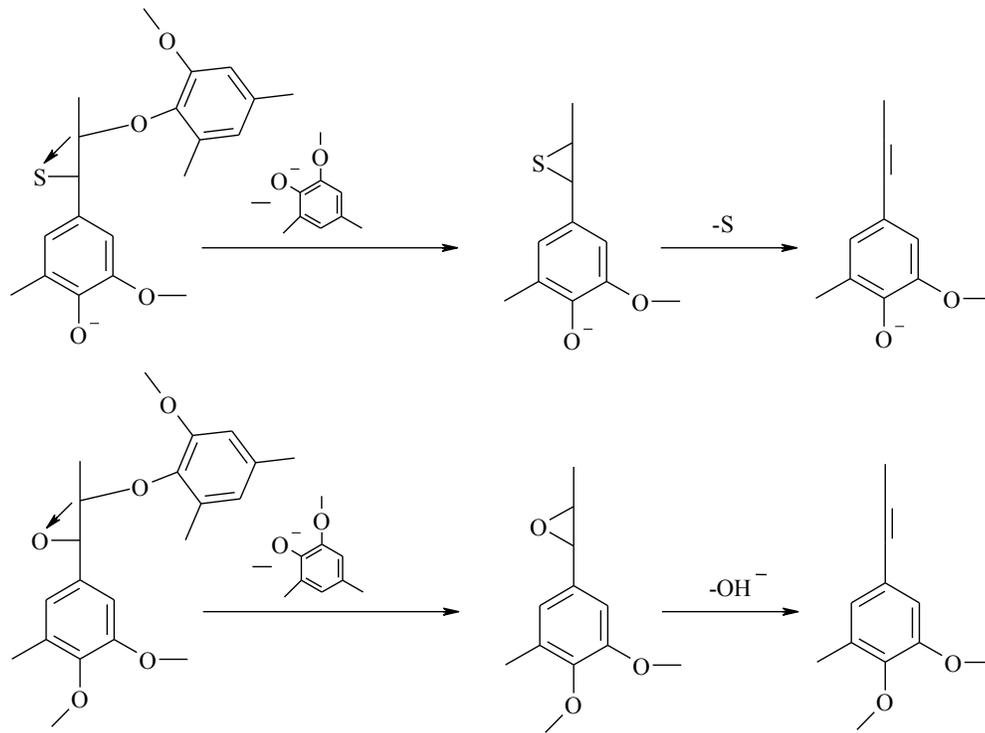


Abbildung 2-9 „Nucleophile Additions- und Eliminierungsreaktionen von Chinonmethid in Abhängigkeit des pH-Wertes“ (Fengel, et al., 1984)

In schwefelhaltigen alkalischen Aufschlussflüssigkeiten werden die phenolischen und die nicht-phenolischen β -O-4-Bindungen gespalten. Das stark nucleophile SH^- -Ion greift am α -C-Atom an, wobei die Bindung am β -C-Atom unter Bildung eines Thiiranringes gespalten wird. Die nicht-phenolischen β -O-4-Bindungen können allerdings nur gespalten werden, wenn ionisierte Hydroxylgruppen in der C- α oder der C- γ vorliegen. Unter Lösung der Substituenten am β -C-Atom entstehen Oxiran-Strukturen (Gierer, et al., 1962) (Gierer, 1982).

Abbildung 2-10 „Spaltung von β -O-4 Bindungen“ (Gierer, 1982)

Für schwefelfreie alkalische Aufschlussverfahren stellt dieser Weg die einzige Möglichkeit dar, β -O-4-Bindungen zu spalten (Gierer, 1985). Zusätzlich kommt es bei Aufschlussreaktionen zu Rekondensationsreaktionen von Lignin. Wie stark diese Reaktionen auftreten, hängt dabei von dem Aufschluss und dem Prozess ab. Alkalische Kondensationsreaktionen finden in der Regel am C-5-Atom des Phenylpropans statt. Carbanionen reagieren mit den Chinomethiden und bilden starke C-C-Bindungen. Das unter Abspaltung des γ -C-Atoms gebildete Formaldehyd reagiert unter alkalischen Bedingungen mit den phenolischen Einheiten, wobei stabile Methylengruppen gebildet werden. Stark nucleophile SH-Ionen begrenzen dabei die Rekondensation. Die Additionsreaktion an das α -C-Atom wird beschleunigt, wodurch weniger reaktive Chinomethide gebildet werden. Zusätzlich wird die Abspaltung von Formaldehyd durch eine vermehrte Spaltung von β -O-4-Bindungen begrenzt.

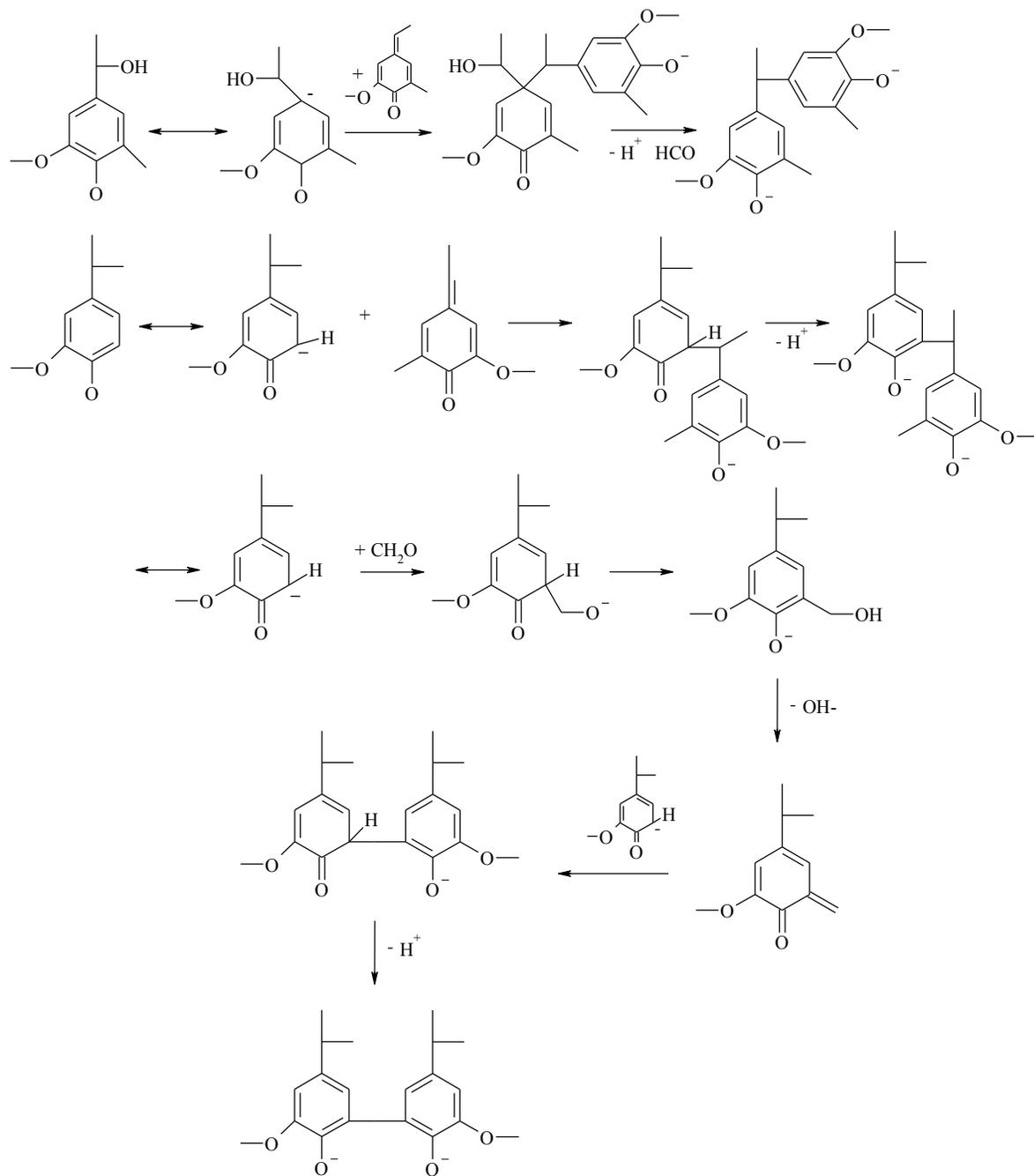


Abbildung 2-11 „Kondensationsreaktionen in alkalischen Lösungen“ (Gierer, 1985)

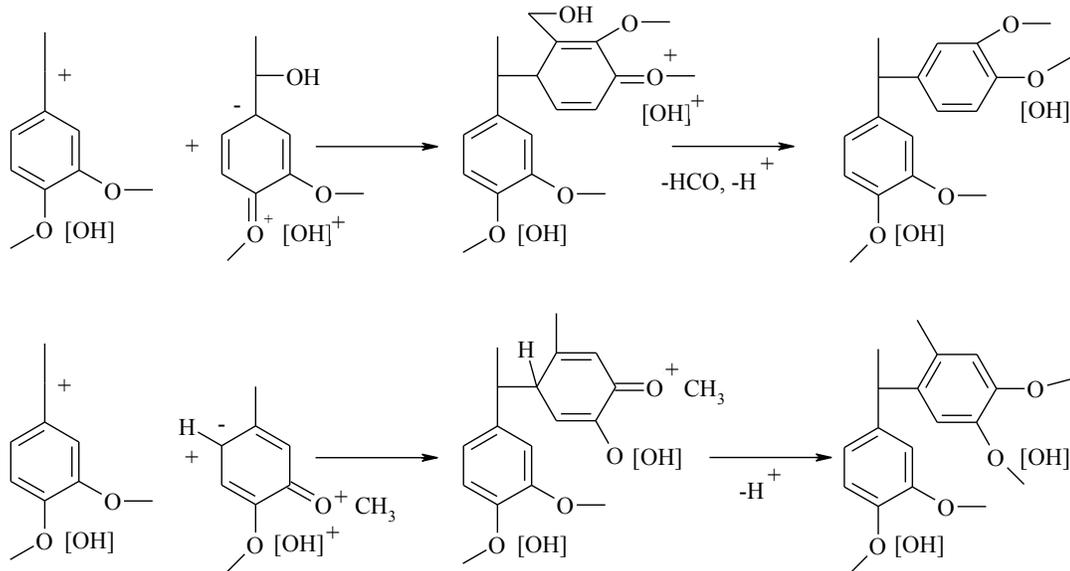


Abbildung 2-12 „Kondensationsreaktionen in sauren Lösungen“ (Gierer, 1970)

Durch einen Mangel an Nucleophilen kommt es bei sauren Aufschlüssen zu einer vermehrten Lignin-Kondensation. Nucleophile Gruppen des Lignins reagieren mit den elektrophilen Zentren des entstandenen Carbonium-Ions. Im sauren Medium kann zusätzlich ein Elektronenpaar des Methoxylsauerstoffs in Konjugation mit dem Arylrest treten. Dabei bildet sich auch am C-6-Atom ein Zentrum erhöhter Elektronendichte, an dem eine Kondensationsreaktion mit dem Carbonium-Ion stattfinden kann (Gierer, 1970).

2.6.2.3 Reaktionen der Kohlenhydrate

Bei Cellulosen und Hemicellulosen kommt es zu zwei Arten von Reaktionen: zu einem Abbau der Polysaccharide und zu Reaktionen mit den Hydroxylgruppen. Im sauren Medium erfolgt der Abbau der Kohlenhydrate durch die Hydrolyse glykosidischer Bindungen bei den Hemicellulosen und im geringen Umfang auch an den Cellulose-Ketten. Eine Lösung aus konzentrierter Essigsäure verursacht z.B. nur eine geringe Hydrolyse von Cellulose. Bei verdünnter Essigsäure kommt es zu gar keiner Hydrolyse mehr. Enthält die Essigsäure-Wasser-Lösung allerdings einen Teil Salzsäure, findet eine Hydrolyse statt. Der Abbau durch eine saure Hydrolyse beginnt mit Wechselwirkungen des Protons mit dem glykosidischen Sauerstoff (A) oder in geringen Mengen mit dem Ringsauerstoff des Glykosids (B) unter Bildung einer konjugierten Säure.

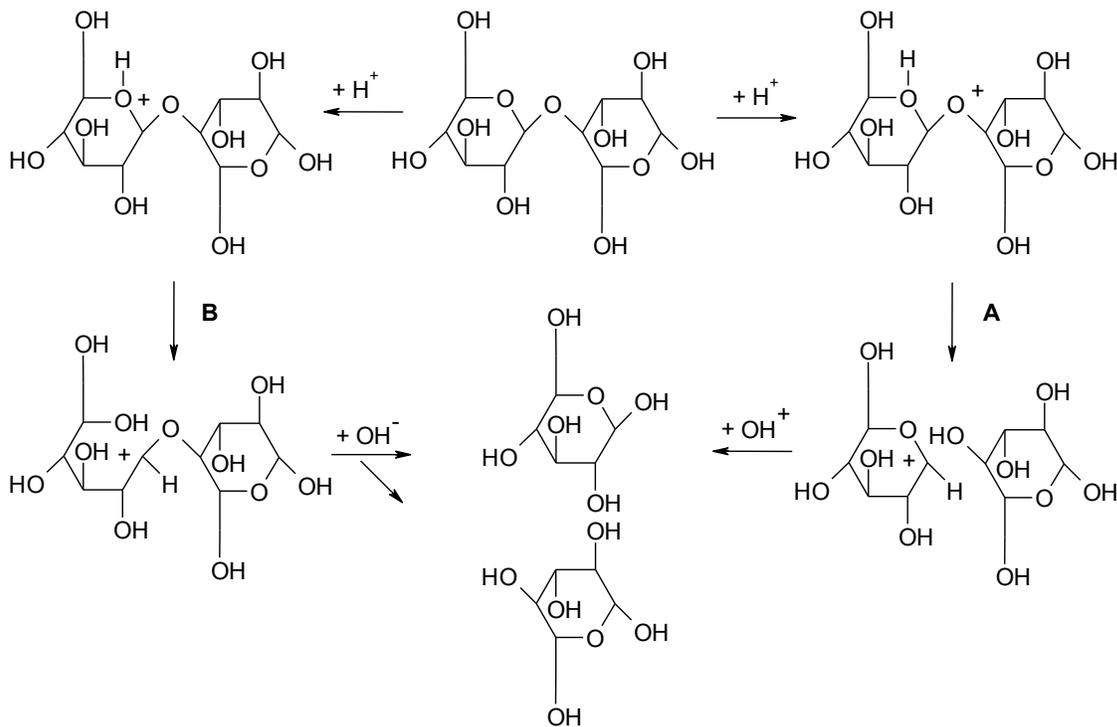


Abbildung 2-13 „Mechanismus der sauren Hydrolyse von glykosidischen Bindungen“ (Fengel, et al., 1984)

Unter Bildung eines ringförmigen (A) bzw. eines offenkettigen (B) Carbenium-Ions wird die C-O-Bindung gespalten. Mit Wasser reagiert das Carbenium-Ion zum Endprodukt (Fengel, et al., 1984).

Der Abbau der Hemicellulosen ist dabei abhängig von der Struktur der Zuckerbausteine, aus denen sie bestehen. Sowohl der Aufbau der einzelnen Bestandteile einer Polysaccharidkette als auch die Substituenten beeinflussen die Hydrolysierbarkeit der Glykosidbindungen. So verringern Acetylgruppen, die sich im Laufe des Aufschlusses an Kohlenhydrate anlagern, die Spaltung glykosidischer Bindungen (Herdle, 1965). Sowohl die Konzentration der Lösung als auch der Faserzustand, die Zusammensetzung der Polysaccharide und die Beschaffenheit eines Katalysators beeinflussen die Acetylierungs-Reaktionen. Sowohl bei Cellulose als auch bei anderen Polysacchariden bilden sich die Ester an der primären Hydroxylgruppe, da diese am reaktivsten ist.

2.6.3 Bekannte Verfahren zum Lösen von Fasern

Die folgenden Verfahren gliedern sich in konventionelle und moderne Verfahren. Mögliche mechanische Verfahren zur Freilegung von Cellulosen werden nicht berücksichtigt, da diese Arbeit nur chemisch-thermische Lösungen beinhaltet. Da die Verfahren für jede Art von lignocellulosen Strukturen angepasst werden müssen, werden sie im Folgenden ohne Hinblick auf Temperatur, Chemikalien-Konzentration und Zeit erläutert.

Sulfitverfahren

Bei dem Sulfitverfahren wird für den Aufschluss von Holz eine Kochsäure aus freier schwefeliger Säure und als Calciumbisulfit oder Magnesiumbisulfit gebundene schwefelige Säure verwendet. Entsprechend wird das Verfahren als Calciumbisulfit- oder Magnesiumbisulfitverfahren bezeichnet. Das im Holz enthaltene Lignin wird durch Kochen zunächst sulfoniert und anschließend hydrolisiert und in wässrige Form überführt. Dieses Verfahren liefert eine Zellstoffausbeute für die Papierherstellung von zirka 55 %. Aktuell wird rund ein Sechstel der weltweit produzierten Zellstoffmenge durch das Sulfitverfahren gewonnen. Da jedoch die Festigkeit dieses Zellstoffs geringer ist als die Festigkeit von Zellstoff, der mittels Sulfatverfahren gewonnen wurde, wird das Sulfitverfahren allmählich durch das Sulfatverfahren verdrängt. Weitere alkalische Verfahren, die alternativ zum Magnesiumbisulfitverfahren angewendet werden können, sind das Natriumbisulfit- und das Ammoniumbisulfitverfahren (Bos, et al., 2006).

Sulfatverfahren

Bei dem Sulfatverfahren dient eine Kochlauge, bestehend aus Natriumsulfid, Natronlauge und Soda, als Aufschlussreagenz. Durch die Lauge quillt das Holz auf und die für den Lignin-Abbau wichtigen Substanzen können in die Holzstruktur eindringen. Dieses Verfahren liefert eine Zellstoffausbeute von 42–52 %. Ungebleichter Sulfatzellstoff ist wesentlich fester als ungebleichter Sulfitzellstoff. Die höhere Festigkeit resultiert aus den gut erhaltenen Hemicellulosen, die den Zellstoff stabilisieren. Trotz der Aggressivität dieses Verfahrens ist es nicht möglich, das Lignin vollständig zu entfernen. Es bleibt ein Restlignin-Gehalt von 3–5 % (Bos, et al., 2006).

Natron-Aufschluss

Ein relativ einfaches Verfahren zur Zellstoff-Gewinnung stellt der Natron-Aufschluss dar. Bei diesem Aufschlussverfahren ist das einzige Reaktionsagens NaOH. Die starke Base, die in Wasser in nahezu vollständig ionisierter Form vorliegt, lässt das Holz quellen und ermöglicht so ein leichteres Eindringen in die Holzfasern. Die OH-Ionen stellen hierbei das eigentliche

Aufschlussagens dar. Es fördert Reaktionen, die Lignin-Strukturen aufbrechen und das Lignin in Lösung bringen. Einige aliphatische Hydroxylgruppen werden durch das NaOH ionisiert und werden zu besseren Nucleophilen für Folgereaktionen. Die entstandenen Phenolationen werden solubilisiert und können vom Zellstoff abgetrennt werden. Die Wirkung von Natronlauge allein ist im Vergleich zum Sulfataufschluss jedoch nicht ganz so stark, es findet also nur ein Teilaufschluss statt. Für Einjahrespflanzen, die aufgrund der geringen Verholzung nur einen geringen Ligningehalt aufweisen, eignet sich dieses Verfahren jedoch sehr gut (Riedl, et al., 2011) (Gruber, 2011) (Heitner, et al., 2010).

Für den eigentlichen Aufschluss wird das Pflanzenmaterial zuerst mit NaOH imprägniert und dann bei 160–170°C, bei dem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Ausgleichsdruck, einige Stunden lang gekocht, wobei insgesamt zirka 10–15 % NaOH, bezogen auf das Rohmaterial, eingesetzt werden. Unter diesen Bedingungen werden die phenolischen OH-Gruppen ionisiert und ein Teil der Vernetzungen im Lignin gelöst (Gruber, 2011).

- Ökologische Probleme der oben genannten Verfahren

Da sowohl beim Sulfit- als auch beim Sulfatverfahren zur Gewinnung des Zellstoffs Schwefelverbindungen eingesetzt werden, die sich nur mit großem Aufwand zurück gewinnen lassen, belasten diese Verfahren in hohem Maße die Umwelt. Zudem entstehen bei der Zellstoffbleiche Bleichlaugen, die nur schwer bzw. gar nicht abgebaut werden können und somit eine weitere Belastung für die Umwelt darstellen. Aus diesem Grund wird seit Jahren nach Verfahren gesucht, die den Zellstoff effektiv aufschließen, ohne jedoch die Umwelt zu belasten (Berg, 1989). Die bekanntesten alternativen Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert.

Organocell-Verfahren

Bei dem Organocell-Verfahren wird das Holz in zwei Stufen aufgeschlossen. In der ersten Stufe wird der Rohstoff in Methanol erhitzt, in der zweiten Stufe in einer Mischung aus Natriumhydroxyd, Anthrachinon und Methanol. Der damit hergestellte Zellstoff übersteigt die Qualität von Sulfit-Zellstoff, erreicht jedoch nicht die von Sulfat-Zellstoff. Im Hinblick auf eine bessere Umweltverträglichkeit dieses Verfahrens soll Methanol durch Destillation und Natriumhydroxid durch Elektrolyse zurück gewonnen werden (Bos, et al., 2006) (Berg, 1989) (Lehner, 1998).

ASAM-Verfahren

Ein neueres Verfahren, welches auf Basis von Natriumsulfit, Anthrachinon und Methanol arbeitet, wird ASAM-Verfahren genannt. Der damit gewonnene Zellstoff entspricht bzw. übersteigt sogar die Qualität von Sulfat-Zellstoff. Auch hier soll eine bessere Umweltverträglichkeit durch Rückgewinnung der Aufschlussflüssigkeiten erreicht werden (Bos, et al., 2006) (Berg, 1989) (Lehner, 1998).

Acetosolv-Verfahren

Unter dem Acetosolv-Verfahren versteht man einen drucklosen Aufschluss von Holz und Einjahrespflanzen mit Essigsäure und Salzsäure, wobei Salzsäure als Katalysator wirkt. Der damit hergestellte Zellstoff wird mit Ozon und Wasserstoffperoxid gebleicht. Die Festigkeit dieses Zellstoffs entspricht der von Sulfat-Zellstoff (Bos, et al., 2006) (Berg, 1989) (Lehner, 1998).

Acetocell-Verfahren

Ein druckloser Aufschluss mit reiner Essigsäure bzw. einem Essigsäure-Wasser-Gemisch liefert keine befriedigenden Ergebnisse, weshalb man ein Verfahren entwickelte, bei dem Holz mit Essigsäure unter Druck und hoher Temperatur aufgeschlossen wird. Dieses Verfahren wird Acetocell-Verfahren genannt. Der damit gewonnene Zellstoff wird, ähnlich der Bleiche im Anschluss an das Acetosolv-Verfahren, mit Ozon und Wasserstoffperoxid gebleicht (Bos, et al., 2006) (Berg, 1989) (Lehner, 1998).

Formacell-Verfahren

Aus dem Acetocell-Verfahren wurde das Formacell-Verfahren entwickelt, bei dem das Aufschlussreagenz aus einer Mischung von Ameisensäure, Essigsäure und Wasser besteht. Die Festigkeit dieses Zellstoffs wurde gegenüber dem Acetocell-Zellstoff verbessert (Bos, et al., 2006) (Berg, 1989) (Lehner, 1998).

MILOX-Verfahren

Unter dem so genannten MILOX-Verfahren versteht man ein dreistufiges Verfahren, bei dem das Holz in der ersten Stufe mit Ameisensäure unter Zugabe von Wasserstoffperoxid behandelt wird. An die zweite Stufe, der Hauptdelignifizierungsphase bei etwas höheren Temperaturen, schließt sich eine dritte Stufe an, bei der der Zellstoff mit Wasserstoffperoxid gebleicht wird. Positiv an dem damit hergestellten Zellstoff sind der hohe Weißgrad und der geringe Restlignin-Gehalt, wodurch er sich auch zur Herstellung von Chemiezellstoffen eignet. Die genaue Wirkung des Katalysators auf die Delignifizierung ist bislang nicht bekannt (Bos, et al., 2006) (Berg, 1989) (Lehner, 1998).

2.6.4 Verfahren zum Bleichen von Fasermaterialien

Eine geringe Selektivität und eine langsame Delignifizierung während der Lösungsvorgänge bei lignocellulosen Strukturen können die Ursache dafür sein, dass nach dem Lösen in ungebleichtem Zustand noch Reste von Lignin in den cellulosen Strukturen vorhanden sind. Will man das Lignin weiter entfernen, muss daher eine weitere Delignifizierung während des Bleichens erfolgen. Um einen erhöhten Weißgrad und eine erhöhte Festigkeit der gewonnenen Fasern zu erreichen, müssen die chromophoren Strukturen, die während der Lösung im Lignin entstanden sind, mit dem restlichen Lignin herausgelöst werden. Das Bleichverfahren setzt sich je nach Art der cellulosen Strukturen aus verschiedenen Prozessschritten zusammen, zu denen die Extraktionsstufen zur Entfernung der Abbauprodukte und die Waschstufen zwischen den Extraktionsstufen gehören. Diese Prozessschritte bzw. -stufen werden meist nach der verwendeten Chemikalie benannt.

Chlor (C-Stufe)

Bei der Bleiche mit Chlor wird korrosives, giftiges Chlorgas verwendet, welches in Chlor-Ionen übergeht. Diese Ionen greifen das Lignin an und bauen gleichzeitig geringe Mengen an Hemicellulose ab, wodurch die Festigkeit des Zellstoffs verringert wird. Das gelöste Lignin muss je nach Aufschlussverfahren nach der Bleiche entweder mit Wasser oder mit alkalischen Mitteln ausgewaschen werden (Bos, et al., 2006) (Blehschmidt, 2009).

Hypochlorit (H-Stufe)

Hypochlorit ist eine Verbindung von Chlor in alkalischem Milieu mit Natriumhydroxid. Die Bleiche mit Hypochlorit ist wesentlich milder als die mit reinem Chlor. Cellulose und Hemicellulose werden hierbei nicht angegriffen, sondern nur geringfügig verändert, wodurch das Produkt jedoch schneller vergilbt. Dieses Bleichverfahren ist also für die Herstellung von Papierzellstoff weniger geeignet (Bos, et al., 2006) (Blehschmidt, 2009).

Chlordioxid (D-Stufe)

Das aus Natriumchlorat und Schwefeldioxid hergestellte Chlordioxid ist sehr giftig, stark korrosiv und in Verbindung mit oxidierbaren Stoffen, wie Fett oder Öl, sehr explosiv. Die Chlordioxidbleiche ist von den Chlorbleichen die mildeste, da sie weder Cellulose noch Hemicellulose angreift oder verändert, jedoch ist der damit gebleichte Zellstoff anfällig für Vergilbung. Chlor gehört zwar zu den effektivsten Bleichmitteln, jedoch wird die Umwelt schon durch geringe Mengen an chlorierten Ligninen stark belastet und die bei der Bleiche entstehenden, wenn auch geringen Mengen an Dioxin haben zu intensiven umweltpolitischen Diskussionen geführt. Deshalb wurde eine Reihe von chlorfreien Bleichmethoden entwickelt (Bos, et al., 2006) (Blechsmidt, 2009).

Wasserstoffperoxid (P-Stufe)

Eigentlich diente die Wasserstoffperoxidbleiche als letzte Stufe der Chlorbleiche zum Schutz gegen Vergilbung. Da man sich aber immer mehr darum bemüht hat, chlorfreie Bleichen zu entwickeln, wurde die Wasserstoffperoxidbleiche so modifiziert, dass sie in Verbindung mit einer Alkali-Extraktionsstufe ohne eine vorgeschaltete Chlorbleiche auskommt. Bei der Bleichreaktion zerfällt das Wasserstoffperoxid, wodurch das Lignin oxidiert wird, welches dann mit Lauge ausgewaschen werden kann. Nachteilig hierbei ist, dass Schwermetall-Ionen einen unnötigen Zerfall von Wasserstoffperoxid verursachen, wodurch das Ergebnis der Peroxidbleiche stark beeinträchtigt wird. Man muss diese Schwermetalle folglich entfernen bzw. maskieren, was durch Ansäuern der Lösung oder Zugabe von EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) oder DPTA (Diethylentriaminpentaessigsäure) gelingt (Bos, et al., 2006) (Blechsmidt, 2009).

Sauerstoff (O-Stufe)

Reiner Sauerstoff kann durchaus mit der Bleichkraft von Elementarchlor mithalten und wird deshalb häufig als Ersatz der Chlorstufe bei Mehrstufenbleichen eingesetzt.

Für den Bleichprozess mit Sauerstoff sind insgesamt weniger Chemikalien nötig, die die Umwelt zudem geringfügiger belasten als Chlorbleichen. So ist z.B. der biologische und chemische Sauerstoffbedarf (BSB und CSB) um 50 % reduziert und es fällt nur zirka die Hälfte an Abwasser an, welches darüber hinaus geringer belastet und weniger gefärbt ist. Jedoch ist die Sauerstoffbleiche verfahrenstechnisch sehr aufwändig. Um das Lignin abzubauen, muss der Sauerstoff in die Faserwand eindringen, was nur bei einem Druck von mindestens 10 bar möglich ist. Außerdem ist der Abbau von Hemicellulose stärker als bei der C-, H- und D-Stufe. Dieser Abbau kann durch Erhöhung der Prozesstemperatur auf 80–105°C und durch Zugabe von Magnesiumsulfat etwas verringert werden (Bos, et al., 2006) (Blechsmidt, 2009).

Ozon (Z-Stufe)

Ozon ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und ebenso toxisch wie Chlor. Die Zellstoffbleiche mit Ozon ist weniger verbreitet, da die technische Umsetzung schwierig ist (Bos, et al., 2006) (Blechsmidt, 2009).

Formamidinsulfinsäure (FAS-Stufe)

Unter der FAS-Stufe versteht man eine Reduktionsbleiche in alkalischem Milieu, die als Fortsetzung der Bleiche nach einer stark oxidativen Stufe dient. Die Bleiche mit FAS ist noch in der Entwicklungsphase und wird momentan nur als intensive Nachbleiche von Altpapier eingesetzt. Die hohen Kosten für FAS und die schwierige Handhabung stehen der Entwicklung entgegen (Bos, et al., 2006) (Blechsmidt, 2009).

Alkali-Extraktionsstufe (E-Stufe)

Die Alkali-Extraktionsstufe ist meist die letzte Stufe einer Mehrstufenbleiche und dient dazu, saure Abbauprodukte des Lignins auszuwaschen. Zudem stoppt sie die weitere Einwirkung von Chlor bei vorangegangener Chlorbleiche. Für das Auswaschen wird überwiegend Natronlauge verwendet (Bos, et al., 2006) (Blechsmidt, 2009).

3 Material und Methoden

Das dritte Kapitel der Arbeit behandelt die zur Aufbereitung von Biertrebern verwendeten Materialien und genutzten Methoden. Es wird auf den Versuchsstand der Schneckenpresse sowie die verwendeten Biogasanlagen eingegangen. Eine Erläuterung der eingesetzten Feuerungsanlagen, der Mulden- und Rostfeuerung, erfolgt, sowie die Schilderung der Hydrothermalen Lösung der Biertreber.

3.1 Versuchsstand der Schneckenpresse

Im Folgenden werden die durchgeführte Analytik, die Versuchsanlagen und die genutzten Berechnungsgrundlagen beschrieben.

3.1.1 Analytik der chemisch-physikalischen und verfahrenstechnischen Messgrößen

Zunächst erfolgt eine kurze Beschreibung der erfassbaren Messgrößen, welche während der praktischen Versuche an der Seiherschneckenpresse aufgenommen wurden. Diese lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Die chemisch-physikalischen Messgrößen wurden weitestgehend im Labor ermittelt, die verfahrenstechnischen Messgrößen wurden direkt am Versuchsstand aufgenommen. Die Messgrößen beider Kategorien eignen sich sowohl für eine sinnvolle Abschätzung der Pressarbeit, als auch für die Berechnung weiterer Kenngrößen der Seiherschneckenpresse.

Das wichtigste Merkmal, welches eine Veränderung im Ablauf der Pressversuche zulässt, ist die prozentuale Leistung der Seiherschneckenpresse. Diese ermöglicht die Justierung und Analyse unterschiedlicher Presskonfigurationen und kann über die Schaltschrank-Steuerung des Pressenantriebs variiert werden.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes der gepressten Biertreber am Pressenauslauf wurden je nach Konfiguration der Presse separate Proben in verschließbaren 500 ml Laborflaschen gesammelt und zur Analyse auf den Restwassergehalt (beziehungsweise die Trockensubstanz) im Labor untersucht. Zusätzlich wurden Vergleichsproben der frischen, ungespressten Biertreber gesammelt und analysiert.

In Kombination mit den Biertreber-Proben wurden während des Pressvorgangs kleine Glasfläschchen mit dem Biertreber-Presssaft gesammelt. Dieser wurde auf seinen chemischen Sauerstoffbedarf, kurz CSB-Wert, hin untersucht, um sowohl den Aufschluss der Biertreber-Zellstruktur, als auch das mögliche Potenzial einer Biogasfermentation beurteilen zu können. Für die Erfassung des CSB in flüssigen Proben wurden Küvettenschnelltests der Hach Lange GmbH, Düsseldorf (LCK 014: Messbereich 1–10 g/l; LCK 914: Messbereich 5–60 g/l)

verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden die Proben vor der Analyse für zehn Minuten bei 15.000 U/min zentrifugiert. Ein definiertes (und gegebenenfalls verdünntes) Probevolumen wurde zunächst in die Küvetten pipettiert und anschließend für zwei Stunden bei 148°C oxidiert. Die dabei auftretende Grünfärbung des Cr^{3+} , die mit dem chemischen Sauerstoffbedarf der Probelösung korreliert, wurde mittels Photometer (Hach Lange GmbH, DR 2800) bei einer Wellenlänge von 605 nm bestimmt. Die CSB-Konzentration konnte direkt am Photometer abgelesen werden.

Anorganisch und organisch gebundener Stickstoff wurden durch einen Aufschluss mit Peroxodisulfat zu Nitrat oxidiert. Die Nitrat-Ionen reagierten anschließend in schwefel- und phosphorsaurer Lösung mit 2,6-Dimethylphenol zu einem Kitrophenol. Dabei war eine Gelbfärbung der Lösung zu beobachten. Auch hier wurden Küvettenschnelltests (LCK 388: Messbereich 20–100 mg/l) der Hach Lange GmbH eingesetzt. Zur Probenvorbereitung wurden die Proben vor der Analyse für zehn Minuten bei 15.000 U/min zentrifugiert. Je nach zu erwartender Stickstoffkonzentration musste die Probe anschließend verdünnt werden. Der Aufschluss der Probe erfolgte bei 100°C für 60 Minuten. Nach einer Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Aufschlusslösung mit schwefel- und phosphorsaurer Lösung sowie 2,6-Dimethylphenol vermischt. Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten wurde die Verfärbung zu Nitrophenol, deren Intensität mit der Gesamtstickstoff-Konzentration korreliert, photometrisch (Hach Lange GmbH, DR 2800) bei 340 nm gemessen. Die Gesamtstickstoff-Konzentration konnte direkt am Photometer abgelesen werden.

Jeder prozentualen Leistung der Presse lässt sich eine bestimmte Drehzahl der Schneckenwelle zuordnen. Da für diesen Zweck keine digitale Erfassung über den Schaltschrank möglich ist, wurde die Drehzahl visuell mittels einer Markierung am auslaufseitigen Ende der Presse und einer Zeitmessung erfasst.

Ebenso kann der prozentualen Leistung eine bestimmte Stromaufnahme des Antriebsmotors zugeordnet werden. Diese konnte im Display des Schaltschranks abgelesen werden.

Der Massenstrom, der durch die Presse befördert wird, wird ermittelt, indem der Austrag einer bestimmten Masse an Biertrebern in einer bestimmten Zeit gesammelt und gewogen wird.

Eine weitere Größe stellt die Verweilzeit der Biertreber in der Presse beziehungsweise die Durchlaufzeit der Biertreber durch die Presse dar (Leusden, 1965). Je nach Konfiguration des Schneckenantriebs ergaben sich unterschiedliche Durchlaufgeschwindigkeiten der Biertreber, wodurch im Nachhinein auf den axialen Förderwirkungsgrad der jeweiligen Pressenkonfiguration geschlossen werden konnte (Schein, 2002). Im Rahmen der

Versuchsdurchführungen wurde die Durchlaufzeit über das Zusetzen kleiner, bunter Papierschnipsel ermittelt. Das heißt, dass nach Zugabe der Schnipsel am Biertreber-Einlauf die Zeit bis zum Austritt der Schnipsel aus der Presse erfasst wurde. Dabei ist es sinnvoll, aus mehreren Verweilzeitmessungen jeweils eine mittlere Durchlaufzeit zu bestimmen.

3.1.2 Berechnungen zu den Pressversuchen

Durch die Erfassung der Messgrößen aus den Pressversuchen ist es möglich, weitere charakteristische Größen zu berechnen. Diese lassen sowohl eine Einschätzung der technischen Leistung, als auch der wirtschaftlichen Belange des Pressvorgangs zu.

Dabei handelt es sich mit Ausnahme der Presseffizienz um verfahrenstechnische Merkmale.

Wie zuvor bereits erwähnt, lässt sich durch eine Verweilzeitmessung der Biertreber beim Durchlaufen durch die Presse die zugehörige axiale Biertreber-Durchlaufgeschwindigkeit [V_{ax}] ermitteln. Dies ist mit der Länge der Schneckenpresskammer [x] wie folgt möglich:

$$\text{Formel 1} \quad V_{ax} [m/s] = \frac{x}{t_{\text{Durchlauf,mittel}}}$$

Durch die Bestimmung der Schneckendrehzahl [n] lässt sich außerdem die axiale Schneckenvorschubgeschwindigkeit [U_{ax}] ermitteln.

$$\text{Formel 2} \quad U_{ax} [m/s] = \omega \cdot R \cdot \tan \gamma = (2 \cdot \pi \cdot n) \cdot R \cdot \tan \gamma$$

Dabei steht R für den Radius der Schneckenwelle (bis zum Ende der Schneckenstege), γ für den Steigungswinkel des Schneckenstegs und ω für die Winkelgeschwindigkeit der Schneckenwelle.

Bildet man den Quotienten aus Formel 2 und Formel 1, so ergibt sich der axiale Förderwirkungsgrad der Schneckenwelle, der eine gute Einschätzung der aktuellen Pressenkonfiguration und des laufenden Betriebszustandes der Presse zulässt.

$$\text{Formel 3} \quad \alpha [-] = \frac{U_{ax}}{V_{ax}}$$

Der Förderwirkungsgrad (Leusden, 1965) wird etwas anders ermittelt, stellt aber eine ähnliche Kennzahl zum axialen Förderwirkungsgrad in der Arbeitszone einer Schneckenpresse dar.

$$\text{Formel 4} \quad \eta [-] = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{M_{\text{dreh}} \cdot n}$$

Für die Messungen ist es nötig, dass ein geeignetes Messinstrument zur Erfassung des Volumenstroms und vor allem der Druckdifferenz zur Verfügung steht. Eine Ergänzung zur Bestimmung des radialen Pressdruckes kann beispielsweise im Bereich der Seihflächen eingegliedert werden. Eine Druckmessung wird aufgrund der möglichen Einschätzung des Kompressionsvorgangs als sehr sinnvoll betrachtet, eine entsprechende Nachrüstung kommt aber hauptsächlich für die Größenordnung des Labormaßstabs in Frage (Schein, 2002) (Leusden, 1965) (Ward, 1976).

Durch Produktbildung der beobachteten Stromaufnahme mit der Betriebsspannung des Antriebsmotors lässt sich die aktuelle Leistung P des Pressenantriebs berechnen.

$$\text{Formel 5} \quad P_{\text{Presse}} [W] = U_{\text{Motor}} \cdot I_{\text{aufgenommen}}$$

Diese Größe stellt sich erst dann als sinnvolles Kriterium zur Einschätzung der Pressarbeit heraus, wenn man den Wert in Bezug zur entsprechenden Leistung beim Leerlauf der Presse setzt. Vergleichsmessungen der gleichen prozentualen Pressleistungen mit der leeren Presskammer liefern die zugehörigen Stromaufnahmen des Antriebsmotors im Leerlauf. Aus der Differenz dieser beiden Leistungen lässt sich dann beurteilen, in welchem Maß die eingesetzte Energie durch den Antriebsmotor auf die Biertreber übergeht.

Nach einem ähnlichen Prinzip lässt sich das durch den Antriebsmotor auf die Biertreber einwirkende Drehmoment bestimmen. Das Drehmoment M als Quotient aus aufgewendeter Pressleistung zur aktuellen Winkelgeschwindigkeit der Schneckenwelle gibt Auskunft über das Maß, welche Kraft durch den Pressvorgang von der Schneckenwelle auf die Biertreber übertragen wird (Bolder, 1984).

$$\text{Formel 6} \quad M_{\text{dreh}} [Nm] = \frac{P_{\text{Presse}}}{\omega} = \frac{P_{\text{Presse}}}{2 \cdot \pi \cdot n}$$

Als weitere, nun jedoch eher wirtschaftlich einzuschätzende Kenngröße ist die spezifische mechanische Energieeinleitung (SME) zu sehen. Durch den zeitlichen Bezug der Kenngröße ist diese als Maß für die investierte Arbeit in den Pressvorgang, sowie für die Beurteilung des kontinuierlich ablaufenden Prozesses gut geeignet (Schein, 2002) (Werner, 1975).

$$\text{Formel 7} \quad SME [kWh/kg] = P_{\text{Presse}} \cdot \dot{m}^{-1}$$

Verwendet man anstatt des Biertreber-Massenstroms den Presswasser-Massenstrom, bewertet die SME den Pressvorgang anhand des abfließenden Expulsats. Da in unserem Fall das Pressergebnis des Feststoffs im Vordergrund steht, spielt im Rahmen dieser Arbeit nur der Biertreber-Massenstrom eine Rolle.

Bei der Berechnung von Pressleistung, Drehmoment und SME müssen noch die verschiedenen dissipativen Wirkungsgrade berücksichtigt werden. Aufgrund der Verlustleistungen von Motor und Übersetzung/Getriebe reduziert sich die gesamte Antriebsleistung auf eine entsprechend niedrigere Effektivleistung der Schneckenpresse.

Als chemisch-physikalische Leistungscharakteristik der Presse kann die so genannte „Presseffizienz“ betrachtet werden (Schneider, et al., 1986). Diese stellt als Quotient aus entwässertem Ausgabegut und feuchtem Aufgabegut eine dimensionslose Kennzahl der Presse dar. Sinnvolle Werte dieser Größe müssen im Zuge dieses Forschungsprojektes erarbeitet werden, jedoch ergibt sich für die Presseffizienz aus dem ersten Meilenstein ein Grenzwert, die so genannte „kritische Presseffizienz“, für eine effektive Arbeit der Presse. Ein Bezug zum aktuellen Wassergehalt der Ausgangstreber muss stets berücksichtigt werden.

Formel 8
$$\varepsilon_{Press}[-] = 1 - \frac{Wassergehalt_{Ausgabegut}}{Wassergehalt_{Aufgabegut}}$$

Eine weitere Kennzahl zur Beurteilung des Pressvorgangs stellt das Förderverhältnis dar. Dabei wird durch den Quotienten aus Durchsatz und maximal möglichem Durchsatz die Arbeitsfähigkeit der Presse beschrieben.

Formel 9
$$\Omega[-] = \frac{\dot{V}}{\dot{V}_{max}}$$

Für die Bestimmung des Volumendurchsatzes bedarf es einer geeigneten Messapparatur, der zugehörige maximale Durchsatz kann nach *Leusden* berechnet werden (Leusden, 1965).

Rheologische Kenngrößen

An dieser Stelle soll auf die zwei wichtigsten Kenngrößen, die Schubspannung und die Scherrate, verwiesen werden. Für weiter reichende Studien zur Rheologie von Biertrebern sind diese Größen essentielle Grundlagen.

Die Schubspannung, allgemein definiert als Quotient aus der wirkenden Kraft auf die Querschnittsfläche, berechnet sich für Schneckenmaschinen nach *Leusden* (Leusden, 1965) wie folgt:

$$\text{Formel 10} \quad \tau [Pa] = \frac{M_{dreh}}{2 \cdot A \cdot \Delta L}$$

Dabei entspricht A der Querschnittsfläche und ΔL dem Abschnitt der Presskammer, durch den das zu pressende Material bewegt wurde.

Für die Berechnung der Scherrate bedarf es einer etwas ausführlicheren Betrachtung. Allgemein ist die Scherrate einer einfachen Scherströmung als Ableitung der Strömungsgeschwindigkeit nach der Ortskoordinate des Strömungsquerschnittes zu verstehen. In unserem Fall liegt eine so genannte Schraubenströmung bzw. eine zweiachsige Scherströmung vor. Dadurch ergibt sich ein mehrdimensionaler Geschwindigkeitsvektor, welcher die Berechnung einer verallgemeinerten Scherrate erforderlich macht. Diese ergibt sich unter Verwendung eines Geschwindigkeitsgradienten, welcher alle Ortskoordinaten des 3-D Geschwindigkeitsprofils der Biertreber-Strömung berücksichtigt (Braun, 2013).

$$\text{Formel 11} \quad \dot{\gamma} \begin{bmatrix} 1 \\ s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\delta v_x}{\delta x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_x}{\delta y} + \frac{\delta v_y}{\delta x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_x}{\delta z} + \frac{\delta v_z}{\delta x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_x}{\delta y} + \frac{\delta v_y}{\delta x} \right) & \frac{\delta v_y}{\delta y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_x}{\delta z} + \frac{\delta v_z}{\delta x} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_x}{\delta z} + \frac{\delta v_z}{\delta x} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_y}{\delta z} + \frac{\delta v_z}{\delta y} \right) & \frac{\delta v_z}{\delta z} \end{bmatrix}$$

Messmethoden

Die im Zuge der Versuchsarbeiten an der Seiherschneckenpresse erfassten Mess- und Kenngrößen sind in der Tabelle 3-1 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 3-1 Mess- und Kenngrößen im Zuge der Versuchsarbeiten an der Seiherschneckenpresse

Mess-/Kenngrößen		Durchführungszweck
Wassergehalt	[% absolut]	Beurteilung des laufenden Betriebs
Presseffizienz	[-]	Beurteilung laufender Betrieb
CSB-Wert	[mg/l]	Zustand Zellstruktur, Biogasertrag
Kjeldahl-Test	[% N TM]	Proteinauslaugung
Drehzahl	[1/min]	Vergleich Schneckenkonfigurationen
Massenstrom	[kg/h]	Durchsatzleistung
Stromaufnahme	[A]	Leistung der Presse
Leistung der Presse	[W]	Beurteilung der Pressarbeit
Drehmoment	[Nm]	Krafteinwirkung auf Birtreber
SME	[kWh/kg]	Rentabilität
Verweilzeit	[s]	Axiale Durchlaufgeschwindigkeit
Axialer Förderwirkungsgrad	[-]	Beurteilung des laufenden Betriebs

- Trockensubstanz (TS) und Glühverlust (GV)

Die Trockensubstanz (TS) der Probe wird nach DIN 38414 S2 ermittelt, dabei wird die Probe zunächst bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann der Gewichtsverlust bestimmt. Der Glühverlust (GV) ergibt sich durch Glühen der getrockneten Probe bei 550°C gemäß DIN 38414 S3. Der Glühverlust entspricht dabei der organischen Trockensubstanz, zurück bleiben alle mineralischen Bestandteile, auch Rohasche genannt. Die verwendeten Formeln sind im Folgenden dargestellt.

Formel 12
$$TS = \frac{m_{\text{Schale nach Trocknen}} - m_{\text{Schale}}}{m_{\text{Schale+Probe}} - m_{\text{Schale}}} * 100\%$$

mit:	TS:	Trockensubstanzgehalt [%]
	$m_{\text{Schale nach Trocknen}}$:	Masse Schale + Probe nach Trocknen [g]
	$m_{\text{Schale+Probe}}$:	Masse Schale + eingesetzte Probe [g]
	m_{Schale} :	Masse Schale (leer) [g]

Formel 13
$$GV = oTS = \frac{m_{\text{Schale nach Trocknen}} - m_{\text{Schale nach Glühen}}}{m_{\text{Schale+Probe}} - m_{\text{Schale}}} * 100\%$$

mit:	GV:	Glühverlust [%]
	oTS:	Gehalt an organischer Trockensubstanz [%]
	$m_{\text{Schale nach Trocknen}}$:	Masse Schale + Probe nach Trocknen [g]
	$m_{\text{Schale nach Glühen}}$:	Masse Schale + Probe nach Glühen [g]
	$m_{\text{Schale+Probe}}$:	Masse Schale + eingesetzte Probe [g]
	m_{Schale} :	Masse Schale (leer) [g]

- Chemischer Sauerstoffbedarf

Die Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB_{lös.}) der Presswasserproben erfolgte mittels Küvetten-Tests. Hierzu wurde 1 ml der zentrifugierten Probe in eine Küvette, gefüllt mit Reaktionsflüssigkeit, pipettiert, durchmischt, und zwei Stunden bei 148°C temperiert. Die organischen Bestandteile werden in der stark schwefelsauren Kaliumdichromat-Lösung unter Katalyse durch Quecksilbersulfat vollständig zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert. Die eintretende Grünfärbung des Reagens gibt den nötigen Sauerstoffbedarf der Probe an. Nach erneuter Durchmischung und Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur wird der Anteil an nicht verbrauchtem Kaliumdichromat photometrisch bei einer Wellenlänge von 605 nm gemessen. Das Photometer ermittelt aus der gemessenen Extinktion den Wert der Probe.

3.1.3 Versuchsanlage der Seiherschneckenpresse

Für die mechanische Entwässerung kam eine Seiherschneckenpresse, für den Nachweis der biologischen und thermischen Verwertbarkeit eine Batch-Gärtest-Apparatur sowie eine Feuerungsanlage zum Einsatz.



Abbildung 3-1 Versuchsanlage der Seiherschneckenpresse. Bauteile: 1. Vorratsbehälter, 2. Dosierschnecke, 3. Einlauf, 4. Presskammer, 5. Presskammer Austrag, 6. Elektromotor/Keilriemen, 7. Sammelbecken, 8. Sammelbehälter

In Abbildung 3-1 ist der Versuchszustand der Seiherschneckenpresse zum Pressen von Biertrebern zu sehen, der bei der Brauerei Schneider Weisse in Kelheim aufgebaut ist. Die Schneckenpresse besitzt einen Vorratsbehälter [1], in dem die Biertreber durch die Dosierschnecke [2] kontrolliert hinzugegeben werden können. Die Dosierschnecke ist eine reine Förderschnecke, es wird keine Vorentwässerung durchgeführt. Die Dosierschnecke fördert die Biertreber direkt in den Einlauf [3] der Presse. Nun werden die Biertreber durch die Schneckenwelle in der Presskammer [4] komprimiert und somit entwässert. Wie in Abbildung 3-2 zu sehen, besteht die Schneckenwelle aus mehreren einzelnen Segmenten, die modular herausgenommen werden können.

Die Kompression der Biertreber wird bei dieser Seiherschneckenpresse durch eine Verjüngung der Presskammer und durch eine Verbreiterung des Durchmessers der Schneckenwelle erreicht. Die Biertreber werden nach dem Entwässerungsvorgang aus der Presskammer ausgetragen [5]. Die Seiherschneckenpresse wird von einem Elektromotor angetrieben, der mit einem Keilriemen verbunden und übersetzt wird [6]. Um das Presswasser-Expulsat aus der Seiherschneckenpresse zu entfernen, ist unter der Presskammer ein trichterförmiger Auslauf angebracht. Die Fest-Flüssig-Trennung wird bei der Presse durch die Seiherstäbe praktiziert. Beim Durchlaufen der Biertreber durch die Presskammer wird das Material gegen die Innenwandung der Seiherstäbe gepresst und entwässert. Das Presswasser-Expulsat kann nun durch den Auslauf in ein Sammelbecken [7] einfließen und wird anschließend durch eine Pumpe in einen Sammelbehälter [8] überführt. Um zu gewährleisten, dass der Auslauf der Presse nicht verstopft, besitzt diese eine weitere Pumpe am Auslauf.

Die Schneckenwelle ist nur an einem Punkt in der Maschine befestigt, ansonsten liegt die Welle frei und wird durch die befüllte Presskammer zentriert. Am Ende der Welle sind Abschlussringe montiert, die den Massendurchfluss des zu pressenden Gutes verringern und somit eine höhere Kompression erzeugen. Es kann sowohl der Durchmesser der Abschlussringe als auch der Winkel des konischen Teils verändert werden, um verschiedene Kompressionsdrücke am Auslauf zu erreichen. Unterhalb des Auslaufs befindet sich ein tragbarer Sammelbehälter, um die Biertreber aufzufangen.

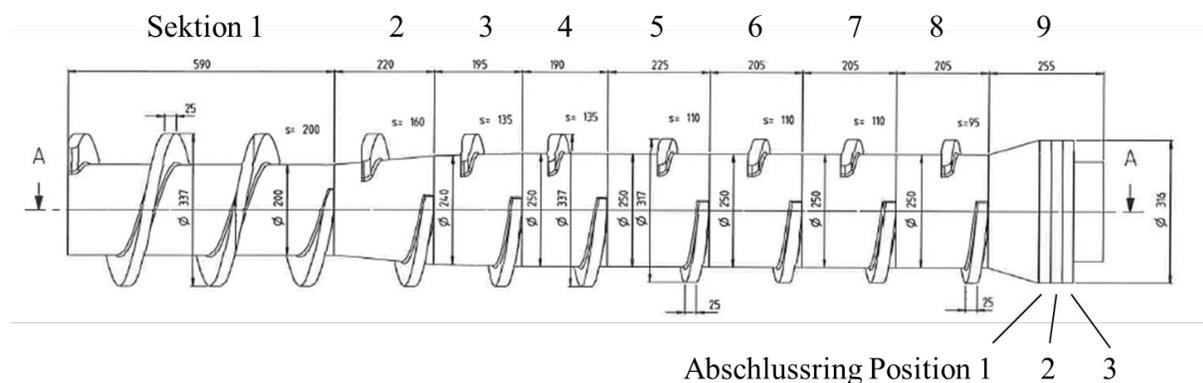


Abbildung 3-2 Schneckenwelle der Versuchspressse mit den jeweiligen Sektionen für den Einbau der unterschiedlichen Segmente

Die am Versuchsstand befindliche Schneckenwelle besteht aus mehreren Segmenten, welche modular aufgebaut sind. Die Schneckenwelle des Versuchsstandes in Kelheim besitzt neun Segmente, die in Länge und Form deutlich variieren können. Der Durchmesser der

Presskammer zwischen Sektion 1 und Sektion 4 beträgt 340 mm. In Sektion 1 werden die Biertreber in die Presse eingefüllt und anschließend durch die rotierende Schneckenwelle einerseits verdichtet, andererseits zu Sektion 2 gefördert. Bei Sektion 2 verbreitert sich die Schneckenwelle von 200 mm auf 240 mm, um das Volumen der Presskammer zu verkleinern. Der Massenfluss der Biertreber sollte hierbei konstant bleiben, sodass die Presse immer gefüllt ist, um eine Kompression der Biertreber zu bewirken. Das Modul in Sektion 3 verbreitert die Schneckenwelle ein weiteres Mal, jedoch hier nur von 240 mm auf 250 mm, um weiterhin mehr Druck auf die Biertreber zu geben. In Sektion 4 wird das Material nur gefördert, da sich ab Sektion 5 die Presskammer verjüngt. Die Presskammer besitzt nun einen Durchmesser von 320 mm. Somit wird eine weitere Kompressionsstufe in den Pressvorgang eingebaut.

In Sektion 6 wird in verschiedenen Versuchen ein zusätzlicher Drosselring angebracht, der einen konischen und einen zylindrischen Anteil besitzt. Somit können die Biertreber weiter komprimiert werden, wodurch das Komprimat weiter entwässert wird. Die Sektionen 7 und 8 fördern die Biertreber, um anschließend in Sektion 9 einen höheren Druck auf das Komprimat auszuüben, welches durch den hinteren Drosselring hervorgerufen wird. Anschließend werden die Biertreber, an dem Abschlussring der Schneckenwelle vorbei, aus der Presskammer gedrückt und fallen in den tragbaren Sammelbehälter, der unter dem Auslauf steht. Die Biertreber können so entlang einer Schneckenwelle zweimal gepresst werden.

Die unterschiedlichen Konfigurationen der Schneckenpresse mit den Maßen des jeweils verbauten Presszylinders sind in der Tabelle 4-2 im Abschnitt „4.1.2 Versuche ohne Vorpressung“ detailliert beschrieben.

3.2 Verwendete Biogasanlagen

Die flüssigen Pressrückstände wurden in kontinuierlichen Vergärungsversuchen im Technikumsmaßstab und in einer Container-Biogasanlage am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik in Sulzbach Rosenberg untersucht und werden im Folgenden beschrieben.

3.2.1 Kleine Technikumsanlage

Im Technikumsmaßstab stand ein einstufiger Nassfermenter zur kontinuierlichen Vergärung des Presswassers zur Verfügung. Die Versuche wurden im Vorfeld zu den Versuchen in der Container-Biogasanlage durchgeführt, um belastbare Aussagen hinsichtlich Verweilzeit und Raumbelastung zu erhalten. Abbildung 3-3 zeigt den Biogasreaktor im Technikumsmaßstab.



Abbildung 3-3 Biogasreaktor im Technikumsmaßstab

Das Presswasser wurde in einem stehenden, ideal durchmischten Rührkesselreaktor mit einem Nettovolumen von 20 Litern vergoren. Um eine gute Substratverteilung zu erreichen, wurde der Reaktor kontinuierlich durchmischt. Zur Temperierung sind die Reaktoren vollständig mit Heizband umwickelt und isoliert. Die Temperatur wurde über einen Regler mit PT-1000 Temperatursensor eingestellt. Unabhängig davon wurden die Temperatur und der pH-Wert durch eine pH-Sonde gemessen und kontrolliert. Beschickt wurde der Reaktor über ein getauchtes Rohr im 45-Grad-Winkel. Dadurch kann Substrat zugegeben werden, ohne dass Biogas entweicht. Die Entnahme des Gärablaufs erfolgt über das Ablassrohr. Über den Reaktorkopfraum entweicht das produzierte Biogas und wird in einem Gas-Sack gesammelt. Die Zusammensetzung des Biogases wurde täglich gemessen und überprüft.

3.2.2 Container-Biogasanlage

Zur kontinuierlichen Vergärung wurde eine Container-Biogasanlage genutzt. Diese besteht aus einem Vorlagebehälter, einem Nassfermenter, einer Anlagensteuerung sowie einem Gasanalysegerät. Abbildung 3-4 zeigt den Vorlagebehälter und die Container-Biogasanlage.



Abbildung 3-4 Vorlagebehälter (links) und Container-Biogasanlage (rechts). Bauteile: 1. Rührwerk, 2 und 3. Schlauch, 4. Exzentrerschneckenpumpe, 5. Nassfermenter, 6. Trommelgaszähler

Der Vorlagebehälter diente zur Zwischenspeicherung des Presswassers und war mit einem Rührwerk [1] ausgestattet, um den Inhalt vor der Zugabe in den Reaktor zu homogenisieren. Über einen Schlauch [2 und 3] wurde das Presswasser mittels Exzentrerschneckenpumpe [4] in den Nassfermenter [5] gepumpt. Der Reaktor ist als liegender, durchmischter Rührkessel ausgeführt, mit einem Nettovolumen von ca. 600 Litern. Zur Durchmischung des Reaktors ist ein Paddelrührwerk zentral installiert. Über den Reaktorkopf entweicht das Biogas, wird in einem Trommelgaszähler [6] gezählt und zu einem Gasanalysegerät geleitet. Die Gasleitung ist so gestaltet, dass das feuchte Biogas zunächst eine Kondensatfalle passiert. Zur Erfassung möglicher Gasleckagen ist ein Gaswarnsystem installiert, um bei unzulässigen Gaskonzentrationen den Innenraum vom elektrischen Netz abzuschalten und die Gefahr von Zündfunkenbildung zu verhindern. Gleichzeitig erfolgt eine Zwangsbelüftung des Containers mit Frischluft. Zur Anlagensteuerung und Prozessüberwachung ist ein Steuerschrank integriert, der mit einer pH- und Temperaturmessung, sowie einer Steuereinheit ausgerüstet ist.

3.2.3 Berechnungen zu den Biogasversuchen

Für die Auswertung und Beurteilung der Ergebnisse aus den Biogasversuchen wurden die im Folgenden aufgeführten Berechnungen durchgeführt. Um die Qualität der Fermentation beurteilen zu können, wurden die Raumbelastung der Trockensubstanz, die durchschnittliche Verweilzeit des Substrats im Fermenter und das entstandene Volumen an Biogas, der spezifische Biogasertrag sowie die Massenbilanzierung berechnet.

3.2.3.1 Raumbelastung

Die Raumbelastung gibt an, wieviel Kilogramm organische Trockensubstanz dem Reaktor pro Volumen- und Zeiteinheit zugeführt wird. Die Berechnung erfolgt gemäß:

Formel 14
$$B_R = \frac{\dot{m} \cdot c_{oTS}}{V_R}$$

mit B_R : Raumbelastung [$\text{kg}_{oTS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$]

\dot{m} : Zugeführter Frischmassestrom pro Tag [$\text{kg}_{FM} \cdot \text{d}^{-1}$]

c_{oTS} : Organikkonzentration Substrat [% TS]

V_R : Reaktorvolumen [m^3]

3.2.3.2 Verweilzeit

Die hydraulische Verweilzeit gibt an, wie lange das Substrat durchschnittlich im Fermenter verweilt. Die Berechnung erfolgt gemäß:

Formel 15
$$t_H = \frac{V_R}{\dot{V}}$$

mit t_H : Hydraulische Verweilzeit [d]

V_R : Reaktorvolumen [m^3]

\dot{V} : Zugeführter Substratvolumenstrom pro Tag [$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$]

Beide Parameter sind entscheidend für die Auslegung von Biogasanlagen, um eine optimale Abbauleistung und einen stabilen Prozess unter wirtschaftlichen Kriterien zu erreichen.

3.2.3.3 Norm-Biogasvolumen

Zuerst wurde das gemessene Biogasvolumen (V_{Mess}) um den Luftanteil im Biogas korrigiert:

Formel 16
$$V_K = V_{Mess} \cdot \left(1 - \frac{\varphi_{O_2}}{f_{O_2, Luft}} \right)$$

mit: V_K : Korrigiertes Biogasvolumen [l]

V_{Mess} : Gemessenes Biogasvolumen [l]

φ_{O_2} : Gemessener Sauerstoffanteil im Biogas [Vol.-%]

$f_{\text{O}_2,\text{Luft}}$: Sauerstoffanteil in Luft (0,209) [Vol.-%]

Das korrigierte Biogasvolumen wurde abhängig von der täglichen Temperatur, dem Luftdruck und dem Wasserdampf-Partialdruck auf Normbedingungen umgerechnet:

Formel 17
$$V_N = V_K \cdot \frac{(p_i - p_V)}{p_N} \cdot \frac{T_N}{T_i}$$

mit: V_N : Norm-Biogasvolumen [NI]

V_K : Korrigiertes Biogasvolumen [l]

p_N : Norm-Druck (1013,25) [mbar]

p_i : Tages-Luftdruck [mbar absolut]

p_V : Wasserdampf-Partialdruck (73,9 bei 40°C) [mbar]

T_i : Tages-Temperatur [K]

T_N : Norm-Temperatur (273,15) [K]

Durch die Luftkorrektur des Biogasvolumens müssen die CH₄- und CO₂-Konzentrationen korrigiert werden. Im ersten Schritt wird dazu das CH₄- und CO₂-Normvolumen berechnet, dann die korrigierten Gaskonzentrationen:

Formel 18
$$V_{\text{CH}_4} = V_N \cdot \varphi_{\text{CH}_4,\text{Mess}}$$

Formel 19
$$V_{\text{CO}_2} = V_N \cdot \varphi_{\text{CO}_2,\text{Mess}}$$

mit: V_{CH_4} : CH₄-Normvolumen [NI]

V_{CO_2} : CO₂-Normvolumen [NI]

$\varphi_{\text{CH}_4,\text{Mess}}$: Gemessene CH₄-Konzentration [Vol.-%]

$\varphi_{\text{CO}_2,\text{Mess}}$: Gemessene CO₂-Konzentration [Vol.-%]

Formel 20
$$\varphi_{CH_4,k} = \frac{V_{CH_4}}{(V_{CH_4} + V_{CO_2})} \cdot 100\%$$

Formel 21
$$\varphi_{CO_2,k} = \frac{V_{CO_2}}{(V_{CH_4} + V_{CO_2})} \cdot 100\%$$

mit: $\varphi_{CH_4,k}$: Korrigierte CH₄-Konzentration [Vol.-%]

$\varphi_{CO_2,k}$: Korrigierte CO₂-Konzentration [Vol.-%]

3.2.3.4 Spezifischer Biogasertrag

Der spezifische Methanertrag, bezogen auf CSB-Masse, und der spezifische Biogasertrag, bezogen auf oTS-Masse, berechnen sich aus den Normvolumina:

Formel 22
$$Y_{CSB} = \frac{V_N}{m_{CSB,Zulauf}}$$

Formel 23
$$Y_{oTS} = \frac{V_N}{m_{oTS,Zulauf}}$$

mit: Y_{CSB} : CSB-Methanertrag [NI · kg_{CSB}⁻¹]

Y_{oTS} : oTS-Biogasertrag [NI · kg_{oTS}⁻¹]

V_N : Norm-Biogasvolumen [NI]

$m_{CSB,Zulauf}$: CSB-Masse Zulauf [kg_{CSB}]

$m_{oTS,Zulauf}$: oTS-Masse Zulauf [kg_{oTS}]

3.2.3.5 Massenstrombilanzierung

Beim anaeroben Abbau von organischem Material zu Biogas gelten wie bei allen Prozessen mit Stoffumsätzen die Materie- und Energieerhaltungssätze (Seyfried, et al., 1993). Die allgemeine Gültigkeit von Stoff- und Energiebilanzen ist eine Möglichkeit, Analyse- und Messergebnisse auf Plausibilität zu prüfen. Dazu wurde eine CSB-Massenstrombilanzierung durchgeführt. Abbildung 3-5 zeigt den Bilanzierungsrahmen mit berücksichtigten Stoffströmen.

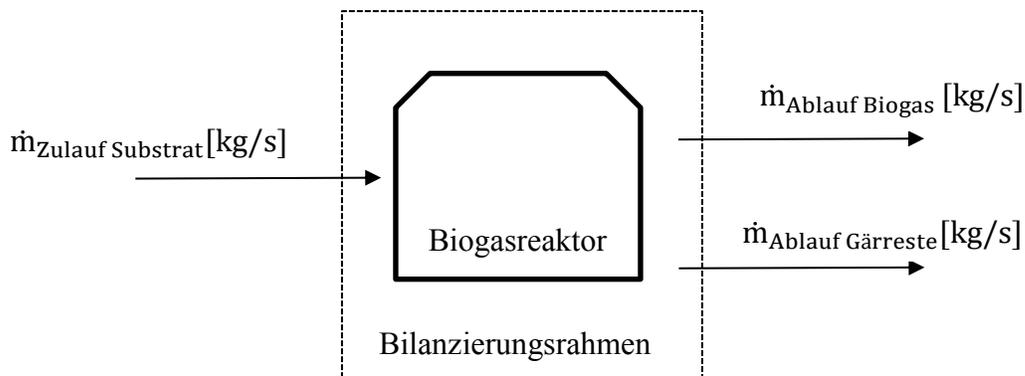


Abbildung 3-5 Rahmen für die CSB-Bilanzierung mit den berücksichtigten Stoffströmen im Zu- und Ablauf

Für die CSB-Bilanzierung wurden die CSB-Massenströme im Zulauf und im Ablauf berechnet. Es gilt folgender Grundsatz:

Formel 24
$$\dot{m}_{CSB,Zulauf} = \sum \dot{m}_{CSB,Ablauf}$$

mit: $\dot{m}_{CSB,Zulauf}$: CSB-Massenstrom Zulauf [kg_{CSB}/s]

$\dot{m}_{CSB,Ablauf}$: Summe CSB-Massenstrom Ablauf [kg_{CSB}/s]

Der CSB-Massenstrom Zulauf berechnet sich nach:

Formel 25
$$\dot{m}_{CSB,Zulauf} = \dot{V}_{Substrat} * c_{CSB,Substrat}$$

mit: $\dot{m}_{CSB,Zulauf}$: CSB-Massenstrom Zulauf [kg_{CSB}/s]

$\dot{V}_{Substrat}$: Volumenstrom Substrat [m^3/s]

$c_{CSB,Substrat}$: CSB-Konzentration Substrat [g_{O_2}/l]

Der zugeführte CSB-Massenstrom wird zu Biogas umgesetzt oder verlässt den Reaktor als Ablauf. Die Summe der austretenden CSB-Massenströme berechnet sich gemäß:

$$\text{Formel 26} \quad \sum \dot{m}_{CSB,Ab} = \dot{m}_{CSB,Biogas} + \dot{m}_{CSB,Ablauf}$$

mit: $\dot{m}_{CSB,Ab}$: Summe CSB-Massenstrom Ablauf [kg_{CSB}/s]

$\dot{m}_{CSB,Biogas}$: CSB-Massenstrom Biogas [kg_{CSB}/s]

$\dot{m}_{CSB,Ablauf}$: CSB-Massenstrom Ablauf [kg_{CSB}/s]

Anhand der vollständigen Oxidation von CH₄ zu CO₂ kann der CSB-Massenstrom als Biogas berechnet werden, CO₂ als Endoxidationsstufe des Kohlenstoffs besitzt kein CSB-Äquivalent (Seyfried, et al., 1993).



Aus 1 kg abgebautem CSB entstehen 0,35 Nm³ Methan gemäß Formel 27. Unter der Annahme, dass zirka 10 % des abgebauten CSB in Biomasse umgewandelt wird, wurde bei der Bilanzierung mit einem Methanertrag von 0,32 Nm³ gerechnet (Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 2006). Spurengase wie H₂ und H₂S blieben wegen der geringen Konzentrationen unberücksichtigt.

Der CSB-Massenstrom im Ablauf berechnet sich nach Formel 28. Bei der Bilanzierung galt die Annahme, dass der Zulaufvolumenstrom gleich dem Ablaufvolumenstrom ist.

$$\text{Formel 28} \quad \dot{m}_{CSB,Ablauf} = \dot{V}_{Ablauf} * c_{CSB,Ablauf}$$

mit: $\dot{m}_{CSB,Ablauf}$: CSB-Massenstrom Ablauf [kg_{CSB}/s]

\dot{V}_{Ablauf} : Ablaufvolumenstrom [m³/s]

$c_{CSB,Ablauf}$: CSB-Konzentration Ablauf [g_{O2}/l]

Um die Ergebnisse auf Plausibilität zu prüfen, wurde die CSB-Wiederfindungsrate berechnet. Eine Abweichung von bis zu ± 20 % wird dabei noch toleriert.

$$\text{Formel 29} \quad \eta_{CSB,Wiederfindung} = \frac{\dot{m}_{CSB,Biogas} + \dot{m}_{CSB,Ablauf}}{\dot{m}_{CSB,Zulauf}} * 100\%$$

mit: $\eta_{CSB,Wiederfindung}$: CSB-Wiederfindungsrate [%]

$\dot{m}_{CSB,Biogas}$: CSB-Massenstrom Biogas [kg_{CSB}/s]

$\dot{m}_{CSB,Ablauf}$: CSB-Massenstrom Ablauf [kg_{CSB}/s]

$\dot{m}_{CSB,Zulauf}$: CSB-Massenstrom Zulauf [kg_{CSB}/s]

Um den Biogasprozess zu beurteilen, berechnet man den CSB-Abbau, also das Verhältnis des CSB-Massenstroms Biogas zu dem CSB-Massenstrom Zulauf, siehe Formel 30:

Formel 30
$$\eta_{CSB,Abbau} = \frac{\dot{m}_{CSB,Biogas}}{\dot{m}_{CSB,Zulauf}} * 100\%$$

mit: $\eta_{CSB,Abbau}$: CSB-Abbaurrate [%]
 $\dot{m}_{CSB,Biogas}$: CSB-Massenstrom Biogas [kg_{CSB}/s]
 $\dot{m}_{CSB,Zulauf}$: CSB-Massenstrom Zulauf [kg_{CSB}/s]

Der CSB-Abbau dient zur Beurteilung der Vergärungsversuche, um die optimale Verweilzeit und Raumbelastung für die Vergärung des Presswassers zu ermitteln. Anhand dieser Daten wurde das nötige Reaktorvolumen der Biogasanlage abgeschätzt und darauf aufbauend die Wirtschaftlichkeitsabschätzung durchgeführt.

3.3 Verwendete Feuerungsanlagen

Die thermische Verwertung der Pressrückstände erfolgte in zwei verschiedenen Feuerungen am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik in Sulzbach Rosenberg, einer Muldenfeuerung und einer Rostfeuerung. Des Weiteren wurden Untersuchungen an einem Versuchsstand des Technologie- und Förderzentrums (TFZ) in Straubing, einem modernen Hackschnitzelkessel (Guntamatic Powerchip 20/30), durchgeführt.

Mulden- und Rostfeuerung

Muldenfeuerung

Die Nennwärmeleistung beträgt $30 \text{ kW}_{\text{th}}$, die maximale Abgastemperatur bei Vollast 200°C , der maximale Abgasvolumenstrom 150 Nm^3 pro Stunde. In Abbildung 3-6 ist der Aufbau einer Muldenfeuerung dargestellt.

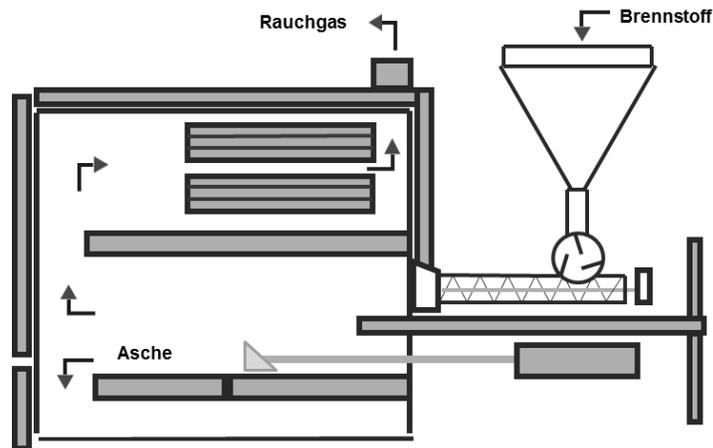


Abbildung 3-6 Prinzip-Skizze einer Muldenfeuerung

Der Feuerraum der Anlage unterteilt sich in einen Vorofen und eine Nachbrennkammer. Der Brennstoff wird mittels Stokerschnecke in den Vorofen eingetragen und unter Zugabe von Primär- und Sekundärluft, die über separate Luftlanzen eine direkte Anströmung des Glutbettes ermöglichen, verbrannt. Die Steuerung der Verbrennungsluft erfolgt über eine Lambda-Sonde. Der Brennstoff wird mit einem zeitlich variabel taktbaren Ascheschieber auf einer Länge von 150 mm über die wassergekühlte Brennmulde gefördert. Durch die Bewegung des Ascheschiebers sollen entstehende Schlackeschichten aufgebrochen und die Entstehung von Verblockungen verhindert werden. Im letzten Drittel der Brennmulde, das nicht vom Ascheschieber frei geräumt wird, erfolgt der restliche Ausbrand der Asche, bevor sie durch nachschiebende Asche in den Aschebehälter unter der Brennmulde abgeworfen wird. Nach dem Vorofen strömt das Rauchgas in die Nachbrennkammer, um eine ausreichend lange Verweilzeit zur Nachoxidation unverbrannter Rauchgaskomponenten, insbesondere von Kohlenmonoxid, zu realisieren.

Rostfeuerung

Die Nennwärmeleistung der Rostfeuerung beträgt 30–90 kW_{th}, mit einer Spitzenleistung von 100 kW_{th} und einem Kessel-Wirkungsgrad von zirka 91 %. Die maximale Abgastemperatur ist bei Vollast 200°C, der maximale Abgasvolumenstrom 260 Nm³ pro Stunde. Abbildung 3-7 zeigt das verfahrenstechnische Schema der Rostfeuerung.

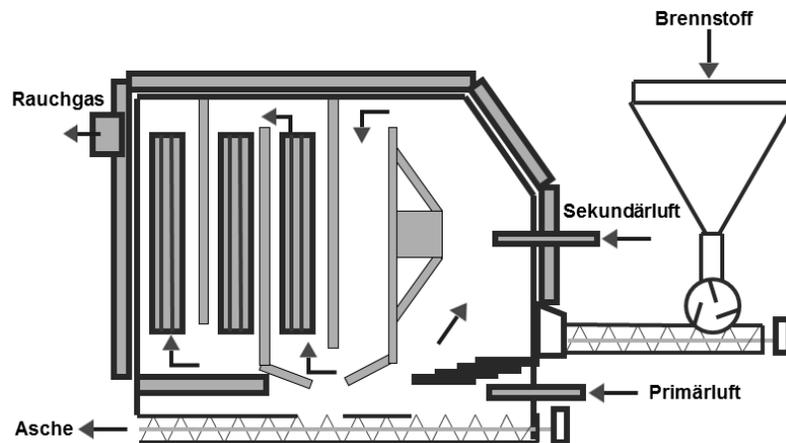


Abbildung 3-7 Prinzip-Skizze einer Rostfeuerung

Die Rostfeuerung ist mit einem automatischen Stufenrost ausgestattet, die Brennstoffzufuhr erfolgt über eine Stokerschnecke, die Entaschung über eine Ascheustragsschnecke. Zudem weist die Rostfeuerung eine Feuerraumaufteilung (Primär- und Sekundärbrennzone) auf. Die Luftzufuhr wird mittels Primär- und Sekundärluft geregelt. Es besteht zudem die Möglichkeit, mit Luftstufung eine Reduktion der NO_x-Emissionen zu erreichen. Das Rauchgas strömt durch dreizügige Wärmetauscherflächen mit automatischer Reinigung, die erzeugte thermische Energie wird so an den Heizkreislauf abgegeben. Zur Überwachung der Verbrennung sind im Brennraum, auf dem gesamten Abgasweg und dem Heizkreislauf, Sensoren für Temperatur, Druck und Volumenstrom angebracht.

Die Betriebsparameter der Feuerung wurden während der Versuche über eine Visualisierung dargestellt. Hierüber konnten die Temperaturen im Brennraum, die Verbrennungsluft- und Abgasvolumenströme und deren Temperaturen kontrolliert werden. Die Visualisierungsoberfläche erlaubt zudem auch die Ansteuerung eines Gebläses, über das der Druck im Brennraum reguliert werden kann. Alle Daten, die in der Visualisierung dargestellt werden, werden gespeichert und können nach den Versuchen ausgewertet werden.

Brennstoffeigenschaften

Die Charakterisierung der Brennstoffe umfasste eine Elementar- und eine Heizwertanalyse, die Pressrückstände stammten aus unterschiedlichen Presskampagnen.

Die Analysemethoden für die Pressrückstände und Holzhackschnitzel sowie die Vergleichswerte für Holzhackschnitzel sind in Tabelle 3-2 aufgeführt.

Tabelle 3-2 Analysemethoden der Brennstoffeigenschaften (Dorfner, 2013-2015)

Parameter	Einheit	Holzhackschnitzel (wasserfrei)	Analysenmethode
H _i (wf)	[MJ·kg _{TS} ⁻¹]	20.130	DIN EN 14918
H _u (wf)	[MJ·kg _{TS} ⁻¹]	18.810	DIN EN 14918
C _{ges}	[Mass.-%]	51,0	DIN EN 15104
H	[Mass.-%]	6,1	DIN EN 15104
N _{ges}	[Mass.-%]	0,23	DIN EN 15104
O (Diff.)	[Mass.-%]	42,0	DIN EN 15296
S _{ges}	[Mass.-%]	0,013	DIN EN 15289
Cl _{ges}	[Mass.-%]	-	DIN EN 15289
Asche	[Mass.-%]	0,72	DIN EN 14775
Schüttdichte	[kg·m ⁻³]	-	DIN EN 15103

Um die Feuerungsversuche unter emissionsrechtlichen Aspekten zu bewerten, musste der Pressrückstand klassifiziert werden. Gemäß dem europäischen Abfallverzeichnis könnten Biertreber dem Abfallschlüssel 02 07 99 zugeordnet werden. Dieser gilt für alle nicht konkret genannten Abfälle aus der Herstellung von alkoholischen und alkoholfreien Getränken, ausgenommen Kaffee, Tee und Kakao (Bundeministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2007).

Die emissionsrechtlichen Grenzwerte für eine thermische Verwertung sind aber nicht eindeutig festgelegt. Eine Möglichkeit der emissionsrechtlichen Klassifizierung besteht über Anhang 1.3 der 4. BimSchV. In diesem Teil sind Anlagen aufgeführt, die unter anderem zur Erzeugung von Prozesswärme dienen und bei denen andere Brennstoffe als die aus Anhang

1.2 der Verordnung genutzt werden. In der TA-Luft finden sich konkrete Grenzwerte für Anlagen der 4. BimSchV, Anhang 1.3, siehe Tabelle 3-3 (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2011).

Tabelle 3-3 „Emissionsgrenzwerte TA-Luft“ (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2011)

Gesamtstaub [mg/Nm ³]		Kohlenmonoxid [mg/Nm ³]	Stickstoffoxide [mg/Nm ³]	
≥ 1 MW	≤ 1 MW		≥ 1 MW	≤ 1 MW
20	50	250	400	500

Die Grenzwerte für Gesamtstaub, Kohlenmonoxid (CO) und Stickstoffoxide (NO_x) beziehen sich auf 11 Vol.-% Sauerstoff im trockenen Abgas. Die Werte wurden zur Auswertung und zum Vergleich der durchgeführten Feuerungsversuche angesetzt. Für SO₂ wird in diesem Fall kein Grenzwert definiert. Einschränkend muss hinzugefügt werden, dass die Werte eine Möglichkeit darstellen, das Verfahren emissionsrechtlich zu klassifizieren. Die letztendliche Zuordnung von Grenzwerten obliegt, abhängig vom Verfahren, den jeweiligen Genehmigungsbehörden.

3.3.2 Verbrennungsversuche im Hackschnitzelkessel

Weitere Verbrennungsversuche erfolgten an einem modernen Hackschnitzelkessel (Guntamatic Powerchip 20/30), der bereits bei anderen Vorhaben mit verschiedenen Brennstoffen betrieben wurde, sodass ausreichende Erfahrung zur Einstellung der Feuerung bestand. Die Anlage weist beim Einsatz von Holzbrennstoffen, wie Pellets oder Hackschnitzeln, ein Leistungsspektrum von 7–30 kW auf. Der Brennstoff wird über ein Heißluftgebläse automatisch gezündet und bei einer Feuerraumtemperatur von zirka 650°C verbrannt. Ein beweglicher Treppenrost sorgt für eine automatische Rostreinigung, für die notwendige Bewegung im Glutbett und für den Ascheabtransport. Die Anlage verfügt über eine elektronische Regelung mit Lambda-Sonde, die Primärluftzufuhr erfolgt durch den Treppenrost, und die Sekundärluft wird in eine Ausbrandzone oberhalb des Glutbettes eingeblasen. Die Reinigung des Rohrbündelwärmetauschers erfolgt automatisch in frei programmierbaren Zeitintervallen (Guntamatic, 2015).

Tabelle 3-4 „Anlagentechnische Merkmale des Guntamatic Powerchip 20/30“ (Guntamatic, 2015)

Anlagenkomponente	Ausführung
<i>Feuerung</i>	
Anlagenart	Rostfeuerung
Bauart	Feuerung in Kessel integriert
Nennwärmeleistung	30 kW bei Holzbrennstoffen 25 kW bei Getreide oder Miscanthus
Kleinste Wärmeleistung	7 kW
Feuerungsprinzip	Einschub mit bewegtem Treppenrost
Brennstoffzufuhr	Automatisch über Schnecken
Zündung	Automatisch mit Zündgebläse
Entaschung	Automatischer Austrag mit Schnecken
Wärmetauscher	
Form	Rohrwärmetauscher stehend
Reinigung	Automatisch
Verbrennungsluft	
Primärluftzufuhr	Durch den Treppenrost
Sekundärluftzufuhr	In die Nachverbrennungszone
Luftmengenregelung	Drosselklappen
Leistungsregelung	
Regelgrößen	Kesselwasser-, Brennraum- und Abgastemperatur
Stellgrößen	Brennstoff- und Verbrennungsluftmenge
Verbrennungsregelung	
Regelgrößen	Abgastemperatur, Lambda
Stellgrößen	Verbrennungsluftmenge
Betriebsdaten	
Betriebsdruck	3,0 bar
Betriebstemperatur	60–80°C
Wasserinhalt	147 l
Rauchrohrdurchmesser	150 mm

Brennstoffeigenschaften

Für die Feuerungsversuche wurden vier Mischungen aus einmal gepresstem Biertreber (BTG) und Fichtenhackschnitzeln (FiHS) hergestellt. Die Biertreber wurden bei der Brauerei Schneider Weisse in Kelheim abgeholt und am TFZ chargenweise auf einen Wassergehalt von zirka 30 % herunter getrocknet. Der zweite Brennstoff, Fichtenhackschnitzel mit einem Wassergehalt von zirka 11 %, wurde vom TFZ bereit gestellt.

Als Versuchsbrennstoff wurden folgende Mischungen eingesetzt:

- Mischung 1 = 10 Gew.-% BTG + 90 Gew.-% FiHS
- Mischung 2 = 25 Gew.-% BTG + 75 Gew.-% FiHS
- Mischung 3 = 50 Gew.-% BTG + 50 Gew.-% FiHS
- Mischung 4 = 75 Gew.-% BTG + 25 Gew.-% FiHS

Die an den Ausgangsbrennstoffen und Versuchsbrennstoffen durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Tabelle 3-5 Brennstoffparameter und angewandte Prüfmethode für die Untersuchungen an den Ausgangs- und Versuchsbrennstoffen

Parameter	Norm
<i>Physikalische Kenngrößen</i>	
Schüttdichte	DIN EN 15103 (Deutsches Institut für Normung, 2009)
<i>Feuerungstechnische Kenngrößen</i>	
Wassergehalt	DIN EN 14774 Teil 3 (Deutsches Institut für Normung, 2009)
Aschegehalt	DIN EN 14775 (Deutsches Institut für Normung)
Heizwert	DIN EN 14918 (Deutsches Institut für Normung, 2009)
<i>Chemische Analysen</i>	
Elementaranalyse (C, H, N)	DIN EN 15104 (Deutsches Institut für Normung, 2011)
Gehalt an S und Cl	DIN EN 15289 (Deutsches Institut für Normung, 2011)
Hauptelemente (Al, Ca, Mg, K, Si, Na, P)	DIN EN ISO 17294 Teil 2 (Deutsches Institut für Normung, 2004)

Versuchsaufbau

Die Messungen wurden auf dem Feuerungsprüfstand des Technologie- und Förderzentrums (TFZ) in Straubing durchgeführt. Der Versuchsaufbau bestand abgasseitig aus einer senkrechten Messstrecke mit einem Krümmer und einer oder mehreren Reduzierungen zum Anschluss an den Abgasstutzen der Feuerungsanlage. In der verwendeten Messstrecke waren die notwendigen Messöffnungen für die Messung von Abgastemperatur, Schornsteinzug, Abgasgeschwindigkeit, Probenahme der gasförmigen Bestandteile, sowie Probenahme zur Bestimmung des Gesamtstaubgehaltes gemäß VDI 2066, Blatt 1 angeordnet.

Die Kesselanlage wurde wasserseitig an einen speziellen Kühlkreislauf angeschlossen, der die direkte Erfassung der vom Kessel abgegebenen Nutzwärme ermöglicht. Die hydraulische Messstrecke entspricht dabei den Anforderungen der DIN EN 303 Teil 5 (Deutsches Institut für Normung, 1999) bzw. DIN EN 304 (Deutsches Institut für Normung, 2004).

Im Rahmen des Messprogramms wurden folgende Anlagenparameter und Emissions-Messgrößen erfasst:

Luftverunreinigende Stoffe im Abgas:

- Kohlenstoffmonoxid (CO)
- Flüchtige organische Stoffe (Ges.-C)
- Stickstoffoxide (NO_x)
- Gesamtstaub

Betriebsparameter der Feuerungsanlage:

- Sauerstoff (O₂)
- Abgasfeuchte (H₂O)
- Wärmeleistung und feuerungstechnischer Wirkungsgrad
- Abgastemperaturen, Vor- und Rücklauftemperaturen, Raum- bzw. Verbrennungslufttemperatur
- Förderdruck
- Abgasgeschwindigkeit

Alle Messgrößen, mit Ausnahme des Gesamtstaubgehaltes, der diskontinuierlich gemessen wurde, wurden kontinuierlich erfasst und aufgezeichnet. Eine Übersicht über die bei den kontinuierlichen Messungen eingesetzten Geräte und Verfahren zeigt Tabelle 3-6. Die Versuchsdurchführung wird nachfolgend beschrieben.

Die Feuerungsanlage wurde auf dem Prüfstand aufgebaut und in Betrieb genommen. Anschließend wurden Vorversuche mit reinem Biertreber durchgeführt, um eine für den Versuchsbrennstoff geeignete Feuerungseinstellung zu finden. Diese Feuerungseinstellungen wurden für alle vier untersuchten Brennstoffe unverändert angewendet. Dabei wurde als Optimierungsgröße im Rahmen der technischen Möglichkeiten ein minimaler CO-Gehalt bei größtmöglichem CO₂-Gehalt im Abgas angestrebt. An der gewählten Anlage können die Leistung, die Brennstoffmenge und die Luftmenge in vorgegebenen Grenzen eingestellt werden.

Die Bestimmung der Gesamtstaubemissionen erfolgte nach dem in der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 (Kommission zur Reinhaltung der Luft (KRDL), 2006) beschriebenen Messverfahren. Bei diesem Verfahren zur Probenahme wird ein staubeladener Teilgasstrom unter isokinetischen Bedingungen entnommen und einem Rückhaltesystem zur Staubabscheidung zugeführt.

Als Abscheidemedium wurde eine mit Quarzwatte gestopfte Filterhülse mit einem Quarzfaserplanfilter (Retention 99,998 % gemäß DOP (0,3 µm), Durchmesser 45 mm) kombiniert und im Filterkopfgerät eingesetzt, das außerhalb des Abgaskanals angeordnet war. Das Absaugrohr und das Rückhaltesystem wurden beheizt, um eine Unterschreitung des Abgastaupunktes im Filtersystem zu vermeiden. Nach dem Filterkopfgerät gelangte das Messgas in die Absaugapparatur. Diese besteht aus einer Einheit zur Gastrocknung, den Geräten zur Ermittlung des Volumenstroms und des Gaszustandes, sowie einer Saugpumpe. Mit Hilfe einer automatischen Regelung wurde der für die isokinetische Probenahme erforderliche Volumenstrom über die Drehzahl der Vakuumpumpe eingestellt.

Tabelle 3-6 Kontinuierlich erfasste Messgrößen und eingesetzte Messgeräte während der Verbrennungsversuche im Hackschnitzelkessel

Messgröße	Messgerät / Hersteller	Messprinzip / -verfahren	Aktiver Messbereich
<i>Umgebungsbedingungen und Betriebsparameter</i>			
Abgastemperatur	Thermoelement (Typ K)	Thermoelektrizität	0 bis 1000°C
Statischer Druck	Differenzdrucktransmitter GE LPX 5000	Membran mit induktivem Abgriff	-200 bis +200 Pa
Abgasgeschwindigkeit	Flügelradanemometer	Drehzahlmessung am Flügelrad	0,4–20 m/s
Lufttemperatur	Toss Kombisensor Typ 20500	Temperaturabhängige Widerstandsänderung	-20 bis +50°C
<i>Abgasbestandteile</i>			
CO ₂	Gaset CX 4000 FTIR Fa. Ansyco	Fouriertransformierte Infrarotabsorption	0 bis 12,5 Vol.-%
H ₂ O			0 bis 12,5 Vol.-%
CO			0 bis 100 ppm 100 bis 5000 ppm
NO _x			0 bis 200 ppm 200 bis 2000 ppm
HCl			0 bis 1000 ppm
SO ₂			0 bis 1000 ppm
O ₂	PMA 100-L Fa. M&C Products	Paramagnetismus	0 bis 21 Vol.-%
Ges.-C	Thermo-FID, Fa. Mess- & Analysetechnik GmbH	Flammenionisation	0 bis 100 ppm
<i>Wärmeleistung und Wirkungsgrad</i>			
Kesselwasserdurchfluss	Promag 53 P Fa. Endress+Hauser	Magnetisch-induktives Durchfluss-Messsystem	15 bis 3000 l/h
Temperatur	Widerstandsthermometer (PT 100, Klasse B)	Temperaturabhängige Widerstandsänderung	0 bis 100 °C

Versuchsdurchführung

Die frisch gepressten Biertreber wiesen einen Wassergehalt von zirka 69 % auf. Um die Lagerstabilität der Biertreber bis zur Herstellung der Mischbrennstoffe und deren Einsatz in den Feuerungsversuchen zu gewährleisten, wurde das frische Material chargenweise auf einen Wassergehalt von zirka 30 % herunter getrocknet.

Hierzu wurden die feuchten Biertreber in Schichthöhen von 20–30 cm in Kisten mit Lochboden gleichmäßig verteilt. Das Material wurde von unten nach oben mit Luft durchströmt. Die zur Trocknung eingesetzte Luft wurde um 10–15 K zur Außenluft aufgewärmt, sodass die Temperatur zwischen 14°C und 17°C lag. Insgesamt wurden 410 kg einmal gepresste Biertreber in drei Chargen über etwa 46 Stunden getrocknet.

Vor, während und nach der Trocknung wurde mehrmals umgeschichtet und homogenisiert. Die so vorbereiteten Biertreber wurden zu unterschiedlichen Gewichtsanteilen mit Fichtenhackschnitzeln vermengt und bis zur Verwendung verschlossen gelagert. Vor jedem Versuchsbeginn wurde der Wassergehalt des Versuchsbrennstoffs (Mischung) bestimmt. Brennraum und Treppenrost des Heizkessels wurden vor Versuchsbeginn gereinigt und vor jedem Brennstoffwechsel entascht.

Die Feuerung wurde mit jedem der vier Brennstoffmischungen mindestens 6 Stunden stationär bei Volllast betrieben.

3.3.3 Berechnung der Emissionskonzentrationen bei der Verbrennung

Die Emissionskonzentrationen im Abgas wurden messtechnisch in $\text{mg}\cdot\text{Nm}^3$ erfasst, die Werte beziehen sich auf 11 Vol.-% Sauerstoff im trockenen Abgas. Hierzu wurden zuerst die einzelnen Massen- in Volumenkonzentrationen nach Formel 31 umgerechnet.

Formel 31
$$E_{V,f} = \frac{V_M \cdot E_{M,f}}{M \cdot 10.000}$$

mit:	$E_{V,f}$:	Volumenkonzentration feuchtes Abgas [Vol.-%]
	V_M :	Molvolumen [$\text{Nm}^3 / \text{kmol}$]
	$E_{M,f}$:	Massenkonzentration feuchtes Abgas [$\text{mg}\cdot\text{Nm}^3$]
	M :	Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Mit Formel 32 wurde die Volumenkonzentration im trockenen Abgas berechnet.

Formel 32

$$E_{V,tr} = \frac{E_{V,f}}{\left(1 - \frac{\varphi_{H_2O}}{100\%}\right)}$$

mit:

$E_{V,tr}$:	Volumenkonzentration trockenes Abgas [Vol.-%]
$E_{V,f}$:	Volumenkonzentration feuchtes Abgas [Vol.-%]
φ_{H_2O} :	Volumenkonzentration Wasser im Abgas [Vol.-%]

Die trockenen Abgaswerte wurden in Massenkonzentrationen auf 11 Vol.-% Sauerstoffbezug (O₂-Bezug) umgerechnet:

Formel 33

$$E_{11\%} = E_{V,tr} \cdot \left(\frac{21\% - 11\%}{21\% - O_{2,gem}}\right) \cdot \left(\frac{M}{V_M}\right) \cdot 10.000$$

mit:

$E_{11\%}$:	Massenkonzentration trockenes Abgas 11 % O ₂ [mg·Nm ³]
$E_{V,tr}$:	Volumenkonzentration trockenes Abgas [Vol.-%]
$O_{2,gem}$:	Gemessene O ₂ -Konzentration trockenes Abgas [Vol.-%]
M :	Molmasse [g/mol]
V_M :	Molvolumen [Nm ³ /kmol]

Die NO_x-Werte wurden als NO₂-Äquivalent aus den gemessenen NO- und NO₂-Emissionen berechnet nach Formel 34.

Formel 34

$$E_{M,NOx} = \left(\frac{M_{NO_2}}{M_{NO}}\right) \cdot E_{M,NO} + E_{M,NO_2}$$

mit:

$E_{M,NOx}$:	Massenkonzentration NO _x [mg·Nm ⁻³]
$E_{M,NO}$:	Massenkonzentration NO [mg·Nm ⁻³]
E_{M,NO_2} :	Massenkonzentration NO ₂ [mg·Nm ⁻³]
M_{NO_2} :	Molmasse NO ₂ [g/mol]
M_{NO} :	Molmasse NO [g/mol]

3.4 Hydrothermale Lösungen von Biertrebern

Für die Versuchsdurchführungen wurden Biertreber aus hellem Gerstenmalz verwendet. Nach der Trocknung bei 75°C wurden die Proben im Abzug des Labors aufbewahrt. Hier herrschten durch den stetig laufenden Abzug konstant trockene Bedingungen, die eine Haltbarkeit der Probe über den Zeitraum der Versuchsreihen gewährleisteten.

3.4.1 Hydrothermale Lösungen im alkalischen pH-Bereich

Ein Teil der Versuche zur hydrothermalen Lösung von Biertrebern wurde mit alkalischen Aufschlussflüssigkeiten durchgeführt. Dabei wurde ein geschlossener Behälter verwendet und der Einfluss unterschiedlicher Zusammensetzungen und chemischer Konzentrationen der Aufschlussflüssigkeit, der Temperatur, des auf die Probe einwirkenden Druckes sowie der Behandlungszeit auf die Lösungen untersucht.

3.4.1.1 Verwendete Geräte, Material und Analytik

Verwendete Chemikalien

Für den alkalischen Aufschluss wurde 32 %ige Natronlauge der Merck KGaA, Darmstadt, verwendet. Zum Ansetzen der Aufschlussflüssigkeit sowie zur Auswaschung der in Lösung gegangenen Bestandteile wurde destilliertes Wasser verwendet.

Aufschlussapparatur

Als Aufschlussapparatur diente ein modifizierter Druckkocher „Modell IV“ der Firma Carl Roth. Er besteht aus einem Edelstahlbecher mit Flansch, auf den ein massiver Edelstahldeckel mit acht Schrauben aufgeschraubt werden kann. In den Edelstahlbecher passt eine 500 ml fassende Glashülse, die das Arbeiten mit hochviskosen oder stark schmutzenden Flüssigkeiten erleichtert. An den Deckel wurden zusätzlich ein Überdruckventil, ein Manometer, sowie speziell für diese Versuchsreihe ein Temperaturfühler und ein Drucksensor montiert. Der Edelstahlbecher kann in einen Heizmantel gesteckt werden, an dessen Boden sich ein Magnetrührelement befindet (Carl Roth, 2013).

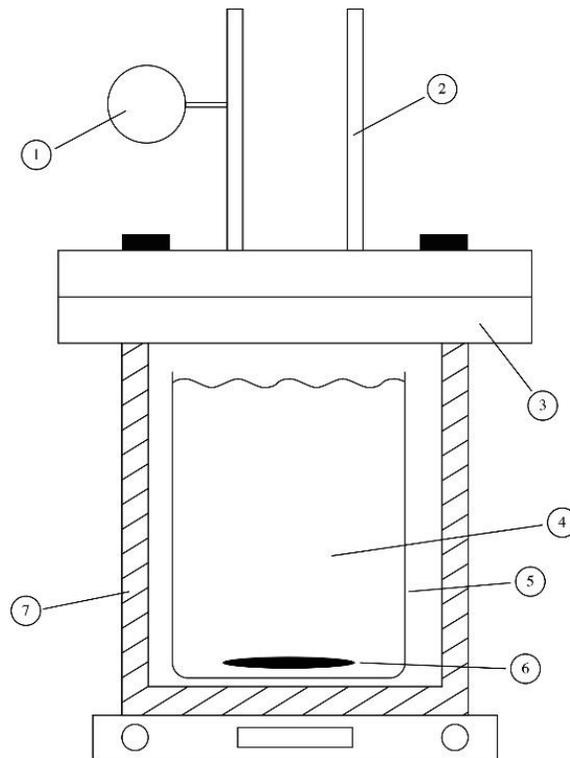


Abbildung 3-8 Schematische Darstellung des Versuchsstands für Aufschlüsse unter Überdruck.
Bauteile: 1. Manometer, 2. Temperatur- / Drucksensor, 3. Edelstahlbecher, 4. Probe mit Aufschlussflüssigkeit, 5. Glashülse, 6. Magnetrührer, 7. Heizmantel

Mit einer Feinwaage „A200S“ der Firma Satorius konnte die jeweilige Probenmenge abgewogen werden. Das Vermischen von den Biertrebern und der Aufschlussflüssigkeit sowie das darauf folgende Messen der pH-Werte wurde auf einem Magnetrührer VMS-C10 von VWR mit Rührfisch durchgeführt, ebenso wie das Aufrühren des abgekühlten Aufschlusses für die Bestimmung des End-pH. Das anschließende Filtern erfolgte mittels einer Fritte (Schott Duran). Der Unterdruck wurde mittels einer modifizierten Wasserstrahlpumpe erzeugt.

Tabelle 3-7 „Technische Daten der Aufschlussapparatur „Modell IV“, Carl Roth“ (Carl Roth, 2013)

Leerraum	700 ml
Arbeitsvolumen	500 ml
Höhe	425 mm
Werkstoff	V4A-Edelstahl 1.4571
Arbeitstemperatur	-60°C bis +300°C
Arbeitsdruck	Maximal 100 bar
Prüfdruck	300 bar bei +20°C
Außendurchmesser am Becher	60 mm
Innendurchmesser am Becher	50 mm
Außendurchmesser am Deckel	125 mm
Bodenform	Außen und innen flach

Messinstrumente

Zum Aufzeichnen und Dokumentieren der Temperatur- und Druckverläufe der einzelnen Kochungen wurde die Almemo Software Version 4.0 verwendet. Die pH-Werte vor und nach den jeweiligen Aufschlüssen wurden mit einem pH-Meter „pH 330i“ der Firma WTW Weilheim gemessen.

3.4.1.2 Versuchsdurchführung

Aufschluss

Für die Aufschlüsse wurden jeweils 10 g trockener Biertreber in den Aufschlusszylinder gegeben und mit 50 ml destilliertem Wasser aufgefüllt. Im Anschluss wurde die für den jeweiligen Versuch benötigte Menge an Aufschlussflüssigkeit hinzu pipettiert. Hierbei wurden die Biertreber von NaOH vollständig benetzt. Die eingesetzten Laugmengen wurden nach Vorgaben des Sodaaufschlusses auf 10 % bzw. 15 % Natronlauge, bezogen auf die Einwaage an aufzuschließendem Material, festgelegt. Es wurde mit 32 %iger Natronlauge gearbeitet. Die benötigte Menge an Natronlauge in ml wird wie folgt berechnet:

Für den Aufschluss von 10 g Biertreber werden 1,5 g NaOH hinzugefügt.

Das zugehörige Volumen lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\text{Formel 35} \quad V(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{\rho(\text{NaOH})}$$

Die Dichte ρ von 32 %iger Natronlauge bei 20°C ist 1,349 kg/dm³.

$$\text{Formel 36} \quad V(\text{NaOH}) = \frac{1 \text{ kg}}{1,349 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}} = 0,741 \text{ dm}^3$$

Die Konzentration c (NaOH) lässt sich nun über den Quotienten aus der Stoffmenge n und dem Volumen V berechnen. Da die Stoffmenge jedoch nicht bekannt ist, wird sie über den Quotienten von der Masse m und der molaren Masse M berechnet:

$$\text{Formel 37} \quad c(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{V(\text{NaOH})} = \frac{\frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}}{V(\text{NaOH})} = \frac{\frac{320 \text{ g}}{39,997 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{0,741 \text{ dm}^3} = 10,80 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Über die Stoffmenge n von 1,5 g NaOH und die Konzentration c (NaOH) lässt sich nun die benötigte Menge an 32 %iger Natronlauge berechnen:

$$\text{Formel 38} \quad V(\text{NaOH}) = \frac{n(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{\frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})}}{c(\text{NaOH})} = \frac{\frac{1,5 \text{ g}}{39,997 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{10,8 \text{ mol}} = 3,47 \text{ ml}$$

Für 10 % bezogen auf 10 g Biertreber werden 2,72 ml 32 %ige NaOH eingesetzt. Nach Einwirken der jeweiligen Laugenmenge wurden unter Rühren weitere 350 ml destilliertes Wasser hinzugegeben, um den Aufschlusszylinder ausreichend zu befüllen. Anschließend wurde der Ausgangs-pH-Wert gemessen. Daraufhin wurde der Aufschlusszylinder in die Aufschlussapparatur eingesetzt. Beim Anbringen des Deckels auf den Druckbehälter muss auf den korrekten Sitz der Dichtung geachtet werden. Mit dem Einschalten des Heizmantels wurde auch die Aufzeichnung des Druck- und Temperatur-Verlaufs gestartet.

Zur Steuerung der definierten Aufschlusszeit wird die Temperatur am Heizmantel 20°C über der gewünschten Aufschlusstemperatur eingestellt. Somit ist ein definierter Temperaturbereich mit einem Spielraum von zirka 5°C zu erreichen. Fünf Minuten vor Ende der Aufschlusszeit wird die Heizung ausgeschaltet, die Temperatur sinkt nun stetig, und der Aufschluss ist beendet. Um den End-pH-Wert zu messen, wird der Druckbehälter geöffnet und die Aufschlusschülse herausgenommen. Nach 5 Minuten Rühren auf dem Magnetrührer wurde der End-pH-Wert gemessen.

Filtration

Zur Abtrennung der verbleibenden festen Bestandteile werden zirka 100 ml des Aufschlusses über eine grobe Fritte filtriert und der Rückstand mit destilliertem Wasser ausgewaschen und anschließend getrocknet.

3.4.2 Atmosphärische Lösungen im sauren pH-Bereich

Ein Teil der Versuche zur hydrothermalen Lösung von Biertrebern wurde mit sauren Aufschlussflüssigkeiten durchgeführt. Dabei wurde ein Versuchsaufbau mit einem Rückflusskühler verwendet und der Einfluss unterschiedlicher Zusammensetzungen und chemischer Konzentrationen der Aufschlussflüssigkeit, der Temperatur sowie die Behandlungszeit auf die Lösungen untersucht.

3.4.2.1 Verwendete Geräte, Material und Analytik

Verwendete Chemikalien

Für die Aufschlüsse wurden 32 %ige Salzsäure (Sigma Aldrich Chemie GmbH), 85 %ige Ameisensäure (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe), 100 %ige Essigsäure (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe), Oxalsäure (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe) und 98 %ige Schwefelsäure (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe) verwendet. Für die Bleiche wurden 30 %iges Wasserstoffperoxid (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe) und 30 %ige Natronlauge (Merck KGaA, Darmstadt) verwendet. Zum Ansetzen der Aufschlussflüssigkeit sowie zur Auswaschung der in Lösung gegangenen Bestandteile wurde destilliertes Wasser verwendet.

Aufschlussapparatur

Die Aufschlussapparatur bestand aus einer Heizplatte (VMS-C10, VWR) mit Rührfisch, einem hitzebeständigen 500-ml-Erlenmeyerkolben und einem Rückflusskühler.

Das anschließende Filtern erfolgte über eine Keramiknutsche und Filterpapier (Schwarzband, MN 640w, 70 mm, Macherey-Nagel GmbH & Co KG, Düren) mit Hilfe einer modifizierten Wasserstrahlpumpe. Die Bleiche wurde in einem 2000-ml-Erlenmeyerkolben durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit einem pH-Meter (pH 330i, WTW Weilheim) gemessen.

Messinstrumente

Die Aufschlussapparatur war mit einem Temperatursensor versehen. Die pH-Werte vor und nach den jeweiligen Aufschlüssen wurden mit einem pH-Meter „pH 330i“ der Firma WTW Weilheim gemessen.

3.4.2.2 Versuchsdurchführung

Aufschluss

Für den Aufschluss wurden Biertreber in einem 500-ml-Erlenmeyerkolben mit der Aufschlussflüssigkeit versetzt und durchmischt. Die Mischung wurde in der Aufschlussapparatur bei Siedetemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension in einem Wasserbad abgekühlt.

Erste Filtration

Die abgekühlte Suspension wurde für die darauf folgende Bleiche über eine Keramiknutsche filtriert. Der Filtrationsvorgang wurde durch einen mittels Wasserstrahlpumpe erzeugten Unterdruck beschleunigt. Biertreber enthalten einen hohen Anteil an Feinpartikeln, der Filtrations- und Waschvorgänge erschwert. Ist der Anteil an Feinpartikeln in einer Probe zu groß, kann die Nutsche verstopfen, bevor die Filtration abgeschlossen ist. Einige Proben mussten daher zweimal gespült und erneut filtriert werden. Da Feinpartikel zusammen mit den gelösten Anteilen der Probe verworfen wurden und für die weiteren Untersuchungen nur der Anteil des festen Fasermaterials von Bedeutung war, wurden diese Proben nicht gesondert gekennzeichnet.

Bleiche

In einem 2-Liter-Erlenmeyerkolben wurde eine Bleiche aus 60 ml Wasserstoffperoxid, 20 ml 30 %iger Natronlauge und 40 ml destilliertem Wasser angesetzt. Die Zusammensetzung der Bleiche war bei jedem sauren Aufschluss gleich. In diese Bleiche wurde der Rückstand von der ersten Filtration gegeben und so lange unter Rühren bzw. Schwenken gebleicht, bis keine Farbveränderung mehr zu erkennen war.

Zweite Filtration

Der Versuchsaufbau der zweiten Filtration entspricht dem der ersten Filtration. Die Bleiche wurde in der Keramiknutsche mit Unterdruck von den Feststoffen getrennt. Der Rückstand wurde, nachdem die gesamte Bleichflüssigkeit abgezogen wurde, mit 30 ml destilliertem Wasser gespült. Der entstandene Rückstand konnte dann abgezogen und getrocknet werden.

3.4.3 Untersuchungen an den Rückständen der Lösungen

Bei den Versuchen zu den hydrothermalen Lösungen von Birtrebern entstehen sowohl flüssige als auch feste Rückstände. Um diese hinsichtlich ihrer Qualität und ihrem möglichen Potenzial für eine weiterführende Nutzung beurteilen zu können, werden diese Rückstände anhand der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen analysiert.

3.4.3.1 Untersuchungen an den flüssigen Rückständen

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein Maß für die Erfassung aller chemisch oxidierbaren Substanzen. Der CSB wird dabei als Sauerstoffäquivalent ausgedrückt, das der Menge an Kaliumdichromat entspricht, das von den in einem Liter Flüssigkeit enthaltenen Verbindungen verbraucht wird. Diese Verbindungen reagieren mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator. Für die Erfassung des CSB in flüssigen Proben wurden Küvettenschnelltests der Hach Lange GmbH, Düsseldorf (LCK 014: Messbereich 1–10 g/l; LCK 914: Messbereich 5–60 g/l) verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden die Proben vor der Analyse für 10 Minuten bei 15.000 U/min zentrifugiert. Ein definiertes (und gegebenenfalls verdünntes) Probenvolumen wurde zunächst in die Küvetten pipettiert und anschließend für 2 Stunden bei 148°C oxidiert. Die dabei auftretende Grünfärbung des Cr^{3+} , die mit dem chemischen Sauerstoffbedarf der Probelösung korreliert, wurde mittels Photometer (Hach Lange GmbH, DR 2800) bei einer Wellenlänge von 605 nm bestimmt. Die CSB-Konzentration konnte dabei direkt am Photometer abgelesen werden.

pH-Wert

Für die pH-Wert-Bestimmung wurde ein pH-Meter der WTW GmbH, Weilheim vom Typ pH 330 i verwendet.

Weihenstephaner Biogasertragstest (WBT[®]) nach VDI 4630

Einige der flüssigen Rückstände, die bei den Versuchen unter variierten Bedingungen angefallen sind, wurden exemplarisch auf ihre Eignung für die Gewinnung von Biogas untersucht. Ziel war es, ein jeweils voll umfängliches Bild der Verwertung der Gärsubstrate zu erstellen. Durch eine entsprechende Stufenkontrolle wurden auch eine qualitative Bewertung der Stoffströme sowie Aussagen über mögliche Auswirkungen auf die Aktivitäten der Biozönose ermöglicht.

Das verwendete Inokulum wird aus den Biozönosen verschiedenster Biogasanlagen hergestellt. So finden sich in der Substratliste unter anderem Mais, Gülle, Mist, Industrie- und Kommunalabfälle. Dadurch steht für den Biogasertagstest eine außergewöhnlich hohe Vielfalt an verschiedenen Bakterienstämmen zu Verfügung.

Die Dauer der Versuchsdurchführung richtet sich nach der Gasproduktion des Substrates und kann zwischen 3 und 7 Wochen betragen. Das Inokulum wird bei jeder Versuchsdurchführung auf dessen biologische Aktivität (Referenzmaterial) und dessen Restgaspotenzial (Blindwert, Nullprobe) überprüft. Standardmäßig wird der Gärversuch bei Temperaturen von 39°C und 55°C geführt.

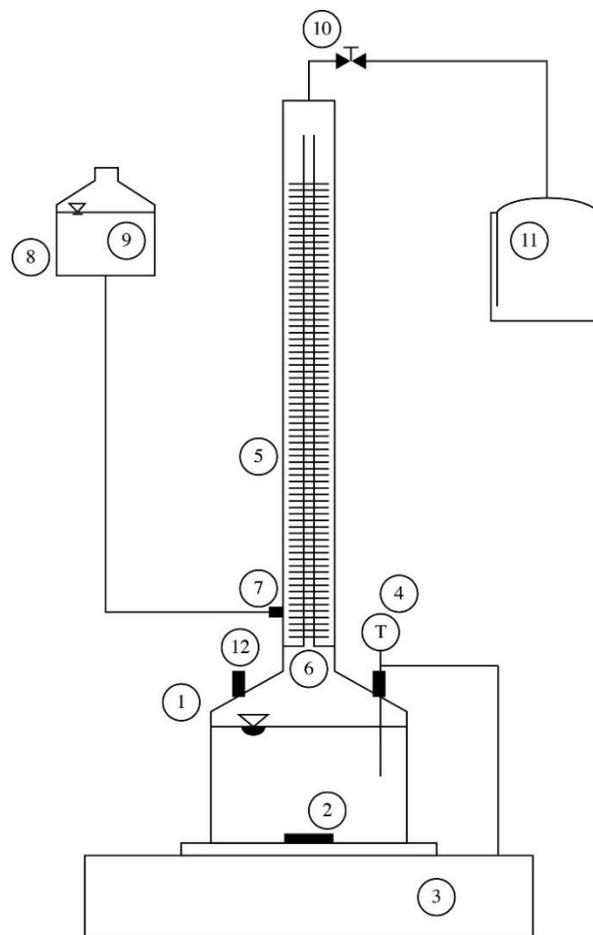


Abbildung 3-9 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur anaeroben Hydrolyse der flüssigen Rückstände. Bauteile: 1. Glasstandflasche, 2. Rührfisch, 3. Magnetrührer, 4. Temperatursensor, 5. 6. Glasröhre mit Glaskapillare, 7. Schlauch, Rotilabo, 8. Gasflasche, 9. Sperrflüssigkeit, 10. Ventil, 11. Tedlar Gasbeutel, 12. Olive mit Septum

Die Sperrflüssigkeit setzt sich wie folgt zusammen:

Tabelle 3-8 Zusammensetzung der in dem Versuchsstand zur anaeroben Hydrolyse der flüssigen Rückstände verwendeten Sperrflüssigkeit

Substanzen	Menge
H ₂ SO ₄ konz.	30 ml
H ₂ O dest.	1000 ml
Na ₂ SO ₄ x 10 H ₂ O	200 g
Methylorange-Lösung	Einige Tropfen

Die Verwendung einer Sperrflüssigkeit anstelle von Wasser ist nötig, um die Lösung von CO₂ in Wasser zu vermeiden und somit eine Verfälschung der Gasvolumenmessung zu verhindern. Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Versuchsaufbaus erfolgte analog zu den Rührkesselreaktoren.

Durchführung

Die zu untersuchenden Substrate werden, ohne die Struktur zu zerstören, homogenisiert, d.h. es wird eine einheitliche Mischung der verschiedenen Inhaltsstoffe hergestellt, wodurch vergleichbare Ergebnisse in jedem Ansatz sichergestellt werden. Das Probenmaterial sowie Veränderungen des Probenmaterials durch die Vorbehandlung werden fotografisch dokumentiert. Jede Probe wird zumindest im Doppelansatz untersucht.

Die Vergärung findet in speziell angefertigten 500-ml-Gärbehältern statt. Sollte das Volumen, z.B. aufgrund der Inhomogenität oder der schlechten Abbaubarkeit der Substrate, nicht ausreichen, ist auch ein Ansatz in 1000-ml-Gefäßen möglich. Die Gärbehälter werden täglich einmal von Hand geschwenkt bzw. gerührt, um einen gleichmäßigen Abbau der organischen Substanzen sicher zu stellen.

Nach Befüllen der Gärbehälter und Aufsetzen der Eudiometer wird vor dem Start des Versuchslaufs der komplette Aufbau mehrere Minuten mit Stickstoff gespült und einem Dichtigkeitstest unterzogen. Somit wird sichergestellt, dass bereits bei Versuchsbeginn anaerobe Bedingungen für den Gärprozess vorliegen und das gesamte gebildete Biogas erfasst wird.

Die Messung des gebildeten Biogasvolumens erfolgt über Eudiometer. Alle Dichtungen des Versuchsaufbaus sind mit einer PTFE-Beschichtung ausgestattet, um eine Diffusion von Kohlenstoffdioxid durch die Silikonflächen oder Schläuche auszuschließen. Die gemessenen Gasvolumina werden auf trockene Normbedingungen umgerechnet und sind dadurch mit Literaturwerten vergleichbar. Bei jeder Volumenmessung findet auch eine Messung der Gaszusammensetzung mittels Gas-Chromatograph statt.

Auswertung

Am Ende der Versuchsreihe wird die Gas- und Methanproduktion, bezogen auf die Frischmasse sowie auf die organische Trockenmasse des Substrates, berechnet. Die graphische Darstellung der Ergebnisse ist eine wesentliche Voraussetzung für die korrekte Auswertung eines Batch-Tests, denn erst durch Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Gasertragskurve können Rückschlüsse auf die Vergärbarkeit des Substrates gezogen werden (Pesta, 2014).

Außerdem wurden verschiedene chemische und physikalische Untersuchungen durchgeführt, um die Versuche zu bewerten.

Gasvolumina

Die Biogasvolumina wurden mittels digitalem Gaszähler des Typs Milligascounter der Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH, Bochum gemessen.

3.4.3.2 Untersuchungen an den festen Rückständen

Bestimmung des Kappa-Wertes

(nach DIN 54357) (Franke, 1991)

Der Kappa-Wert ist ein Maß für die Härte eines Cellulose-Verbundes. Je höher der Restlignin-Gehalt und je schlechter der Aufschluss, desto härter ist der Cellulose-Verbund.

Die Bestimmung des Kappa-Wertes erfolgt nach dem Prinzip, dass die Reste des Lignins im Gegensatz zur Cellulose durch KMnO_4 oxidiert werden. Das Verfahren funktioniert allerdings nur, wenn der Gehalt an Lignin nicht zu hoch ist. Er muss unter 15 Gew.-% liegen bzw. einen Kappa-Wert unter 100 ergeben.

Durchführung

Die Menge der Probe hängt von dem Kappa-Wert ab. Bei Kappa-Werten unter 30 bzw. über 70 muss die Einwaage daher geändert werden und die Probe muss erneut bestimmt werden. Von der Probe wurden 2–3 g auf 1 mg genau abgewogen und in 500 ml H_2O aufgeschlagen, bis keine Faserverbünde mehr vorlagen. Die Probe wurde dann in ein 2-Liter-Gefäß überführt und es wurde mit 295 ml H_2O nachgespült. Auf einem beheizbaren Magnetprüher wurde die Probe nun auf 25°C temperiert und konstant gerührt; 100 ml der 0,1N KMnO_4 -Lösung und 100 ml der 4N H_2SO_4 -Lösung wurden zusammen pipettiert und auf einer zweiten Heizplatte ebenfalls auf 25°C temperiert. Diese Lösung wurde dann zügig in das 2-Liter-Gefäß mit der Probe überführt. Der Becher wurde mit maximal 5 ml H_2O gespült. Nach exakt 10 Minuten wurden 20 ml 5 %ige KJ-Lösung dazu gegeben und stark gerührt. Ohne die Fasern abzutrennen, wurde das frei gesetzte Jod mit 0,2N NaS_2O_3 zurück titriert. Durch die Zugabe einiger Tropfen Stärkelösung zu der anfänglich braunen Suspension kann der Endpunkt der Titration besser erkannt werden. Es wurde bis zum Verschwinden der blauen Farbe nach farblos titriert. Wenn der Verbrauch an Permanganat außerhalb von 30–70 % liegt, muss die Einwaage der Probe entsprechend korrigiert werden. Die Analyse sollte immer als Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Tabelle 3-10 Kappa-Werte mit dem entsprechenden prozentualen Gehalt an Restlignin zur Beurteilung der Zellstoffhärte

Kappa-Wert	Restlignin [%]	Zellstoffhärte
3–7	0,5–1,0	Extra weich
11–15	1,5–2,5	Weich
23–31	3,0–4,0	Normal
46–54	6,0–7,0	Hart
54–69	7,0–9,0	Sehr hart

Mikroskopische Bestimmung der Partikelgeometrie

Um die Cellulose-Fasern unter dem Mikroskop sichtbar zu machen, wurden die Faserverbünde durch Zugabe von destilliertem Wasser und etwas verdünnter NaOH gelöst, um die Fasern in ihre Einzelbestandteile zu überführen. Die entstandene Suspension wurde unter dem Lichtmikroskop bei 50–100facher Vergrößerung mikroskopiert. Für die Bestimmung der Partikel- / Fasergeometrie wurde die Software OLYMPUS Inspector verwendet. Die mikroskopische Untersuchung gibt Auskunft über die Mengenanteile der Fasergemische sowie über die Faserlänge.

Bildung von Probelblättern

Die Faserproben und das Altpapier wurden miteinander vermischt und homogenisiert. Die Einsatzmengen der aus den Biertreibern gewonnenen Fasern betragen 0 %, 10 % und 20 %, bezogen auf die Gesamtmasse an eingesetztem Rohstoff. Die Bildung der Probelblätter erfolgte auf dem Blattbildner Rapid-Köthen nach DIN 54358 (Franke, 1991).

Dafür wurde zunächst die aufgeschlagene und im Verteilergerät aufbereitete Zellstoffprobe entnommen. Die Suspension hatte eine Konsistenz, mit der genau ein Blatt auf dem Rapid-Köthen-Blattbildner geformt werden kann. Nach dem Drücken des Startknopfes wurde automatisch Wasser in die Füllkammer eingespritzt. Bei Erreichen der Markierung wurde die vorbereitete Fasersuspension zugegeben. Die Wasserzufuhr wurde gestoppt, sobald die zweite Markierung erreicht war. Die Füllkammer wurde mit Druckluft bewirbelt, danach beruhigte sich die Suspension und wurde durch ein Sieb entwässert. Sobald der Entwässerungsvorgang abgeschlossen war, blieb auf dem Siebrahmen das Laborblatt zurück. Damit das Blatt die

gewünschte Festigkeit erreicht, wurde kurz mit Vakuum nachgesaugt. Anschließend konnte der Former geöffnet werden. Das gebildete Blatt wurde mit einem Trägerkarton abgeschlagen, mit einem Deckblatt versehen und in den Trockner gelegt. Der Trockner saugt Vakuum und trocknet das Blatt in der eingestellten Zeit. Nach Beendigung des Trockenvorgangs ertönt ein Signal, der Trockner kann geöffnet werden. Nachdem Trägerkarton und Deckblatt von der Probe abgezogen worden waren, war die Probe fertig und konnte für weitere Prüfungen konditioniert werden (Rapid-Köthen, 2014).

Splittergehalt

Der Splittergehalt wurde im Brecht-Holl Fraktionator über einer 0,2 mm Schlitzplatte nach Zellcheming Merkblatt VI/1/66 bestimmt.

Dazu wurde eine gewogene Zellstoffprobe dem Waschwasser in der Kontrollbox zugegeben. Durch einen kalibrierten Ring spritzte Wasser auf das Schlitzsieb. Fasern und Teile, die kleiner als die Schlitzlöcher sind, wurden durch die vibrierende Bewegung der Membrane durch das Schlitzsieb durchgewaschen und weggeschwemmt. Die Splitter verblieben am Sieb. Nach Beendigung des Waschzyklus (20 Minuten) wurde das Wasser abgelassen, die am Sieb verbleibenden Splitter wurden abgewaschen, gesammelt, getrocknet und ausgewogen. Die prozentuale Verteilung der Splitter des eingesetzten Zellstoffs wurde errechnet (Brecht, et al., 2014).

FiberLab

Die Fasermorphologie der aufgeschlossenen Faserproben wurde mit dem Fiber-Lab 4.0 der Firma Metso untersucht.

Zerfaserung für die Blattbildung

Der Altpapierstoff wurde bei 2 % Stoffdichte (Standard) im Desintegrator mit 3000 U/min für 15 Minuten zerfasert. Die Faserproben wurden getrennt vom Altpapier ebenfalls mit 3000 U/min für 15 Minuten zerfasert. Um nicht mehr Probenmaterial als notwendig zu verbrauchen, erfolgte die Zerfaserung bei einer Stoffdichte von 1,2 %.

4 Ergebnisse

Im vierten Kapitel der Arbeit werden die Ergebnisse aller durchgeführten Versuchsreihen dargelegt. Die Versuchsreihen mit der Schneckenpresse werden erläutert sowie die der biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände. Es folgen die Ergebnisse der thermischen Verwertung der festen Pressrückstände, bevor das Kapitel mit denselben der hydrothermalen Lösungen schließt.

4.1 Versuchsreihen mit der Schneckenpresse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuchsreihen mit der Schneckenpresse dargestellt. Mit dem Ziel der Auftrennung der Biertreber in eine feste und eine flüssige Phase erfolgten Versuche mit und ohne Vorpressung.

4.1.1 Versuche mit Vorpressung

Um die Effektivität der Fest-Flüssig-Trennung beurteilen zu können, werden im Folgenden die Ergebnisse der prozentualen Antriebsleistung der Schneckenpresse, die chemisch-physikalischen Analysen sowie der verfahrenstechnischen Messungen dargelegt.

4.1.1.1 Prozentuale Antriebsleistung der Seiherschneckenpresse

In Tabelle 4-1 sind die prozentualen Antriebsleistungen des Pressenmotors mit den zugehörigen Schneckendrehzahlen aufgelistet. Die Drehzahlbestimmungen wurden zum einen im Leerlauf der Presse (ohne Befüllung des Pressraumes), zum anderen während des laufenden Pressbetriebs durchgeführt. Der Vergleich zeigte, dass die prozentualen Antriebsleistungen jeweils die gleichen Drehzahlen ergaben, unabhängig vom Füllstand der Presskammer. Dadurch eignet sich die Drehzahl als einheitliche Messgröße zum Vergleich der nachfolgend ermittelten Messgrößen.

Tabelle 4-1 Schneckendrehzahl der Hauptpresse mit der jeweils dazugehörigen prozentualen Antriebsleistung

Antriebsleistung	[%]	20	25	30	35	40	45	50
Drehzahl	[1/min]	10,0	12,3	14,8	17,3	19,8	22,2	24,2

4.1.1.2 Chemisch-physikalische Analysen

Bei den im Folgenden dargestellten Ergebnissen der chemisch-physikalischen Analysen handelt sich jeweils um die Mittelwerte aller entsprechenden Versuchsreihen, da es bei den einzelnen Messungen zu leichten Schwankungen aufgrund der Inhomogenität der Biertreber sowie des leicht schwankenden Wassergehaltes kommt.

Wassergehalt der gepressten Biertreber

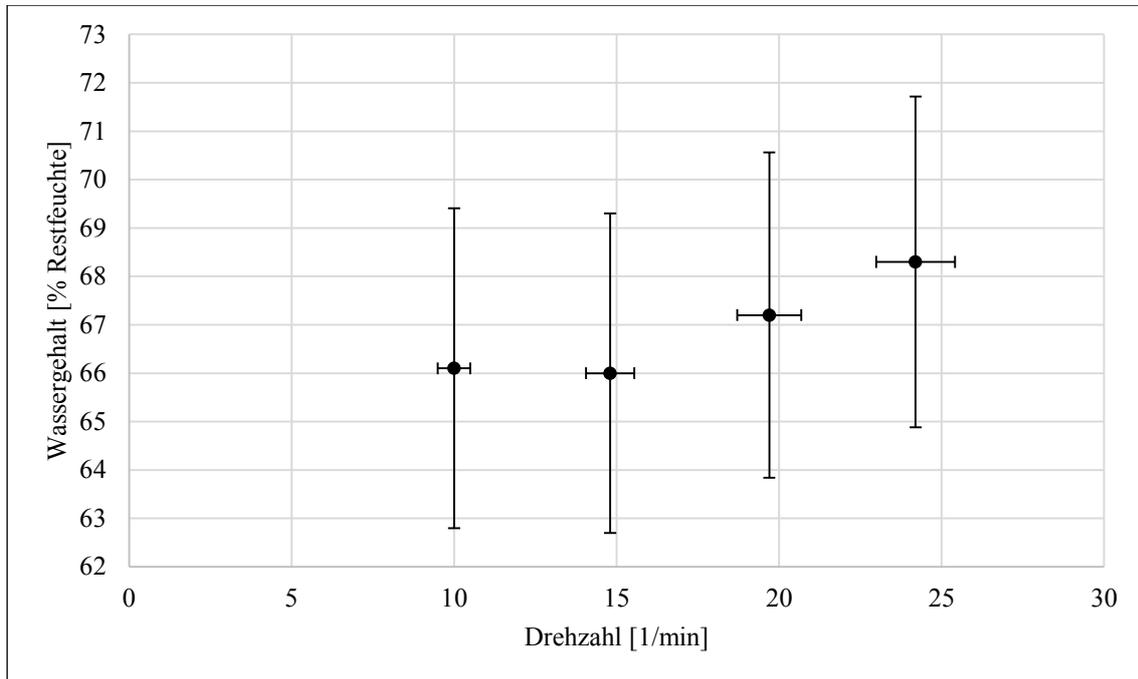


Abbildung 4-1 Wassergehalt der gepressten Biertreber in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den Wassergehalt bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

Vergleicht man die Restfeuchte der gepressten Biertreber mit der Drehzahl der Schneckenpresse, ist zu erkennen, dass der Wassergehalt der gepressten Biertreber bei steigender Drehzahl zunächst, wie auch zu erwarten ist, abnimmt. Ab einer bestimmten Drehzahl jedoch steigt er wieder deutlich an. Die Effizienz der Pressung nimmt also trotz einer höheren Drehzahl und damit auch einem höheren Energieeintrag ab. Dieser Effekt ist unabhängig von der Konfiguration der Schneckenpresse und der eingesetzten Biertreber zu beobachten. Spezifisch für diesen Versuchsstand liegt er immer bei einer Drehzahl der Schneckenpresse von ca. 15 Umdrehungen pro Minute.

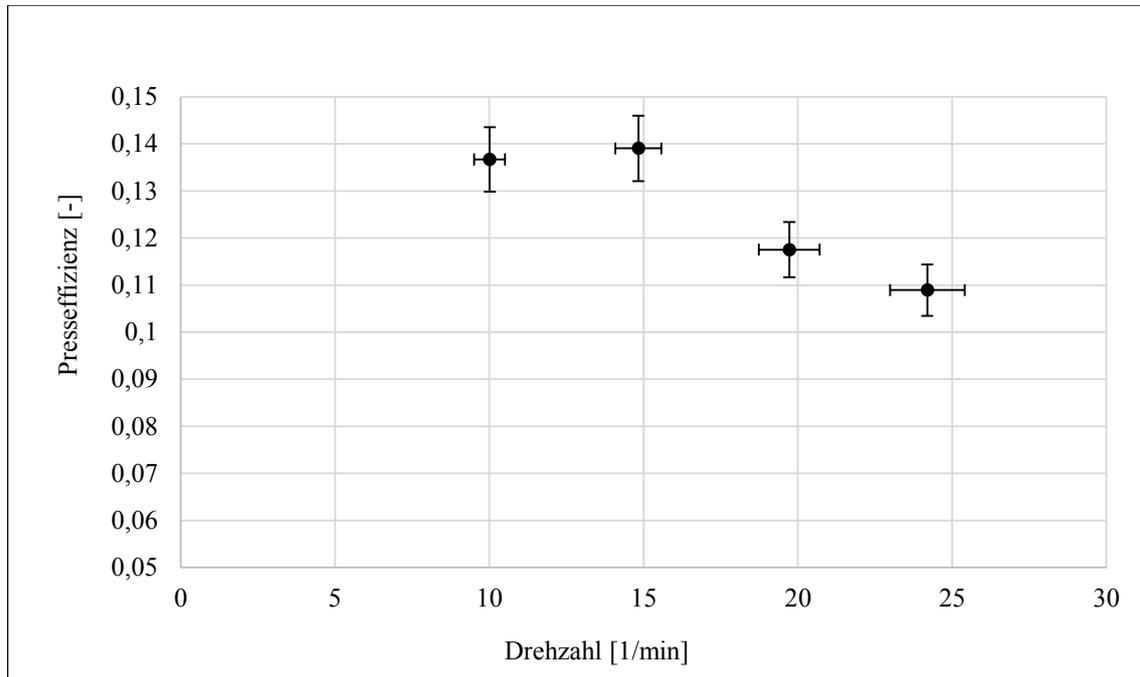
Presseffizienz der Biertreber-Entwässerung

Abbildung 4-2 Effizienz der Schneckenpresse in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen die Presseffizienz bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

Um die ermittelten Werte vergleichen und beurteilen zu können, wurde jeweils die kritische Presseffizienz ermittelt. Bei einer Ausgangsfeuchte von 75 % (Versuchsreihe 1) und 77 % (Versuchsreihe 2) der unbehandelten Biertreber ergab sich ein Wert von 0,26 (Versuchsreihe 1) und 0,28 (Versuchsreihe 2). Bei allen Werten, die größer oder gleich der kritischen Presseffizienz sind, kann die Pressarbeit als effizient beurteilt werden.

Bei einer Einschätzung der laufenden Entwässerung durch die Presseffizienz zeigte sich ein ähnlicher Verlauf wie zuvor bei der Restfeuchte. Der Vergleich der ermittelten Presseffizienzen mit den jeweiligen kritischen Werten verdeutlicht die Ergebnisse der Wassergehalts-Bestimmungen. Mit steigenden Drehzahlen kam es zunächst noch zu einem minimalen Anstieg, später jedoch zu einer deutlichen Abnahme einer effizienten Pressarbeit.

CSB der Presswasser-Expulsate

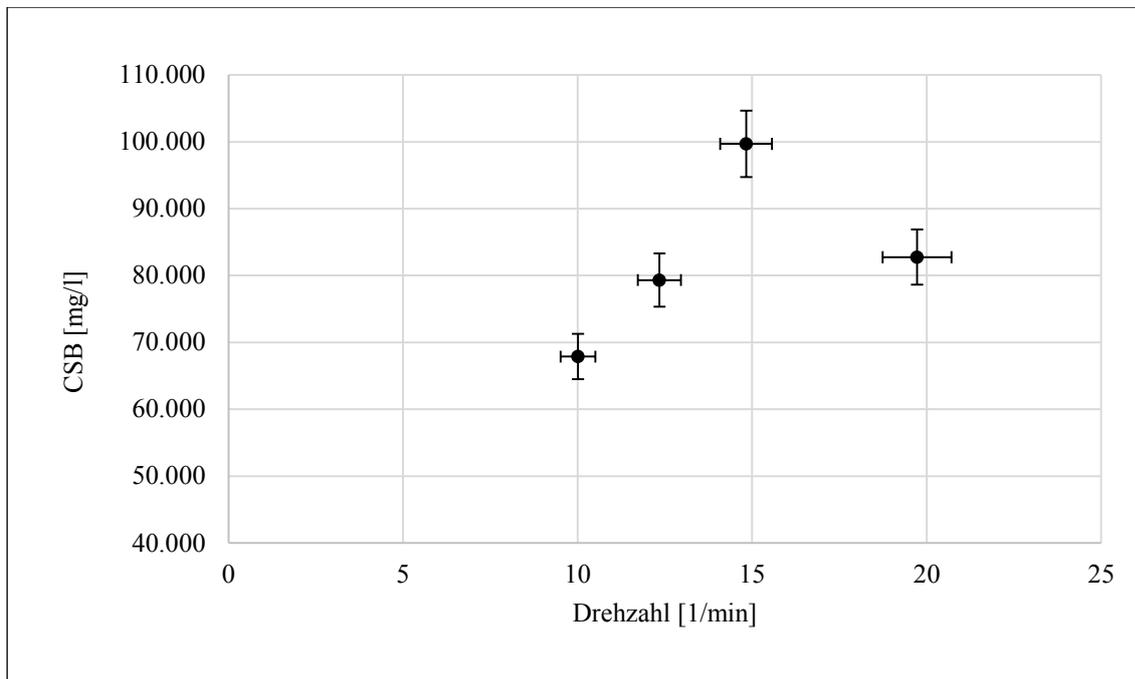


Abbildung 4-3 Chemischer Sauerstoffbedarf der Presswasser-Expulsate in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den chemischen Sauerstoffbedarf bei einer Drehzahl von jeweils 10, 12, 15 und 20 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

Die Versuchsreihe hat gezeigt, dass mit steigender Drehzahl der Schneckenpresse zunächst der Wassergehalt der gepressten Biotreber abnimmt, das heißt, mehr Presswasser abgetrennt wird. Die Messergebnisse für den chemischen Sauerstoffbedarf beziehen sich auf dieses flüssige Presswasser-Expulsat. Gleichzeitig wird durch die steigende Drehzahl der Presse auch mehr vergärbare Material abgetrennt, wodurch der CSB-Wert des abgepressten Wassers ansteigt.

Mit einem Absinken der Presseffizienz sinkt demnach auch der CSB-Gehalt der flüssigen Rückstände.

Um zu ermitteln bei welchem Drehzahlbereich der Schneckenpresse der höchste CSB-Wert im Presswasser-Expulsat vorliegt, wurden im Labor jeweils Proben der Drehzahlen zehn bis zwanzig Umdrehungen pro Minute ausgewertet.

Proteingehalt des Versuchsmaterials

Abbildung 4-4 zeigt die Zu- bzw. Abnahmen der Protein- / Stickstoff-Fractionen in den Trockenmassen der gepressten Biertreber und Presswasser-Expulsate.

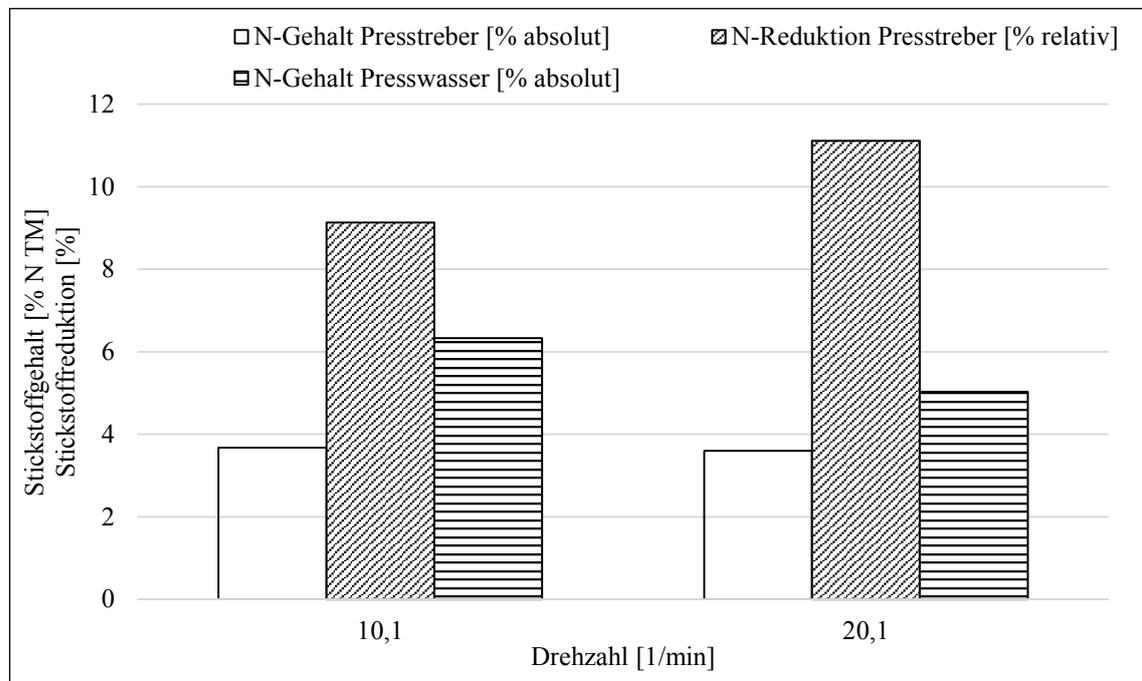


Abbildung 4-4 Austrag des in den Biertrebern in Form von Protein enthaltenen Stickstoffs während des Pressvorgangs in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Balken zeigen jeweils bei einer Drehzahl von 10,1 und 20,1 Umdrehungen pro Minute den in den gepressten Biertrebern verbleibenden, den in das Presswasser überführten sowie die daraus resultierende relative Reduktion des Gehalts an Stickstoff in den Presstrebern.

Zu Beginn der Versuchsreihen, bei niedrigen Drehzahlen, nahm der Proteingehalt in den gepressten Biertrebern kontinuierlich ab. Der Stickstoffgehalt im Presswasser stieg allerdings nicht im selben Maße an. Mit zunehmender Drehzahl wurden also weniger Proteinfractionen ins Presswasser überführt. Betrachtet man den Verlauf von Wassergehalt und Presseffizienz, erkennt man, dass das Betriebsverhalten der Presse noch nicht zufriedenstellend ist. Der Grund, warum mit steigenden Drehzahlen die Restfeuchte nicht weiter sinkt, sondern eher wieder zunimmt, ergibt sich aus einer Betrachtung des gesamten Systems am Versuchsstand.

Bei geringen Drehzahlen kam es zunächst noch zu einer Verbesserung des Entwässerungsprozesses. Aufgrund einer fortschreitenden Komprimierung und einem verstärkten Druckaufbau der Biertreber in der Presskammer stieg die effektive Biertreber-Entwässerung. In diesem Drehzahlbereich wurde die Hauptpresse allerdings noch ausreichend mit Biertrebern aus der Vorentwässerungsschnecke gespeist.

Bei einer weiteren Steigerung der Hauptpressendrehzahl schaffte es die Vorpressschnecke nicht mehr, genügend Biertreber in die Hauptpresskammer zu fördern. Darum wurden die Biertreber in der Presskammer nicht mehr in dem Maße komprimiert wie zuvor. Als Folge einer ungenügenden Verdichtung konnte sich der erforderliche Pressdruck in der Presskammer nicht aufbauen.

Die Reibungskräfte zwischen Schneckenwelle und Biertreber überstiegen die Reibungskräfte zwischen den Biertrebern und den Seihersstäben der Presskammer. Dadurch sorgte die Schneckenwelle für eine überwiegend axiale Förderung der Biertreber durch die Presskammer. Diesen Effekt des fast ausschließlich axialen Durchschubs der Biertreber durch die Hauptpresskammer konnte man auch anhand des sinkenden Drehmoments erkennen. Dadurch kam es zu einem steigenden Restfeuchte-Gehalt in den gepressten Biertrebern und zu einer Verringerung der Presseffizienz. Somit ist eine ausreichende Zufuhr der Hauptpresse mit Biertrebern eine Voraussetzung, um die Entwässerung effektiver voranzutreiben. Beobachtete man den Expulsat-Ablauf während des laufenden Betriebs über die Länge der gesamten Presskammer, so war der Abfluss stets vor dem inneren Drosselring am höchsten.

4.1.1.3 Verfahrenstechnische Messungen

Auch bei den im Folgenden dargestellten Ergebnissen der verfahrenstechnischen Messungen handelt es sich jeweils um die Mittelwerte aller entsprechenden Versuchsreihen.

Massenstrom durch die Seiherschneckenpresse

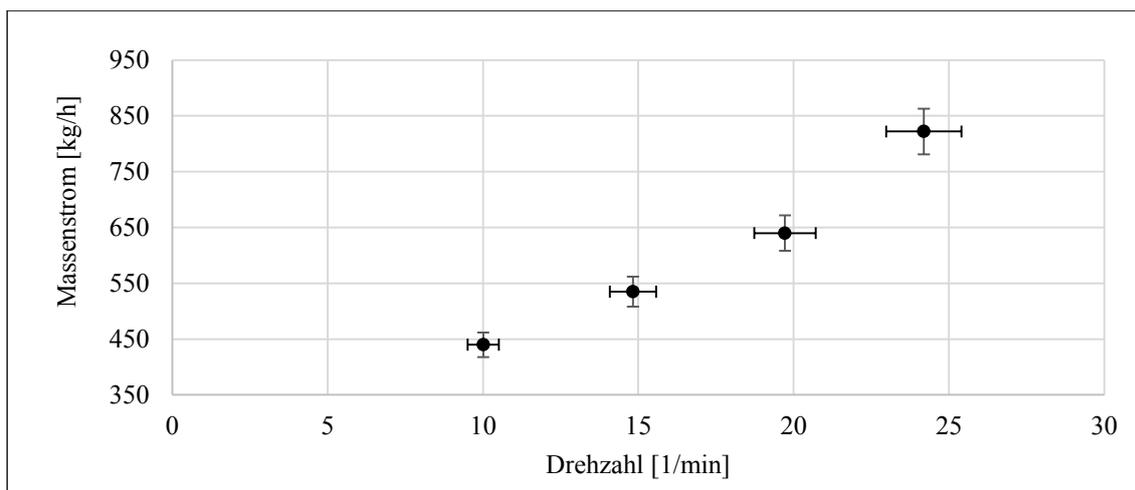


Abbildung 4-5 Biertreber Massenstrom (Mittelwert aller entsprechenden Versuchsreihen) durch die Seiherschneckenpresse in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den Massenstrom bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

Der Verlauf des Massenstroms durch die Schneckenpresse stieg kontinuierlich mit zunehmender Drehzahl an. Es besteht demnach ein direkter Zusammenhang zwischen der Drehzahl der Schneckenpresse und der Geschwindigkeit des Pressgutes in horizontaler Richtung entlang der Schneckenwelle und damit der Zeit, die das Pressgut in der Presskammer verbleibt.

Eingebrachte Leistung und Drehmoment

In Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 sind die Leistungen und Kräfte dargestellt, welche von den durchlaufenden Biertrebern aufgenommen werden. Sie zeigen die zusätzliche energetische Leistung, welche abhängig von der Drehzahl der Schneckenpresse für den Pressvorgang aufgewendet werden muss.

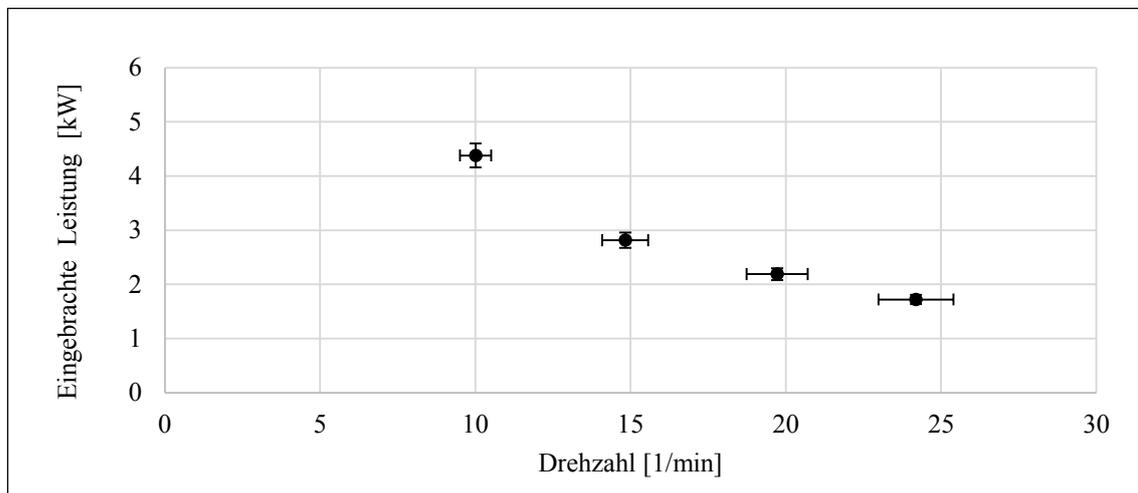


Abbildung 4-6 Eingebrachte Pressleistung in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen die eingebrachte Leistung bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

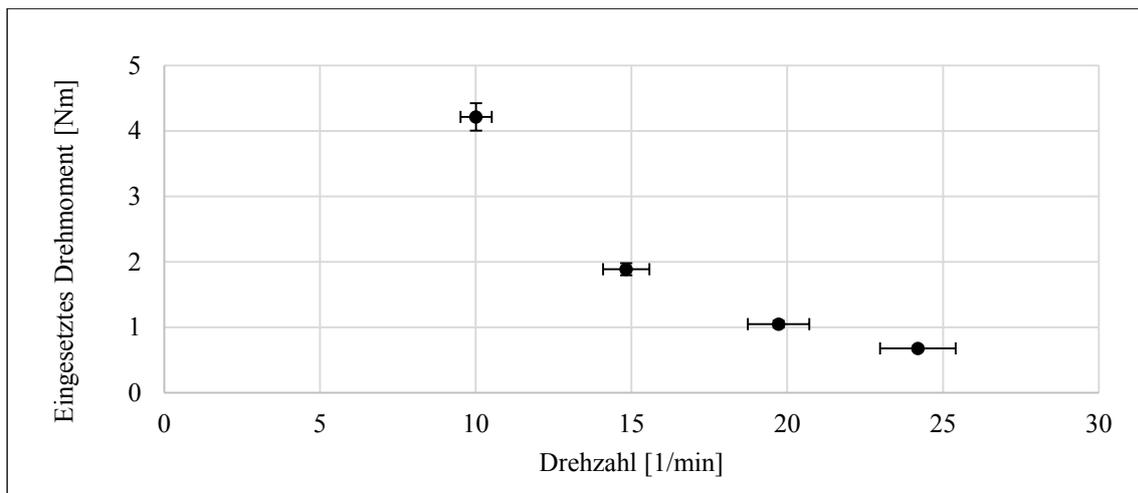


Abbildung 4-7 Eingesetztes Drehmoment in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen das eingesetzte Drehmoment bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

Es ist deutlich eine Abnahme der Pressleistung zu beobachten. Das Drehmoment nimmt mit steigender Drehzahl ab. Mit steigender Drehzahl sinkt also der Krafteintrag in die Birtreber.

Spezifische mechanische Energieeinleitung beim Pressvorgang

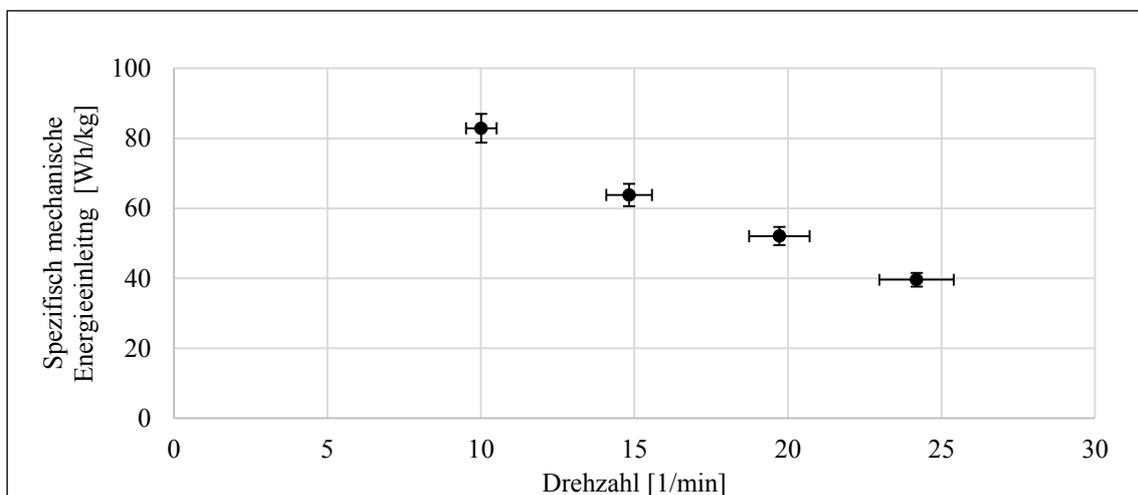


Abbildung 4-8 Spezifische mechanische Energieeinleitung in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen die spezifische mechanische Energieeinleitung bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

Der Verlauf der spezifischen mechanischen Energieeinleitung zeigt die gleiche Tendenz wie die Verläufe von Pressleistung und Drehmoment. Dabei verhindert die zuvor beobachtete Zunahme bei der höchsten Drehzahl des Massenstroms eine Abflachung der spezifischen mechanischen Energieeinleitung bei der höchsten Drehzahl.

Die spezifische mechanische Energieeinleitung bezieht sich in dieser Darstellung auf die Gesamtleistung des Pressenantriebs, nicht nur auf den zusätzlichen Pressaufwand. Dies zeigt, dass die Schneckenpresse mit steigenden Drehzahlen die Birtreber verstärkt in axiale Richtung fördert. Beim Beobachten des Pressenauslaufs während des laufenden Betriebs konnte man diesen Zusammenhang auch visuell erkennen. Als die Birtreber durch den Ringspalt der Presskammer austraten, fielen diese lediglich leicht verdichtet herab. Dies wurde auch bei der Betrachtung der eingesetzten Pressleistung sowie des Drehmoments ersichtlich. Mit steigenden Drehzahlen sank die Leistung, welche zur Komprimierung der Birtreber in der Presskammer aufgewendet wurde. Auch der Krafteintrag durch das eingesetzte Drehmoment nahm bei steigender Drehzahl deutlich ab. Somit wurde zwar noch Energie für den Abpressvorgang aufgewendet, bei höheren Drehzahlen aber nicht mehr in dem Maße, dass eine weitere Absenkung des Wassergehaltes erreicht wurde. Die aufzuwendende Energie, aufgezeigt durch die spezifische mechanische Energieeinleitung, verringerte sich aufgrund dieser Tatsachen ebenfalls.

4.1.2 Versuche ohne Vorpressung

Die unterschiedlichen Konfigurationen der Schneckenpresse

Tabelle 4-2 beschreibt die einzelnen Konfigurationen mit ihren jeweiligen Einbauten. Weiterhin ist der jeweils maximale TS-Wert der einzelnen Konfigurationen eingetragen. Während der Versuchsreihen wurden verschiedene Variable modifiziert. Bei den Konfigurationen 1 und 2 wurde der Durchmesser des Abschlussringes verändert, sodass der Pressdruck am Ende der Kammer erhöht werden konnte. Bei den Konfigurationen 3 bis 6 wurde auf der Schneckenwelle ein zusätzlicher Drosselring mit unterschiedlichen Geometrien eingebaut. Die verschiedenen geometrischen Formen des Drosselringes wurden durch Veränderungen im Durchmesser sowie durch Veränderungen des Winkels im konischen Teil realisiert.

Tabelle 4-2 Konfigurationen der Schneckenpresse mit den unterschiedlichen Maßen der jeweils verbauten Presszylinder

Konfiguration	Maße des jeweils verbauten Presszylinders
1	Drosselring Sektion 9: a = 115 mm, b = 28 mm, c = 320 mm
2	Drosselring Sektion 9: a = 115 mm, b = 84 mm, c = 320 mm
3	Drosselring Sektion 9: a = 115 mm, b = 84 mm, c = 320 mm Drosselring Sektion 6: a = 85 mm, b = 120 mm, c = 319 mm
4	Drosselring Sektion 9: a = 115 mm, b = 84 mm, c = 320 mm Drosselring Sektion 6: a = 105 mm, b = 100 mm, c = 312 mm
5	Drosselring Sektion 9: a = 115 mm, b = 84 mm, c = 320 mm Drosselring Sektion 6: a = 125 mm, b = 80 mm, c = 308 mm
6	Drosselring Sektion 9: a = 115 mm, b = 84 mm, c = 320 mm Drosselring Sektion 6: a = 155 mm, b = 50 mm, c = 308 mm

(Geometrie des Drosselringes: a: Länge des konischen Anteils, b: Länge des zylindrischen Anteils, c: Durchmesser des zylindrischen Anteils)

Konfiguration 1

Um das Ergebnis der Pressung der einzelnen Versuchsreihen zu beurteilen, wird in diesem Absatz auf den ΔTS [%] der Biertreber eingegangen. Die reinen Werte der Trockensubstanz der Biertreber wären nicht repräsentativ, da die Trockensubstanz der frischen Biertreber geringfügige Unterschiede aufwies.

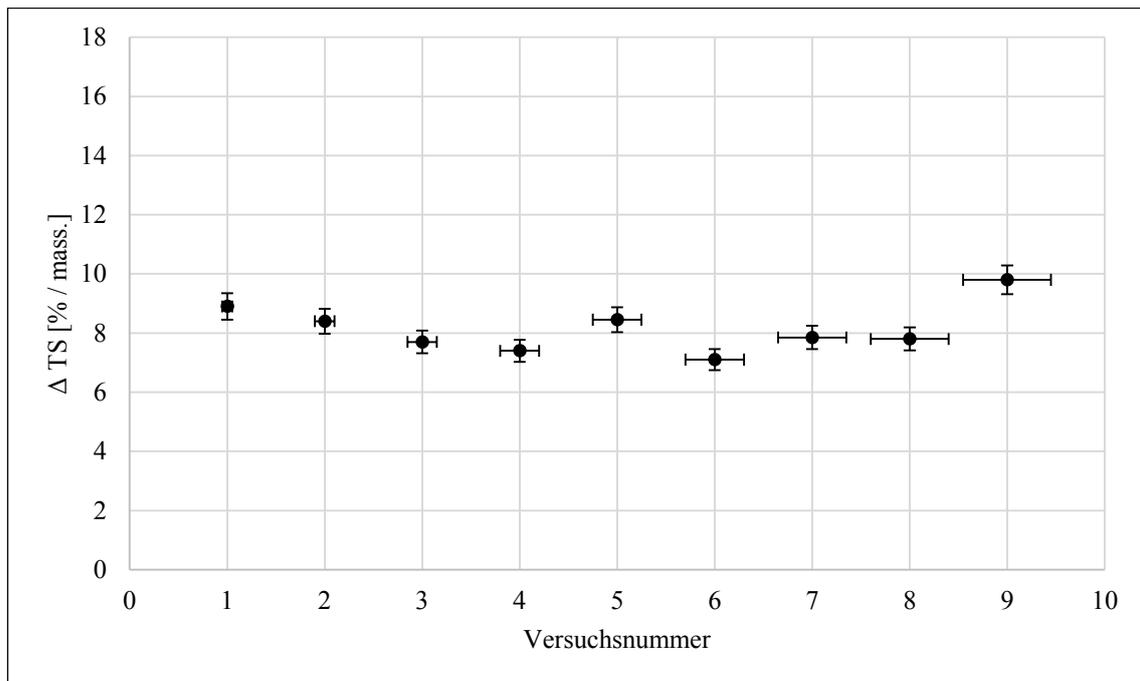


Abbildung 4-9 Erreichte ΔTS -Werte der Versuche unter Verwendung eines Presszylinders mit einer Geometrie entsprechend Konfiguration 1. Die Datenpunkte zeigen die ΔTS -Werte der Proben mit den Versuchsnummern 1 bis 9, die im Laufe des Versuchslaufes entnommen wurden, im Verhältnis zu einer frischen Biertreber-Probe mit Standardabweichung.

Im Laufe der Versuchsreihe wurden aus den gepressten Biertrebern neun Proben, sowie eine Probe aus den frischen Biertrebern entnommen. Probe 9 wies hier mit 32,45 % die höchste Trockensubstanz auf. Die Biertreber besaßen vor der Verarbeitung einen Wassergehalt von 77,35 %. Somit beläuft sich das Pressergebnis (ΔTS [%]) auf 9,80 %.

Konfiguration 2

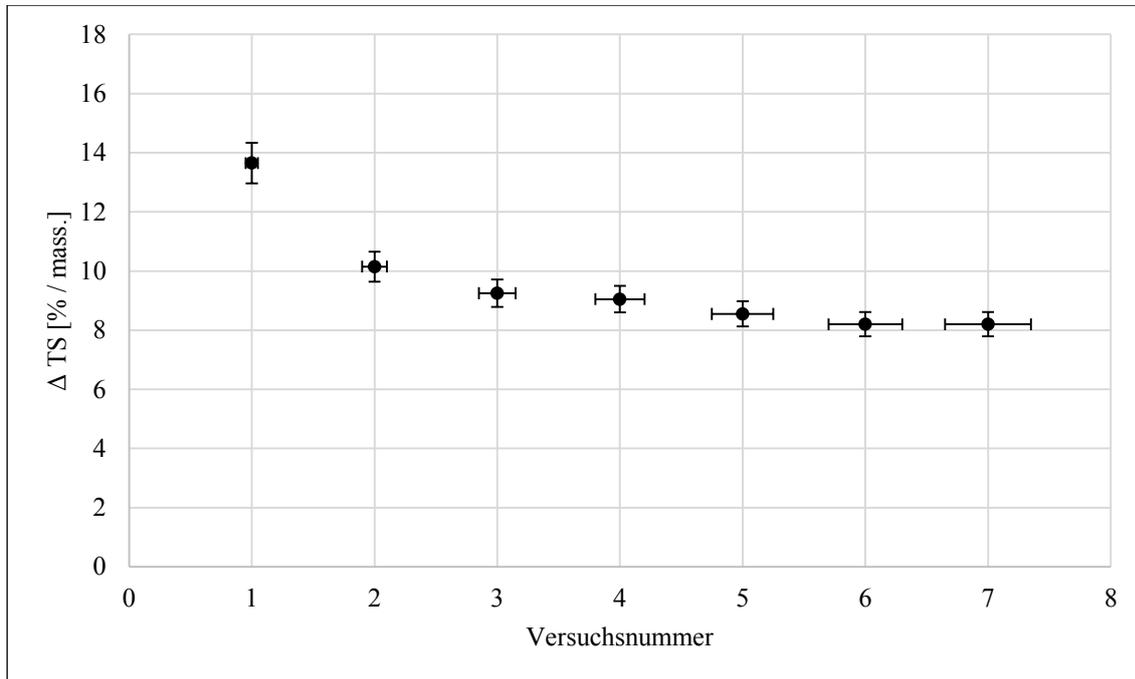


Abbildung 4-10 Erreichte Δ TS-Werte der Versuche unter Verwendung eines Presszylinders mit einer Geometrie entsprechend Konfiguration 2. Die Datenpunkte zeigen die Δ TS-Werte der Proben mit den Versuchsnummern 1 bis 7, die im Laufe des Versuchslaufes entnommen wurden, im Verhältnis zu einer frischen Biertreber-Probe mit Standardabweichung.

Bei Konfiguration 2 ist der Durchmesser des Abschlussringes vergrößert worden, um höhere Pressdrücke im letzten Presssegment zu erreichen. Diese Versuchsreihe ergab sieben gepresste Biertreber-Proben und eine frische Biertreber-Probe, die im Labor analysiert wurden. Das beste Pressergebnis ergibt einen Δ TS von 13,65 %.

Konfigurationen 3 und 4

Bei den Konfigurationen 3 und 4 wurde jeweils ein zusätzlicher Drosselring im Segment 6 der Schneckenwelle eingebaut. Es konnte bei den Versuchen mit diesen Konfigurationen allerdings keine Proben genommen werden, da in der Schneckenpresse kein nennenswerter Massenstrom vorhanden war.

Konfiguration 5

Bei dieser Versuchsreihe konnten nur zwei Proben entnommen werden. Die Trockensubstanz der frischen Biertreber belief sich bei diesem Versuchslauf auf 21,03 %. Es wurde ein Pressergebnis Δ TS von 16,15 % erreicht.

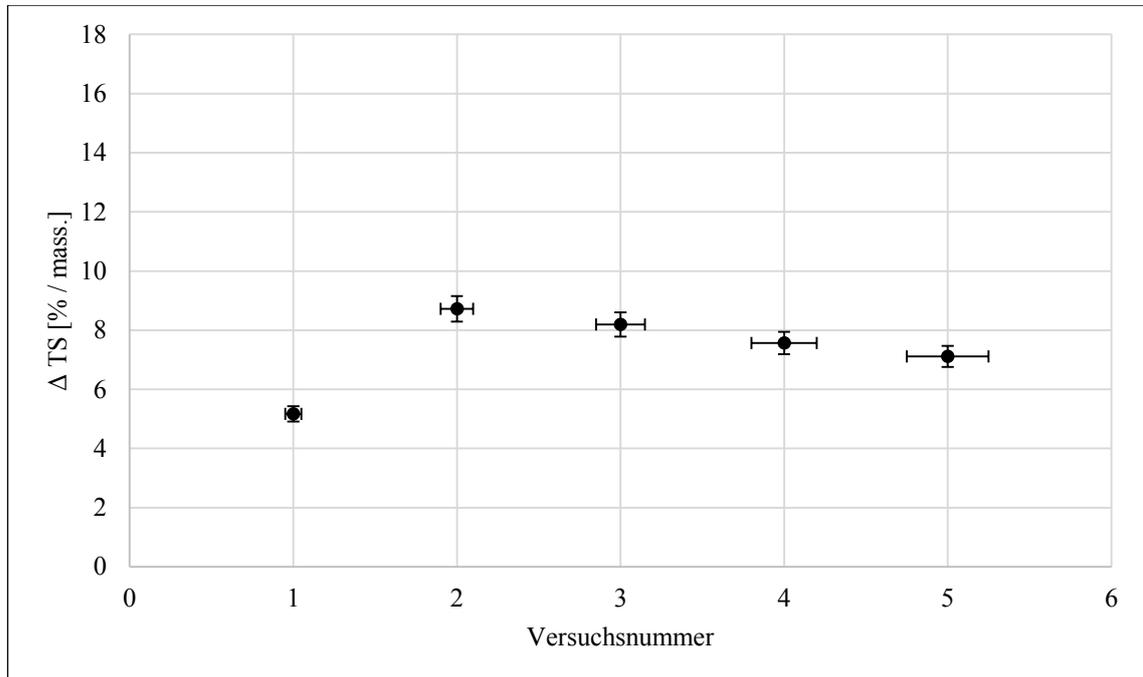
Konfiguration 6

Abbildung 4-11 Erreichte ΔTS -Werte der Versuche unter Verwendung eines Presszylinders mit einer Geometrie entsprechend Konfiguration 6. Die Datenpunkte zeigen die ΔTS -Werte der Proben mit den Versuchsnummern 1 bis 5, die im Laufe des Versuchslaufes entnommen wurden, im Verhältnis zu einer frischen Biertreber-Probe mit Standardabweichung.

Bei diesem Versuchslauf wurden fünf gepresste Biertreber-Proben und eine frische Biertreber-Probe an der Anlage entnommen. Probe 2 lieferte hier das beste Pressergebnis, mit einem Trockensubstanzgehalt von 31,69 %. Die frische Probe der Biertreber besaß eine Restfeuchte von 77,03 %. Somit konnte mit Konfiguration 6 lediglich ein Pressergebnis ΔTS von 8,72 % erreicht werden.

Massenstrom

Abbildung 4-12 zeigt den Massenstrom an gepressten Biertrebern im Verhältnis zu der jeweiligen Drehzahl der Schneckenwelle. Während der Aufzeichnung der Daten wurde ausschließlich ein Presszylinder mit den Maßen gemäß Konfiguration 5 verwendet. Die Massenströme wurden erst ab einer Drehzahl von 9 Hz aufgenommen, da eine niedrigere Drehzahl aus technischen Gründen nicht möglich war.

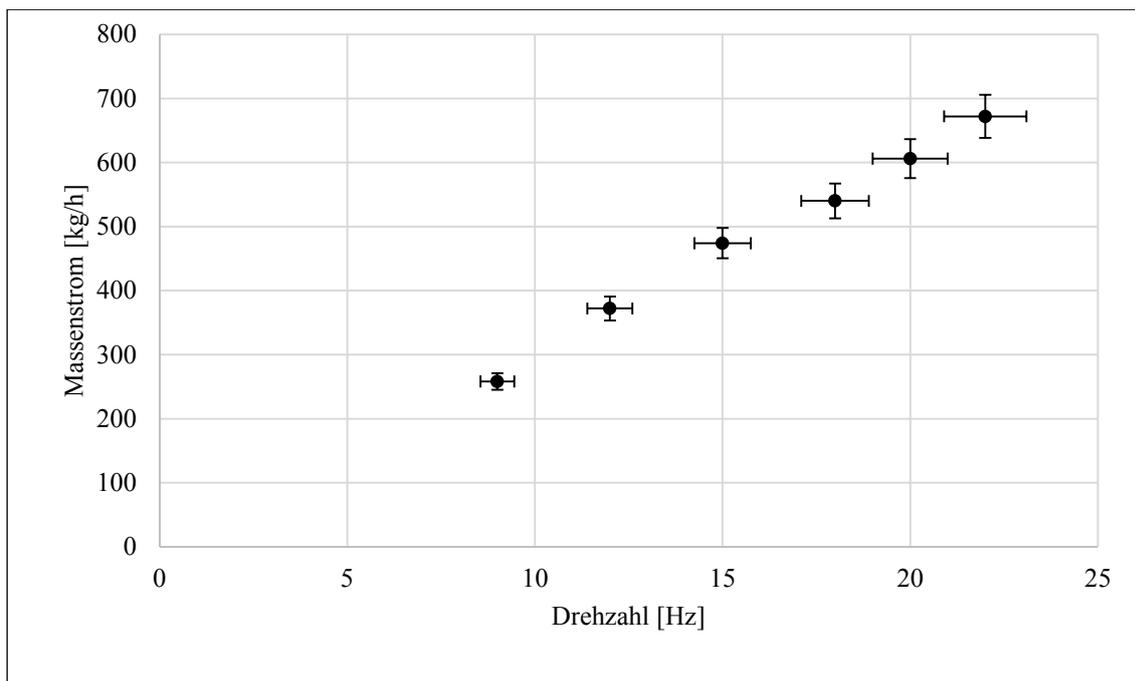


Abbildung 4-12 Biertreber Massenstrom durch die Seiherschneckenpresse (Konfiguration 6) in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den Massenstrom bei einer Drehzahl von jeweils 9, 12, 15, 18, 20 und 22 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.

4.2 Biologische Verwertung der flüssigen Pressrückstände

Um eine Vergärungsstufe auszulegen, müssen im Vorfeld wichtige Kenndaten, wie maximale Raumbelastung, Verweilzeit und Methanertrag, bestimmt werden. Dazu wurde das Presswasser zuerst charakterisiert und anschließend wurden kontinuierliche Vergärungsversuche durchgeführt.

4.2.1 Charakterisierung des Presswassers

Die Charakterisierung umfasste Parameter wie TS- und GV-Gehalt, CSB_{ges} und $CSB_{lös}$, sowie den pH-Wert, und wurde fortlaufend durchgeführt. Tabelle 4-3 zeigt die Spannweite der Messwerte für Presswasser, unbehandelte Biertreber aus der Brauerei sowie einen

Literaturwert für Biertreber. Die spezifischen Biogaserträge und Methangehalte für das Presswasser und die unbehandelten Biertreber wurden bereits im Vorgängerprojekt ermittelt.

Tabelle 4-3 Charakterisierung des Presswassers sowie der unbehandelten Biertreber im Vergleich zu Literaturwerten (Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 2015)

Parameter	Einheit	Presswasser	Unbehandelte Biertreber	Literaturwert
TS-Gehalt	[% FM]	5,2–7,5	22,3–24,1	24,0
GV-Gehalt	[% TS]	88,5–94,5	94,1–96,3	95,5
pH-Wert	-	4,0–5,5	-	-
CSB _{ges}	[g/l]	60,4–118,3	-	-
CSB _{lös}	[g/l]	12,7–47,1	-	-
Spezifischer Biogasertrag	[NI/kg _{oTS}]	700–725	500	533
Methangehalt	[Vol.-%]	60–70	55–60	59

Das Presswasser war nicht feststofffrei, sondern wies einen TS-Gehalt von 5,2–7,5 % auf (Trubanteil). Der GV-Gehalt lag zwischen 88,5 % TS und 94,5 % TS. Der pH-Wert lag zwischen 4,0 und 5,5. Die CSB_{lös}-Konzentration lag meistens bei zirka 22 g/l, größere Messabweichungen wurden nur 2- bis 3-mal gemessen und können als Ausreißer betrachtet werden. Die CSB_{ges}-Analyse war aufgrund des Trubanteils schwieriger, die Spannweite der Messwerte lag bei 60–118 g/l. Die zur mechanischen Entwässerung eingesetzten Biertreber wiesen einen TS-Gehalt von 22–24 % auf, mit einem GV-Gehalt von 94–96 %. Die Werte waren ähnlich wie die Literaturangaben, trotzdem können die Werte von Brauerei zu Brauerei schwanken.

Bezogen auf die zugeführte Menge an zu Biogas vergärbaren Material lag der ermittelte spezifische Biogasertrag für Presswasser bei 700–725 NI/kg_{oTS} mit 60–65 Vol.-% Methananteil im Batch-Versuch. Für unbehandelten Biertreber wurde ein theoretisches Biogaspotenzial von 500 NI/kg_{oTS} mit 55–60 Vol.-% Methananteil bestimmt. Der Biogasertrag des Presswassers diente zur Beurteilung der kontinuierlichen Vergärungsversuche.

Bei den Vergärungsversuchen im Technikum wurde das Presswasser zwischengespeichert. In regelmäßigen Abständen wurden die pH-Werte bzw. die CSB-Konzentrationen

gemessen, um die biologische Stabilität zu prüfen. Der pH-Wert veränderte sich in 4 Wochen kaum, allerdings schwankte der pH-Wert der einzelnen Presswasserproben aus den verschiedenen Presskampagnen zwischen 4,0 und 5,5. Die CSB-Konzentration war fast konstant mit 80–100 g/l (CSB_{ges}) bzw. 20–25 g/l ($CSB_{lös}$).

Des Weiteren wurde auch der Anteil absetzbarer Stoffe mittels Imhoff-Trichtern nach DIN 38409-9 bestimmt (Höll, 2002).

Der Anteil absetzbarer Stoffe wird durch Sedimentation nach 30–120 Minuten bestimmt. Nach 2 Stunden war noch keine Abtrennung messbar. Ein deutlicher Unterschied war erst nach 2 Tagen feststellbar, nach 5 Tagen wurden 485 ml absetzbare Stoffe pro Liter bestimmt. Im Unterschied zu konventionellem Abwasser war der TS-Wert des Presswassers mit zirka 5–7 % vergleichsweise hoch.

Bei der anaeroben Behandlung hoch belasteter Abwasserströme kommen vor allem spezielle Hochleistungsreaktoren zum Einsatz, allerdings sollte der TS-Gehalt nicht größer als 2,5 % sein. Um das Presswasser in einem Hochleistungsreaktor zu vergären, müsste der TS-Gehalt mittels Trennverfahren (z.B. separate Trubabscheidung, Flotation) reduziert werden. Der Biogasreaktor könnte zwar kompakter ausgelegt werden, nachteilig sind der niedrigere Energiegehalt des Presswassers und der erhöhte technische Aufwand. Da die Vorort-Bedingungen an Brauereien meistens unterschiedlich sind, müssen die Vor- und Nachteile von Hochleistungsreaktoren gegenüber Nassfermentern zur Vergärung des feststoffhaltigen Presswassers einzeln geprüft werden.

Da keine automatische Feststoffabtrennung aus dem Presswasser erfolgte, konzentrierten sich die Vergärungsversuche auf den Einsatz herkömmlicher Nassfermentersysteme. Hierzu wurden zuerst Versuche in einer Technikumsanlage durchgeführt, um die Erkenntnisse im nächsten Schritt auf eine Container-Biogasanlage zu übertragen und zu prüfen.

4.2.2 Einstufiger Nassfermenter im Technikumsmaßstab

Bei den Versuchen in der Technikumsanlage, einem einstufigen Nassfermenter zur kontinuierlichen Vergärung, wurde systematisch die Verweilzeit verkürzt und die Raumbelastung erhöht, um die optimalen Parameter bei gleichzeitig hoher Abbauleistung (zirka 80 %) zu ermitteln. Zur Orientierung dienten die spezifischen Biogaserträge aus den Batch-Versuchen, hier wurden nach 5–10 Tagen 80 % der zugeführten Organik zu Biogas abgebaut.

Parallel zur täglichen Gasmenge und Gasqualität wurde in definierten Abständen die CSB-, NH_4-N - und die organische Säurekonzentration im Reaktorablauf gemessen. Der pH-Wert und die Temperatur wurden kontinuierlich online erfasst. Der TS-Gehalt und der

Glühverlust des Presswassers variierten teilweise, da die Proben aus unterschiedlichen Presskampagnen stammten. Bei der Berechnung der Verweilzeit bzw. Raumbelastung wurde näherungsweise eine Dichte von 1 g/l für das Presswasser angesetzt.

Die Vergärungsversuche wurden für die jeweils eingestellten Verweilzeiten ausgewertet, die Substratzugabe erfolgte täglich von Montag bis Freitag, an den Wochenenden wurde nicht gefüttert. Die diskontinuierliche Fütterung entspricht der chargenweisen Bierproduktion der Brauerei (nur unter der Woche). Das am Wochenende produzierte Biogas kann zum Beispiel zwischengespeichert werden und würde prinzipiell dann mit Produktionsbeginn sofort zur Verfügung stehen.

40 Tage Verweilzeit

Die Versuche starteten mit einer Verweilzeit von 40 Tagen, um die Bakterien an das Substrat zu adaptieren. Der Startwert entsprach der Substratmenge aus voraus gegangenen Batch-Versuchen.

Tabelle 4-4 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 40 Tagen in der Technikumsanlage

Parameter	Einheit	Werte
Reaktor-Nettovolumen	[l]	20,0
Tägliche Substratzugabe	[g/d]	500
TS-Gehalt	[%]	5,3
GV	[% TS]	89,9
oTS-Masse Zulauf	[g _{oTS} /d]	23,8
oTS-Raumbelastung	[kg _{oTS} /(m ³ ·d)]	1,2
CSB _{ges} -Zulauf	[g/l]	70,9
CSB-Masse Zulauf	[g _{CSB} /d]	35,5
CSB-Raumbelastung	[kg _{CSB} /(m ³ ·d)]	1,8

Täglich wurden 500 g_{FM} Presswasser mit einem TS-Gehalt von 5,3 % und einem GV von 89,9 % TS zugegeben. Damit errechnet sich eine oTS-Masse von 23,8 g_{oTS} pro Tag und eine oTS-Raumbelastung von 1,2 kg_{oTS} pro m³ und Tag. Die CSB-Fracht betrug 35,5 g_{CSB} pro Tag, was einer CSB-Raumbelastung von 1,8 kg_{CSB} pro m³ und Tag entsprach.

Den CSB- und oTS-Abbau, spezifischen Methan- und Biogasertrag sowie CH₄-, CO₂- und H₂S-Gehalt im Biogas zeigt Tabelle 4-5.

Tabelle 4-5 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 40 Tagen in der Technikumsanlage

Parameter	Einheit	Werte
Spezifischer Methanertrag	[NI/kg _{CSB}]	286
CSB-Abbau	[%]	89
Spezifischer Biogasertrag	[NI/kg _{oTS}]	693
oTS-Abbau	[%]	96
CH ₄ -Gehalt	[Vol.-%]	62,1
CO ₂ -Gehalt	[Vol.-%]	37,9
H ₂ S-Gehalt	[ppm]	197

Der CSB-Abbau ergibt sich aus der Division von berechnetem zu theoretischem Methanertrag von 320 NI/kg_{CSB}. Der spezifische Methanertrag betrug 286 NI/kg_{CSB}, was einem CSB-Abbau von etwa 89 % entspricht. Der spezifische Biogasertrag lag bei 693 NI/kg_{oTS}, verglichen mit dem Biogasertrag der Batch-Versuche berechnete sich ein oTS-Abbau von fast 96 %. Der oTS-Abbau korreliert dabei gut mit dem CSB-Abbau. Die Biogasqualität ergab einen CH₄- und CO₂-Gehalt von 62,1 Vol.-% bzw. 37,9 Vol.-%, der H₂S-Gehalt lag bei 197 ppm.

Hinsichtlich der organischen Säurekonzentrationen wurde keine Akkumulation bei der eingestellten Verweilzeit und Raumbelastung beobachtet. Der Essigsäure-Anteil im Gärablauf lag bei zirka 300 mg/l, andere organische Säuren wurden nicht gemessen. Damit lag ein normaler Prozesszustand vor, was der stabile pH-Wert von 7,2–7,3 anzeigte. Der Gehalt an N_{ges} und NH₄-N lag zwischen 1360 mg/l und 1500 mg/l, der daraus berechnete freie Ammoniak-Anteil damit unter 50 mg/l, eine Stickstoffhemmung konnte ausgeschlossen werden.

Demnach war die Verweilzeit ausreichend, um die zugeführte Organik nahezu vollständig zu Biogas umzusetzen. Eine Hemmung des anaeroben Abbaus wurde bei 40 Tagen Verweilzeit nicht festgestellt, die Verweilzeit wurde im nächsten Schritt verkürzt.

20 Tage Verweilzeit

Die Verweilzeit wurde auf 20 Tage halbiert, trotzdem wurde ein hoher Abbau der zugeführten Organik erwartet, da in den Batch-Versuchen nach 5–10 Tagen zirka 80 % Organik abgebaut war. Tabelle 4-6 gibt die wichtigsten Kenndaten zur Beschickung der Reaktoren an.

Tabelle 4-6 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Technikumsanlage

Parameter	Einheit	Werte
Reaktor-Nettovolumen	[l]	20,0
Tägliche Substratzugabe	[g/d]	1000
TS-Gehalt	[%]	5,3
GV-Gehalt	[% TS]	89,9
oTS-Masse Zulauf	[g _{oTS} /d]	47,6
oTS-Raumbelastung	[kg _{oTS} / (m ³ ·d)]	2,4
CSB _{ges} -Zulauf	[g/l]	70,9
CSB-Masse Zulauf	[g _{CSB} /d]	70,9
CSB-Raumbelastung	[kg _{CSB} / (m ³ ·d)]	3,6

Durch die kürzere Verweilzeit verdoppelte sich die Substratzufuhr auf 1000 g pro Tag, der TS- und GV-Gehalt war 5,3 % TS bzw. 89,9 % TS. Die oTS-Raumbelastung erhöhte sich auf 2,4 kg_{oTS} pro m³ und Tag und verdoppelte sich im Vergleich zum Versuch mit 40 Tagen Verweilzeit. Die CSB_{ges}-Konzentration des Presswassers war 70,9 g/l, die CSB-Raumbelastung erhöhte sich auf 3,6 kg_{CSB} pro m³ und Tag. Den erreichten CSB- und oTS-Abbau, den spezifischen Methan- und Biogasertrag sowie den CH₄-, CO₂- und H₂S-Gehalt im Biogas zeigt Tabelle 4-7.

Tabelle 4-7 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Technikumsanlage

Parameter	Einheit	Werte
Spezifischer Methanertrag	[l/kg _{CSB}]	233
CSB-Abbau	[%]	73
Spezifischer Biogasertrag	[l/kg _{oTS}]	470
oTS-Abbau	[%]	65
CH ₄ -Gehalt	[Vol.-%]	64,8
CO ₂ -Gehalt	[Vol.-%]	35,2
H ₂ S-Gehalt	[ppm]	559

Der berechnete spezifische Methanertrag ging auf 233 NI pro kg_{CSB} zurück, damit sank auch der CSB-Abbau auf 73 %. Im Vergleich zu 40 Tagen Verweilzeit reduzierte sich der Abbau damit um zirka 18 %. Auch der oTS-Abbau verringerte sich auf 65 %, der spezifische Biogasertrag sank auf 470 NI pro kg_{oTS} .

Vergleicht man den Biogasertrag mit dem Ergebnis bei 40 Tagen Verweilzeit, so ergibt sich ein Rückgang um zirka 32 %. Dies geht einerseits auf Schwankungen bei der Bestimmung der CSB_{ges} -Konzentration zurück, andererseits war der Trubanteil (Faseranteil) höher, und der oTS-Abbau und der Biogasertrag wurden stärker reduziert. Die Biogasqualität war fast gleich, der CH_4 - und CO_2 -Gehalt war 64,8 Vol.-% und 35,2 Vol.-%. Der H_2S -Gehalt verdreifachte sich auf fast 559 ppm.

Der Rückgang der Abbauleistung spiegelte sich im Anstieg der organischen Säuren wider. Lag der Essigsäure-Anteil anfangs noch bei zirka 350 mg/l, zeigte sich im weiteren Verlauf ein Anstieg auf zirka 650 mg/l. Zudem wurden im Unterschied zu 40 Tagen Verweilzeit weitere organische Säuren gemessen. Der Anteil an Propion- und Buttersäure lag bei jeweils zirka 100 mg/l, für Capronsäure wurden bis zu 150 mg/l zum Ende der Versuchszeit gemessen. Trotz der erhöhten Gesamt-Säurekonzentration lagen die Werte mit Blick auf die Literatur nach wie vor im unkritischen Bereich. Der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt lag zwischen 1700 mg/l und 1900 mg/l. Der freie Ammoniak-Anteil erhöhte sich auf 60–80 mg/l, was auch auf den Anstieg des pH-Wertes auf 7,4 zurück zu führen ist.

Anhand der Ergebnisse wurde eine Hemmung des anaeroben Abbaus auch bei 20 Tagen Verweilzeit ausgeschlossen und die Verweilzeit auf 13 Tage verkürzt.

13 Tage Verweilzeit

Die Substratzugabe erhöhte sich durch die kürzere Verweilzeit auf 1500 g_{FM} pro Tag. Es galt zu prüfen, ob der Trend einer zunehmenden Versäuerung weiter zunahm und die maximale Raumbelastung überschritten wurde, oder ob die Verweilzeit im Hinblick auf die Batch-Versuche noch ausreichend hoch war. Tabelle 4-8 zeigt die Kenndaten zur Beschickung der Reaktoren.

Tabelle 4-8 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 13 Tagen in der Technikumsanlage

Parameter	Einheit	Werte
Reaktor-Nettovolumen	[l]	20,0
Tägliche Substratzugabe	[g/d]	1500
TS-Gehalt	[%]	5,9
GV-Gehalt	[% TS]	91,0
oTS-Masse Zulauf	[g _{oTS} /d]	80,7
oTS-Raumbelastung	[kg _{oTS} /(m ³ ·d)]	4,0
CSB _{ges} -Zulauf	[g/l]	74,9
CSB-Masse Zulauf	[g _{CSB} /d]	112,4
CSB-Raumbelastung	[kg _{CSB} /(m ³ ·d)]	5,6

In diesem Versuchsabschnitt lag der TS-Gehalt im Presswasser bei 5,9 % mit 91 % TS GV, was eine oTS-Raumbelastung von 4,0 kg_{oTS} pro Kubikmeter und Tag ergab. Der Wert lag im Bereich herkömmlicher NaWaRo-Biogasanlagen. Die CSB-Konzentration war mit 74,9 g/l höher als in den anderen Versuchsabschnitten, hieraus resultierte eine CSB-Raumbelastung von 5,6 kg_{CSB} pro m³ und Tag. Die Werte für CSB- und oTS-Abbau, spezifischen Methan- und Biogasertrag sowie CH₄-, CO₂- und H₂S-Gehalt im Biogas zeigt Tabelle 4-9.

Tabelle 4-9 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 13 Tagen in der Technikumsanlage

Parameter	Einheit	Werte
Spezifischer Methanertrag	[NI/kg _{CSB}]	78
CSB-Abbau	[%]	24
Spezifischer Biogasertrag	[NI/kg _{oTS}]	197
oTS-Abbau	[%]	27
CH ₄ -Gehalt	[Vol.-%]	55,1
CO ₂ -Gehalt	[Vol.-%]	44,9
H ₂ S-Gehalt	[ppm]	693

Im Versuchszeitraum zeigte sich ein massiver Rückgang des spezifischen Methanertrags auf 78 NI pro kg_{CSB}, dementsprechend reduzierte sich der CSB-Abbau auf 24 % der zugeführten Organik. Gegenüber 40 Tagen Verweilzeit reduzierte sich der relative CSB-Abbau damit um zirka 73 %. Der oTS-Abbau korrelierte nahezu identisch mit 27 %, auch hier ergab sich ein relativer Rückgang der Abbauleistung um fast 72 %. Der spezifische Biogasertrag fiel auf 197 NI pro kg_{oTS} ab, der CH₄-Gehalt sank auf 55,1 Vol.-% ab. Der CO₂-Gehalt erhöhte sich auf 44,9 Vol.-%, die H₂S-Konzentration auf 693 ppm.

Die starke Hemmung des anaeroben Abbaus resultierte aus einem massiven Anstieg der organischen Säurekonzentrationen. Die Menge an Essigsäure stieg innerhalb von 3 Wochen von 360 mg/l auf bis zu 7500 mg/l, andere organische Säuren, wie Propion-, Butter-, iso-Valerian- und Capronsäure erhöhten sich im selben Zeitraum auf 1000 mg/l bis 1600 mg/l. Der pH-Wert fiel, bedingt durch die starke Versäuerung, auf 6,2–6,3 ab. Eine Hemmung durch freies Ammoniak konnte ausgeschlossen werden, da das Reaktionsgleichgewicht bei sinkenden pH-Werten bei zirka 99 % zu NH₄-N verschoben wurde. Die N_{ges}-Konzentration erhöhte sich auf 2000 mg/l bis 2600 mg/l, der NH₄-N-Anteil lag bei 1900 mg/l bis 2585 mg/l.

Die NH₄/NH₃-Pufferkapazität war nicht ausreichend hoch, um die zunehmende Versäuerung abzupuffern. Folglich war die Verweilzeit zu kurz, um die Organik zu verstoffwechseln. Die Ergebnisse zeigten, dass die hohen Abbauraten der Batch-Versuche von 80 % innerhalb von 10 Tagen in den kontinuierlichen Versuchen nicht bestätigt werden konnten.

4.2.3 Container-Biogasanlage

In der Container-Biogasanlage sollten die Erkenntnisse aus den Vorversuchen im Technikumsmaßstab hinsichtlich etwaiger Effekte eines Scale-ups geprüft werden. Wichtige Prozessgrößen, wie Raumbelastung, Verweilzeit und Reaktorvolumen können dadurch für eine Großanlage abgeschätzt werden. Um einen Kompromiss zwischen Abbauleistung und Reaktorgröße zu erreichen, wurde die Verweilzeit auf 20 Tage eingestellt, Tabelle 4-10 zeigt die wichtigsten Kenndaten.

Tabelle 4-10 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Container-Biogasanlage

Parameter	Einheit	Werte
Reaktor-Nettovolumen	[l]	600
Tägliche Substratzugabe	[l/d]	30
TS-Gehalt	[%]	7,5
GV-Gehalt	[% TS]	94,5
oTS-Masse Zulauf	[kg _{oTS} /d]	2,1
oTS-Raumbelastung	[kg _{oTS} /(m ³ ·d)]	3,5
CSB _{ges} -Zulauf	[g/l]	91,4
CSB-Masse Zulauf	[kg _{CSB} /d]	2,7
CSB-Raumbelastung	[kg _{CSB} /(m ³ ·d)]	4,6

Das Reaktor-Nettovolumen der Container-Biogasanlage betrug 600 l. Das Presswasser wurde aus dem Vorlagebehälter entnommen, die tägliche Substratzugabe betrug 30 l. Um eine homogene Substratzugabe zu erhalten, wurde die Vorlage kontinuierlich durchmischt und vor der Dosierung nochmals extra 10 Minuten gerührt. Das Presswasser wies einen TS-Gehalt von 7,5 % auf mit einem GV von 94,5 % TS. Aus den Angaben berechnete sich eine tägliche organische Frachtzugabe von 2,1 kg_{oTS}, dies entsprach einer oTS-Raumbelastung von 3,5 kg_{oTS} pro m³ und Tag. Die CSB-Konzentration des Presswassers war 91,4 g/l, was eine CSB-Fracht von 2,7 kg_{CSB} pro Tag bzw. eine CSB-Raumbelastung von 4,6 kg_{CSB} pro m³ und Tag ergab. Die Raumbelastung entsprach dem Wert aus dem Technikumsversuch mit 20 Tagen Verweilzeit. Den erzielten CSB- und oTS-Abbau, den spezifischen Methan- und Biogasertrag sowie den CH₄-, CO₂- und H₂S-Gehalt im Biogas zeigt Tabelle 4-11.

Tabelle 4-11 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Container-Biogasanlage

Parameter	Einheit	Werte
Spezifischer Methanertrag	[$\text{NI}/\text{kg}_{\text{CSB}}$]	107
CSB-Abbau	[%]	12
Spezifischer Biogasertrag	[$\text{NI}/\text{kg}_{\text{oTS}}$]	169
oTS-Abbau	[%]	23
CH ₄ -Gehalt	[Vol.-%]	29,8
CO ₂ -Gehalt	[Vol.-%]	70,2
H ₂ S-Gehalt	[ppm]	624

Im Versuch ergab sich ein spezifischer Methanertrag von 107 NI pro kg_{CSB} , damit berechnet sich ein CSB-Abbau von zirka 12 %. Der spezifische Biogasertrag lag bei 169 NI pro kg_{oTS} , was einem oTS-Abbau von 23 % entsprach. Das Biogas wies einen CH₄-Gehalt von 29,8 Vol.-% auf, der CO₂-Gehalt betrug 70,2 Vol.-%. Der H₂S-Gehalt lag im Versuchszeitraum im Mittel bei 624 ppm. Der Unterschied zwischen oTS- und CSB-Abbau erklärt sich im unterschiedlichen Trubanteil, der bei der CSB-Bestimmung nicht immer korrekt gemessen werden kann. Dadurch kann es zu Abweichungen bei den unterschiedlichen Messungen kommen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Technikumsversuch mit 20 Tagen Verweilzeit ergab sich eine große Abweichung. Möglicherweise war die Verweilzeit von 20 Tagen zum Anfahren der Biogasanlage und damit die Adaptionszeit der Mikroorganismen zu kurz. Bereits nach 2 Wochen zeigte sich ein massiver Anstieg der organischen Säuren, verbunden mit einem massiven Rückgang der Biogasproduktion und -qualität. Die Konzentration der Essigsäure stieg auf 4400 mg/l an, die Propionsäure lag bei 1900 mg/l, die Buttersäure bei 1400 mg/l. Der pH-Wert fiel im gleichen Zeitraum von 7,1 (Startwert) auf 6,3 ab. Der TN-Gehalt im Gärablauf lag bei zirka 2350 mg/l, die NH₄-N-Konzentration war zirka 2150 mg/l. Durch den niedrigen pH-Wert konnte eine Stickstoffhemmung ausgeschlossen werden.

Die schnelle und deutliche Versäuerung des Reaktors war ein klares Zeichen dafür, dass die eingestellte Verweilzeit zu kurz gewählt war. Dies bestätigte auch ein Batch-Versuch mit dem Gärablauf der Biogas-Containeranlage.

Der ermittelte Methanertrag im Batch-Versuch betrug 114 Nl pro kg_{CSB} . Addiert man den Wert mit 107 Nl pro kg_{CSB} aus Tabelle 4-12, ergeben sich insgesamt 221 Nl pro kg_{CSB} . Dieser Wert korreliert fast zu 100 % mit dem Methanertrag des Technikumsversuchs mit 20 Tagen Verweilzeit. Auch die Biogasqualität, berechnet aus beiden Gasvolumina, war mit 56,8 Vol.-% CH_4 -Gehalt und 43,2 Vol.-% CO_2 -Gehalt vergleichbar. Um belastbare Aussagen zu erhalten, wurde ein neuer Versuch gestartet. Die Verweilzeit wurde auf 33 Tage hochgesetzt.

Tabelle 4-12 zeigt die wichtigsten Kenndaten für den Versuch mit 33 Tagen Verweilzeit in der Container-Biogasanlage.

Tabelle 4-12 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 33 Tagen in der Container-Biogasanlage

Parameter	Einheit	Werte
Reaktor-Nettovolumen	[l]	600
Tägliche Substratzugabe	[l/d]	18,0
TS-Gehalt	[%]	7,5
GV-Gehalt	[% TS]	94,5
oTS-Masse Zulauf	[$\text{kg}_{\text{oTS}}/\text{d}$]	1,3
oTS-Raumbelastung	[$\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	2,1
CSB _{ges} -Zulauf	[g/l]	91,4
CSB-Masse Zulauf	[$\text{kg}_{\text{CSB}}/\text{d}$]	1,6
CSB-Raumbelastung	[$\text{kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	2,7

Vor Versuchsbeginn wurde der Reaktorinhalt entleert und frisches Inokulum zugeführt. Das Inokulum kam aus dem Faulurm der Kläranlage Sulzbach-Rosenberg, wie im Versuch zuvor. Die täglich zugeführte Substratmenge halbierte sich fast auf 18 l, der TS-Gehalt und GV mit 7,5 % bzw. 94,5 % TS waren gleich, da das Presswasser aus der gleichen Presskampagne stammte. Die tägliche oTS-Fracht war 1,3 kg_{oTS} , damit ergab sich eine oTS-Raumbelastung von 2,1 kg_{oTS} pro m^3 und Tag. Die CSB-Konzentration war mit 91,4 g/l identisch zum vorherigen Versuch. Die tägliche CSB-Fracht belief sich auf 1,6 kg_{CSB} , was einer CSB-Raumbelastung von 2,7 kg_{CSB} pro m^3 und Tag entsprach. Den CSB- und oTS-Abbau, den spezifischen Methan- und Biogasertrag sowie CH_4 -, CO_2 - und H_2S -Gehalt im Biogas zeigt Tabelle 4-13.

Tabelle 4-13 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 33 Tagen in der Container-Biogasanlage

Parameter	Einheit	Werte
Spezifischer Methanertrag	[NI/kg _{CSB}]	302
CSB-Abbau	[%]	94
Spezifischer Biogasertrag	[NI/kg _{oTS}]	717
oTS-Abbau	[%]	99
CH ₄ -Gehalt	[Vol.-%]	59,8
CO ₂ -Gehalt	[Vol.-%]	40,2
H ₂ S-Gehalt	[ppm]	1.073

Der berechnete spezifische Methanertrag ergab einen Wert von 302 NI pro kg_{CSB}, was einem CSB-Abbau von 94 % entspricht. Der spezifische Biogasertrag war mit 717 NI pro kg_{oTS} fast identisch zum Ergebnis aus dem Batch-Versuch, es wurden 99 % der zugeführten Organik zu Biogas abgebaut.

Der durchschnittliche CH₄- und CO₂-Gehalt war 59,8 Vol.-% bzw. 40,2 Vol.-%, bei einer H₂S-Konzentration von zirka 1073 ppm im Durchschnitt. Im Unterschied zum Versuch mit 20 Tagen Verweilzeit wurde keine Versäuerung gemessen, der Essigsäure-Anteil war im gesamten Zeitraum nie höher als 450 mg/l, andere organische Säuren wurden nicht nachgewiesen. Der TN-Gehalt erhöhte sich von 1300 mg/l auf 2350 mg/l, der NH₄-N-Anteil von zirka 1170 mg/l auf 2280 mg/l. Durch den Anstieg der Stickstoff-Fracht erhöhte sich auch der pH-Wert von 7,3 auf 7,7 und pendelte sich in diesem Bereich ein. Damit verbunden war ein Anstieg der Ammoniak-Konzentration auf bis zu 172 mg/l, eine Stickstoff-Hemmung konnte aber nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse korrelierten gut mit den Werten des Technikumsversuchs bei 40 Tagen Verweilzeit. Der Abbau der Organik von annähernd 100 % und der nicht nachweisbare Anteil an organischen Säuren zeigten, dass die Verweilzeit ausreichend war.

4.3 Thermische Verwertung der festen Pressrückstände

Im vorliegenden Kapitel werden die entwässerten Biertreber (Pressrückstand) sowie die Holzhackschnitzel (HHS) charakterisiert. Anschließend werden die Ergebnisse ausgewählter Feuerungsversuche in der Mulden- und Rostfeuerung beschrieben und unter emissionsrechtlichen Aspekten beurteilt. Der Einfluss der Brennstoffkonditionierung wird in den Versuchen mit der Muldenfeuerung diskutiert.

4.3.1 Verwertung in einer Muldenfeuerung

Die Muldenfeuerung wurde zunächst mit Holzpellets aufgeheizt und nach Erreichen einer ausreichend hohen Temperatur und konstanter Verbrennungsbedingungen auf den zu testenden Brennstoff umgestellt. Danach konnte das Verbrennungsverhalten über mehrere Stunden getestet werden. Nach Versuchsende wurde die Feuerung abgefahren und eine repräsentative Ascheprobe zur Analyse entnommen.

Im ersten Schritt wurden nicht entwässerte Biertreber (TS-Gehalte 24 %) thermisch verwertet. Die Ergebnisse dienen zur Abschätzung der Emissionen, dazu musste der Einsatzstoff 2–3 Wochen auf TS-Gehalte von über 60 % luftgetrocknet werden. Die Auswertung ergab NO_x -Werte von 2000–3000 mg/Nm^3 im trockenen Abgas, bezogen auf 11 Vol.-% Sauerstoff und Staubwerte von 90–150 mg/m^3 .

Die Verbrennung verlief weitestgehend stabil, durch den relativ hohen Feuchtegehalt war die Temperatur im Brennraum aber zu niedrig. Als nächstes wurde der Pressrückstand pelletiert und als Monobrennstoff verbrannt. Damit sollte der Einfluss der Pelletierung auf das Verbrennungsverhalten geprüft werden, die Versuche 1 und 2 zeigen die Ergebnisse.

Versuch 1

In Versuch 1 wies der pelletierte Pressrückstand einen TS-Gehalt von zirka 60 % auf, was laut Literatur ausreichend sein sollte, um eine stabile Verbrennung zu erhalten. Abbildung 4-13 zeigt die Temperaturverläufe in der Brennmulde, im Vorofen, in der Nachbrennkammer und im Rauchgas.

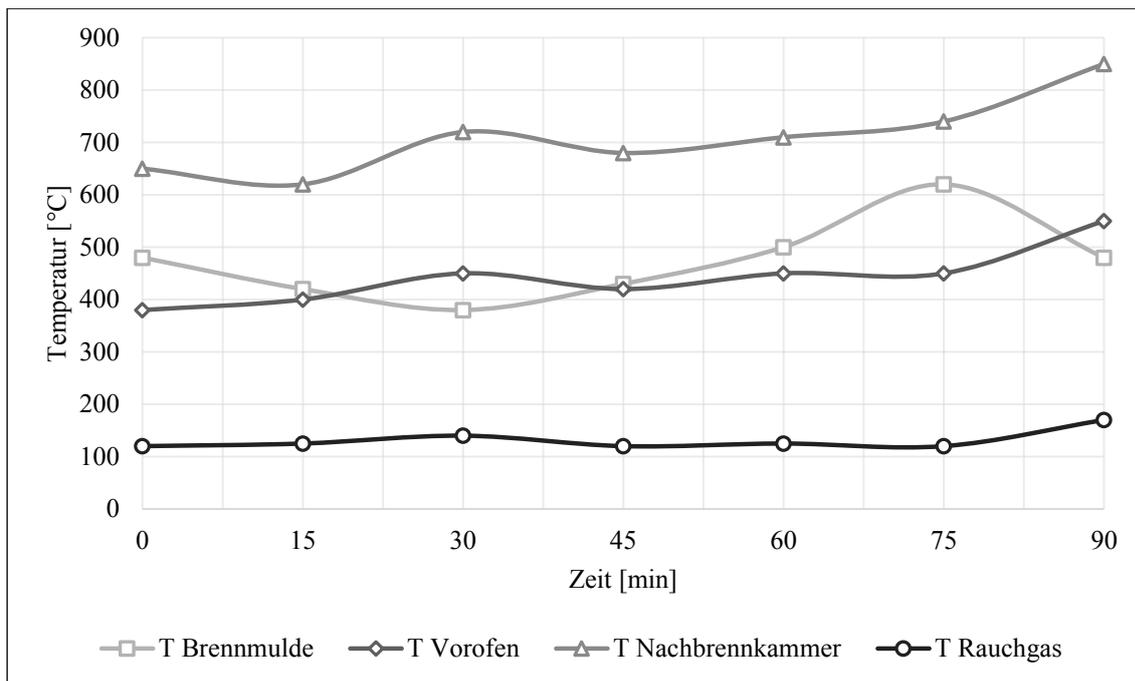


Abbildung 4-13 Verbrennung eines pelletierten Pressrückstandes von gepressten Birtreibern mit einem TS-Gehalt von zirka 60 %. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde, dem Vorofen, der Nachbrennkammer sowie im Rauchgas während der Muldenfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 1.

An dem Temperaturverlauf in der Brennmulde ist zu erkennen, dass der TS-Gehalt zu niedrig war. Die Temperatur fiel teilweise unter 400°C ab, im Mittel wurden nur zirka 450°C gemessen. Bedingt durch den hohen Wassergehalt war das Ausbrandverhalten im Vergleich zu den reinen Holzhackschnitzeln (HHS) niedrig, im vorderen Bereich der Brennmulde fand daher fast kein Ausbrand statt. Zudem bildete sich an dieser Stelle der Brennmulde ein hohes Brennstoffbett, wodurch weniger Reaktionsoberfläche für die Verbrennungsluft zur Verfügung stand. Eine Verschlackung im Brennraum wurde nicht beobachtet. Parallel zu den Temperaturverläufen wurden die Emissionen während des gesamten Feuerungsversuchs kontinuierlich gemessen.

Tabelle 4-14 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-14 Versuch 1 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung

CO [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO ₂ [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
9	779	788	79	1288	107

Der durchschnittliche CO-Messwert lag mit 9 mg/Nm^3 deutlich unterhalb des Grenzwertes von 250 mg/Nm^3 , was auf einen sehr guten Ausbrand in der Gasphase hindeutet. Dennoch traten im Feuerungsversuch wiederholt CO-Spitzen auf, jedoch lag kein Messwert über dem Grenzwert. Die NO_x -Emissionen lagen mit 1288 mg/Nm^3 deutlich über dem Grenzwert von 500 mg/Nm^3 . Es ist zu erkennen, dass die NO_x -Emissionen hauptsächlich aus NO-Emissionen bestanden. Die SO_2 -Konzentration lag bei 779 mg/Nm^3 , eine Einstufung nach TA-Luft war aber nicht möglich. Im Versuch wurden mehrere Staubmessungen durchgeführt, die Konzentration lag im Mittel bei 107 mg/Nm^3 und war damit etwa doppelt so hoch wie der Grenzwert.

Versuch 2

Um ein besseres Ausbrandverhalten zu erreichen, wurden die Pellets in Versuch 2 länger luftgetrocknet. Abbildung 4-14 zeigt die Temperaturverläufe in der Brennmulde, im Vorofen, in der Nachbrennkammer und im Rauchgas.

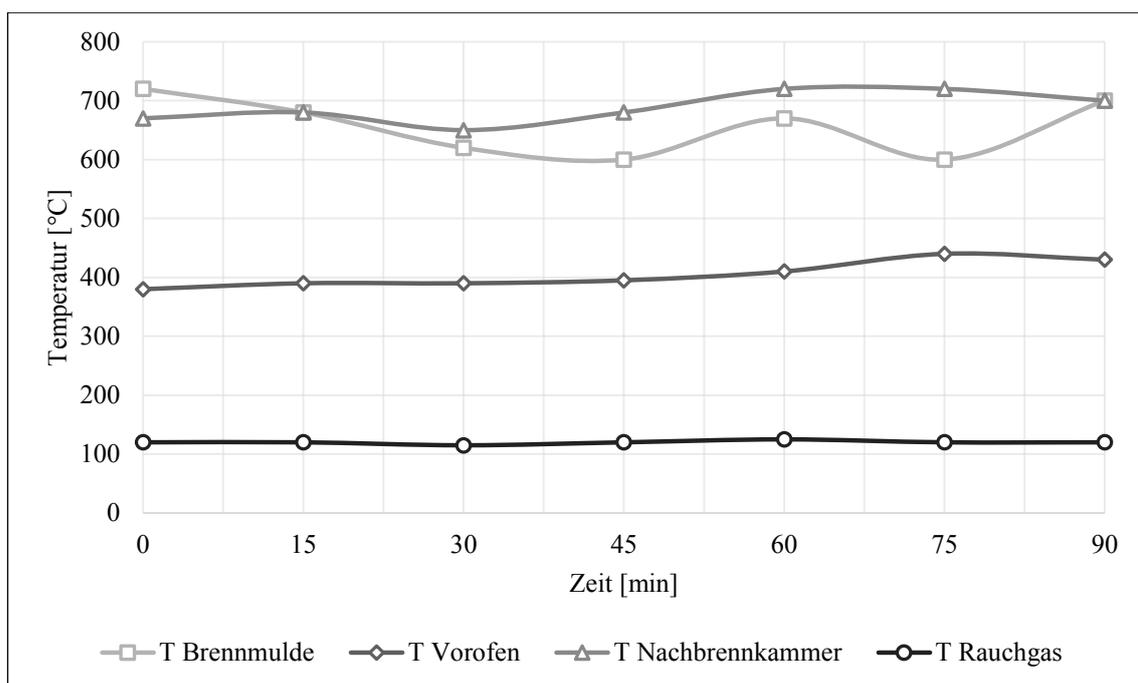


Abbildung 4-14 Verbrennung eines pelletierten Pressrückstandes von gepressten Biertrebern mit einem TS-Gehalt von zirka 77 %. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde, dem Vorofen, der Nachbrennkammer sowie im Rauchgas während der Muldenfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 2.

Der TS-Gehalt der eingesetzten Pellets war in Versuch 2 mit zirka 77 % höher als in Versuch 1 mit zirka 60 %. Im Unterschied zu Versuch 1 war die Temperatur in der Brennmulde mit zirka 660°C im Mittel deutlich höher. Die Verbrennung verlief insgesamt

stabiler, was die geringeren Temperaturschwankungen anzeigen. Auch das Ausbrandverhalten verbesserte sich, was die optische Kontrolle am Versuchsende zeigte. Trotzdem wurde kein vollständiger Ausbrand erzielt, da sich erneut ein Brennstoffbett ausbildete. Eine Verschlackung wurde nicht beobachtet, durch die stabilere Verbrennung reduzierten sich die Emissionsspitzen.

Tabelle 4-15 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-15 Versuch 2 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung

CO [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO ₂ [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
5	689	600	52	972	89

Der CO-Messwert lag mit 5 mg/Nm³ deutlich unter 250 mg/Nm³, auch hier wurde ein sehr guter Ausbrand in der Gasphase erzielt. Im Versuchszeitraum traten keine CO-Spitzen auf, die über dem Grenzwert lagen. Auch der Messwert für SO₂ sank gegenüber Versuch 1 auf 689 mg/Nm³. Die NO_x-Emissionen reduzierten sich auf 972 mg/Nm³ und lagen etwa 300 mg/Nm³ niedriger als in Versuch 1. Es wurden wieder mehrere Staubmessungen durchgeführt, mit 89 mg/Nm³ Gesamtstaubanteil wurde der Grenzwert erneut überschritten.

4.3.2 Verwertung in einer Rostfeuerung

Im Anschluss an die Feuerungsversuche in der Muldenfeuerung wurden Versuche mit einer Rostfeuerung durchgeführt, da Biomasseheizkraftwerke in den meisten Fällen als Rostfeuerungen ausgeführt werden. In Vorversuchen zeigte sich, dass der TS-Gehalt des Pressrückstandes auch als Mischbrennstoff mindestens 60 % TS aufweisen sollte, um eine stabile Verbrennung zu erreichen. Dies ist auch hinsichtlich der Lagerstabilität wichtig, da die Verderblichkeit von Biertrebern bei wenigen Tagen liegt. Auch nach der Entwässerung auf 35–40 % TS setzte nach wenigen Tagen eine Schimmelbildung ein.

Um konstante Verbrennungsversuche zu gewährleisten, wurde der Pressrückstand nach der mechanischen Entwässerung noch getrocknet. Für die Versuche 1 bis 5 wurde dafür Pressrückstand aus einer Pressenkampagne verwendet, um die Ergebnisse gut miteinander vergleichen zu können. Um Veränderungen in der Brennstoffzusammensetzung zu prüfen, erfolgte eine Elementaranalyse des frischen Biertrebers, des mechanisch entwässerten Pressrückstandes und des getrockneten Pressrückstandes.

Tabelle 4-16 Analyse frischer Biertreber, entwässerter und getrockneter Pressrückstand (Dorfner, 2013-2015)

Parameter	Einheit	Frischer Biertreber	Entwässerter Biertreber	Getrockneter Biertreber
H _i (wf)	[MJ/kg _{TS}]	22.100	21.920	22.200
H _u (wf)	[MJ/kg _{TS}]	20.490	20.260	20.600
C _{ges}	[Mass.-%]	56,0	57,4	56,2
H	[Mass.-%]	7,5	7,7	7,5
N _{ges}	[Mass.-%]	4,58	4,28	4,28
O (Diff.)	[Mass.-%]	27,7	26,8	28,1
S _{ges}	[Mass.-%]	0,292	0,299	0,304
Cl _{ges}	[Mass.-%]	0,025	0,015	0,030
Asche	[Mass.-%]	3,9	3,5	3,6

Die angegebenen Werte beziehen sich auf 100 % TS und sind damit vergleichbar. Die Brennstoffzusammensetzung des Biertrebers vor und nach der Trocknung änderte sich nur minimal, der Heizwert blieb mit zirka 20.500 MJ/kg TS nahezu konstant. Der N_{ges}-Anteil ist zur Beurteilung der NO_x-Emissionen wichtig. Das Mischungsverhältnis von Pressrückstand zu Holzhackschnitzeln wurde sukzessive um 10 Mass.-% von 10 Mass.-% auf 50 Mass.-% Pressrückstand erhöht.

Der TS-Gehalt der Holzhackschnitzel lag bei etwa 75 %, der getrocknete Pressrückstand wies zirka 90 % TS auf. Die Werte galten für alle fünf Versuche in der Rostfeuerung. Die Feuerung wurde in jedem Versuch mit Holzpellets in Betrieb genommen und auf Temperatur gebracht. Nach Erreichen stabiler Bedingungen wurde auf die jeweilige Brennstoffmischung umgestellt.

Verbrennungsversuch mit 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-%

Holzhackschnitzeln

Die Versuche in der Rostfeuerung wurden mit 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzeln gestartet. Abbildung 4-15 zeigt den Temperaturverlauf im Brennraum sowie in verschiedenen Bereichen der Rostfeuerung.

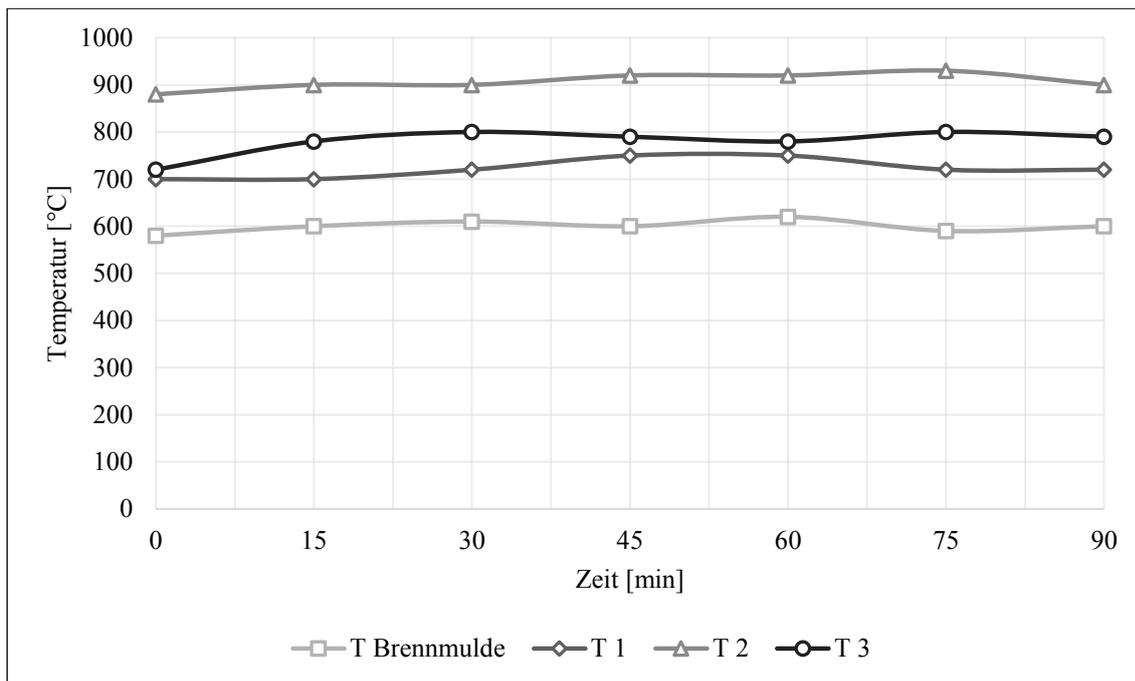


Abbildung 4-15 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 1.

Der Temperaturverlauf war im gesamten Verbrennungsversuch stabil, die Temperatur an den einzelnen Punkten im Brennraum lag im Versuchszeitraum im Mittel bei 620°C. Damit kann insgesamt von einem stabilen Verbrennungsverhalten für die Brennstoffmischung ausgegangen werden. Im Unterschied zu den Muldenfeuerungsversuchen war das Ausbrandverhalten aber schlechter, der GV lag bei zirka 19,3 Mass.-% in der Asche. Zusätzlich wurde das Ascheschmelzverhalten in Anlehnung an DIN CEN/TS 15370-1 bestimmt. Die Erweichungstemperatur der Asche lag bei 1169°C, als Sinterbeginn wurden 899°C bestimmt. Da die Temperaturen im Brennraum deutlich unter der Sintertemperatur lagen, konnten auch keine Verschlackungen festgestellt werden.

Tabelle 4-17 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-17 Versuch 1 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzeln

CO [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO ₂ [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
28	81	249	67	449	28

Betrachtet man die CO-Emissionen, zeigte sich ein guter Ausbrand in der Gasphase, aber im Gegensatz zu den Versuchen in der Muldenfeuerung war der CO-Wert mit 28 mg/Nm^3 höher. Der CO-Grenzwert wurde deutlich unterschritten, es traten keine CO-Spitzen auf, die über dem Grenzwert lagen. Insgesamt konnte von einer stabilen Verbrennung ausgegangen werden. Ein wesentlicher Unterschied zeigte sich im SO_2 -Wert mit 81 mg/Nm^3 , der fast um den Faktor 10 niedriger war als in den Versuchen mit der Muldenfeuerung. Bedingt durch den hohen Massenanteil an Holzhackschnitzeln wurde bei dieser Brennstoffmischung der NO_x -Grenzwert eingehalten. Der Gesamtstaubanteil war dadurch mit 28 mg/Nm^3 unter dem Grenzwert von 50 mg/Nm^3 .

Verbrennungsversuch mit 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzeln

Im nächsten Schritt wurde der Brennstoffanteil des Pressrückstandes auf 20 Mass.-% erhöht. Abbildung 4-16 zeigt den Temperaturverlauf im Brennraum und in den weiteren Thermoelementen, die an verschiedenen Punkten in der Rostfeuerung eingebaut sind, um kontrollieren zu können, inwieweit eine Verbrennung gleichmäßig abläuft.

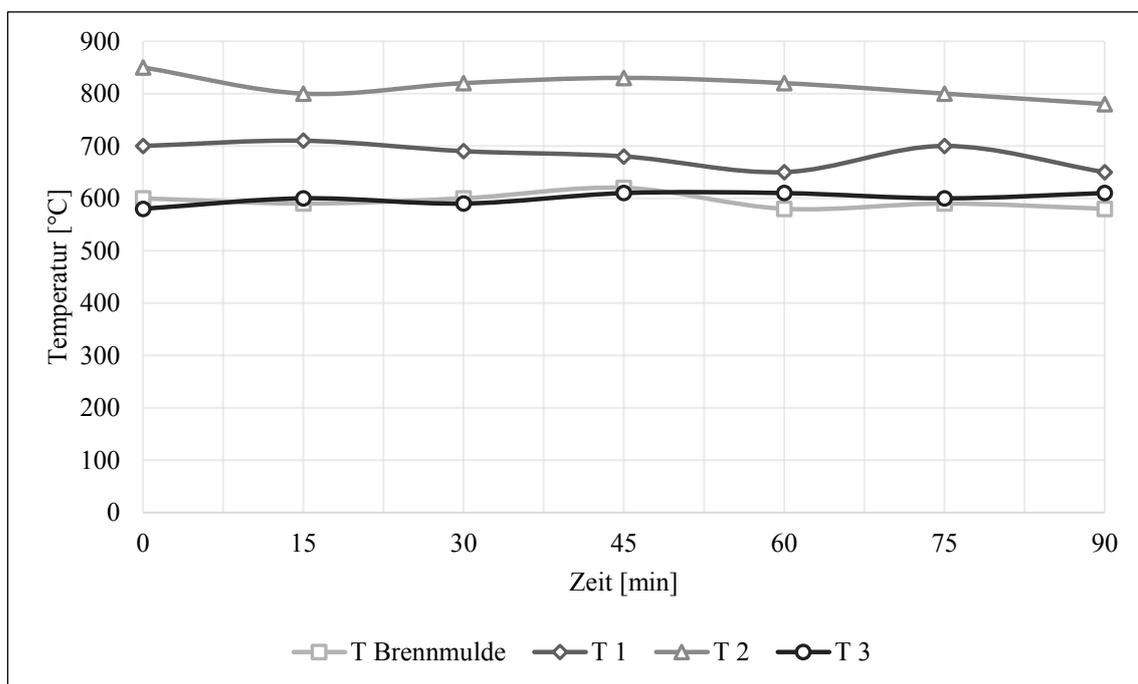


Abbildung 4-16 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 2.

Ähnlich wie im Versuch 1 mit der Rostfeuerung mit 10 Mass.-% Pressrückstand zeigte sich im gesamten Versuchszeitraum ein nahezu konstanter Temperaturverlauf. Allerdings war die Temperatur im Brennraum im Versuchszeitraum im Mittel bei 586°C etwas niedriger als im Versuch 1. Das Ausbrandverhalten verbesserte sich, der GV der Asche ging auf 12,9 Mass.-% zurück, war aber immer noch vergleichsweise hoch. Auch hier wurde das Ascheschmelzverhalten der Brennstoffmischung bestimmt. Die Erweichungstemperatur der Asche lag bei 1220°C, der Sinterbeginn wurde mit 1042°C bestimmt. Da die Temperaturen in der Feuerung niedriger waren als die Sintertemperatur, trat keine Verschlackung im Brennraum auf, was die visuelle Kontrolle am Versuchsende bestätigte.

Tabelle 4-18 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-18 Versuch 2 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzeln

CO [mg/Nm ³]	SO₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO₂ [mg/Nm ³]	NO_x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
44	213	387	68	662	48

Der Ausbrand in der Gasphase verschlechterte sich, der Mittelwert war mit 44 mg/Nm³ höher als in Versuch 1, aber unterhalb des Grenzwertes der TA-Luft von 250 mg/Nm³. Im gesamten Versuchszeitraum traten keine CO-Spitzen auf, die über dem Grenzwert lagen. Der SO₂-Messwert erhöhte sich auf 213 mg/Nm³, lag aber immer noch deutlich unterhalb der Messwerte aus den Muldenfeuerungsversuchen. Der NO_x-Messwert erhöhte sich wieder auf 662 mg/Nm³, bedingt durch den gestiegenen Massenanteil an Pressrückstand. Der Grenzwert von 500 mg/Nm³ nach TA-Luft wurde überschritten. Im Versuch wurden vier Staubmessungen durchgeführt, mit 48 mg/Nm³ im Mittel lag der Gesamtstaubanteil noch unterhalb des Grenzwertes.

Verbrennungsversuch mit 30 Mass.-% Pressrückstand und 70 Mass.-% Holzhackschnitzeln

Der Brennstoffanteil des Pressrückstandes wurde auf 30 Mass.-% erhöht, Abbildung 4-17 zeigt den Temperaturverlauf der einzelnen Thermoelemente und im Brennraum.

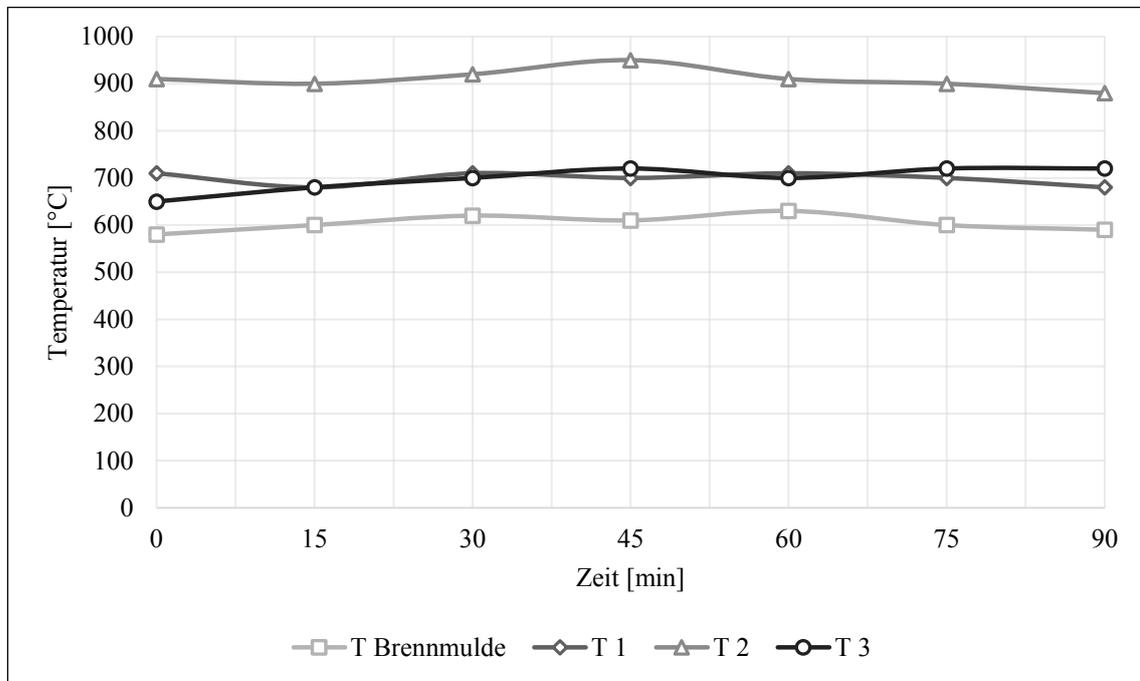


Abbildung 4-17 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 30 Mass.-% Pressrückstand und 70 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 3.

Ähnlich wie in den vorherigen Versuchen zeigte sich im gesamten Zeitraum ein nahezu konstanter Temperaturverlauf. Im Brennraum lag die Temperatur im Mittel bei 620°C und war damit wieder höher als bei 20 Mass.-% Pressrückstand. Der GV der Asche war mit zirka 19,3 Mass.-% vergleichbar zu den Ergebnissen aus Versuch 1, allerdings niedriger als bei den Ergebnissen aus Versuch 2. Die Erweichungstemperatur der Asche lag bei 1165°C, der Sinterbeginn bei 1059°C. Erneut wurde keine Verschlackung im Brennraum festgestellt, die Temperaturen in der Feuerung lagen durchgängig unterhalb des gemessenen Sinterbeginns.

Tabelle 4-19 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-19 Versuch 3 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 30 Mass.-% Pressrückstand und 70 Mass.-% Holzhackschnitzeln

CO [mg/Nm ³]	SO₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO₂ [mg/Nm ³]	NO_x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
13	224	405	64	686	71

Der Ausbrand in der Gasphase verbesserte sich deutlich gegenüber Versuch 1 und 2, der CO-Messwert lag im Mittel nur noch bei 13 mg/Nm³ und damit nahe der Nachweisgrenze. Im gesamten Versuchszeitraum wurde keine CO-Spitze gemessen, die über dem Grenzwert von 250 mg/Nm³ lag. Der SO₂-Messwert war mit 224 mg/Nm³ ähnlich wie in Versuch 2. Die NO_x-Emissionen erhöhten sich leicht gegenüber Versuch 2 von 662 mg/Nm³ auf 686 mg/Nm³, der Grenzwert von 500 mg/Nm³ wurde nicht überschritten. Der Gesamtstaubanteil lag durchschnittlich bei 71 mg/Nm³, der Grenzwert konnte nicht eingehalten werden.

Verbrennungsversuch mit 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzeln

Der Brennstoffanteil des Pressrückstandes wurde auf 40 Mass.-% erhöht, Abbildung 4-18 zeigt den Temperaturverlauf der einzelnen Thermoelemente und im Brennraum.

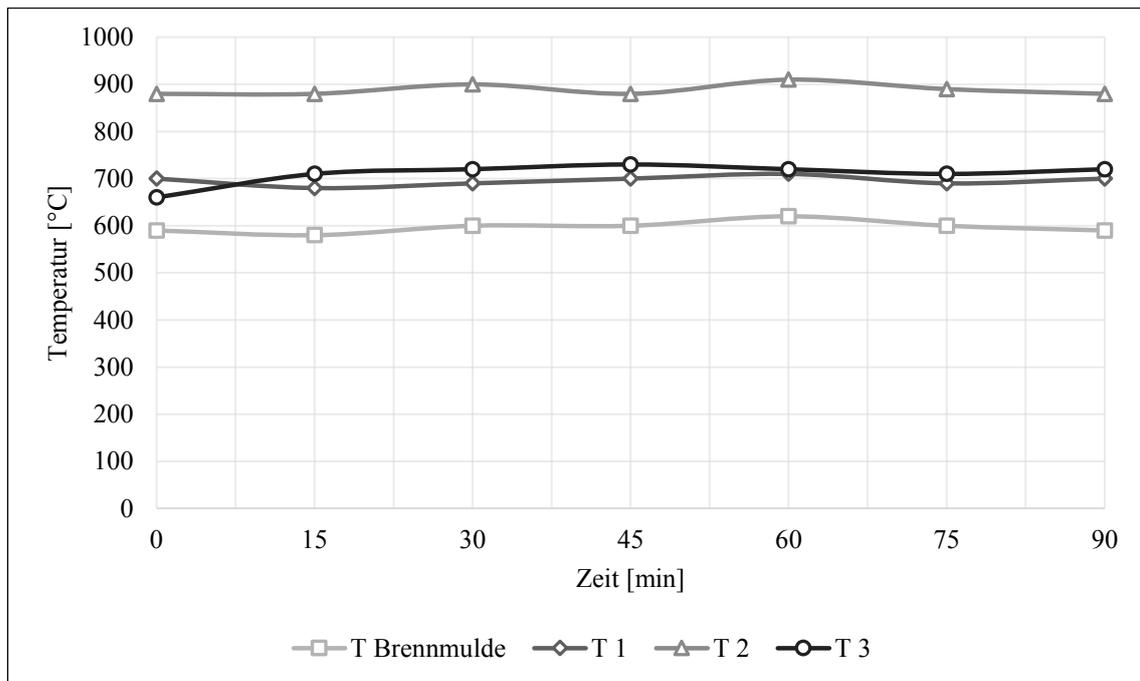


Abbildung 4-18 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 4.

Die Temperatur im Brennraum war im Versuchszeitraum im Mittel mit 594°C niedriger als bei 30 Mass.-% Pressrückstand. Insgesamt war der Temperaturverlauf aber konstant, was auf ein stabiles Verbrennungsverhalten schließen lässt. Der Ausbrand der Brennstoffmischung verbesserte sich, der GV in der Asche war zirka 12,3 Mass.-% und damit ähnlich wie in Versuch 2. Das Ascheschmelzverhalten wurde nicht bestimmt, da der Pressrückstandanteil an der Brennstoffmischung normalerweise nicht mehr als 30 Mass.-% beträgt. Eine Verschlackung im Brennraum trat nicht auf, der Kaliumoxidanteil (K_2O) in der Asche war zudem niedriger als in den Versuchen 1 bis 3. Damit kann von einer ähnlichen Erweichungstemperatur wie bei den anderen Brennstoffmischungen ausgegangen werden.

Tabelle 4-20 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-20 Versuch 4 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzeln

CO [mg/Nm ³]	SO₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO₂ [mg/Nm ³]	NO_x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
14	265	422	60	707	152

Das Ausbrandverhalten der Brennstoffmischung war wie bei Versuch 3 sehr gut, der CO-Mittelwert lag bei 14 mg/Nm³ und damit deutlich unter dem Grenzwert. Im Versuch kam es zwar kurzzeitig zu CO-Spitzen, allerdings wurde der Grenzwert nicht überschritten. Der SO₂-Messwert erhöhte sich auf 265 mg/Nm³, war aber in einem ähnlichen Bereich wie in den Versuchen 2 und 3. Die NO_x-Emissionen stiegen durch den höheren Pressrückstandanteil auf 707 mg/Nm³ an. Im Schnitt wurde aber nur ein moderater Anstieg um 45 mg/Nm³ gegenüber Versuch 2 gemessen. Deutlich höher als bisher war die Staubkonzentration mit 152 mg/Nm³, die doppelt so hoch war wie im Versuch 3. Hier wurde der Grenzwert von 50 mg/Nm³ deutlich überschritten. Die Ergebnisse der drei Messungen fielen mit 229 mg/Nm³, 154 mg/Nm³ und 71 mg/Nm³ aber sehr unterschiedlich aus.

Verbrennungsversuch mit 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzeln

Der Brennstoffanteil des Pressrückstandes wurde auf 50 Mass.-% erhöht, Abbildung 4-19 zeigt den Temperaturverlauf der einzelnen Thermoelemente und im Brennraum.

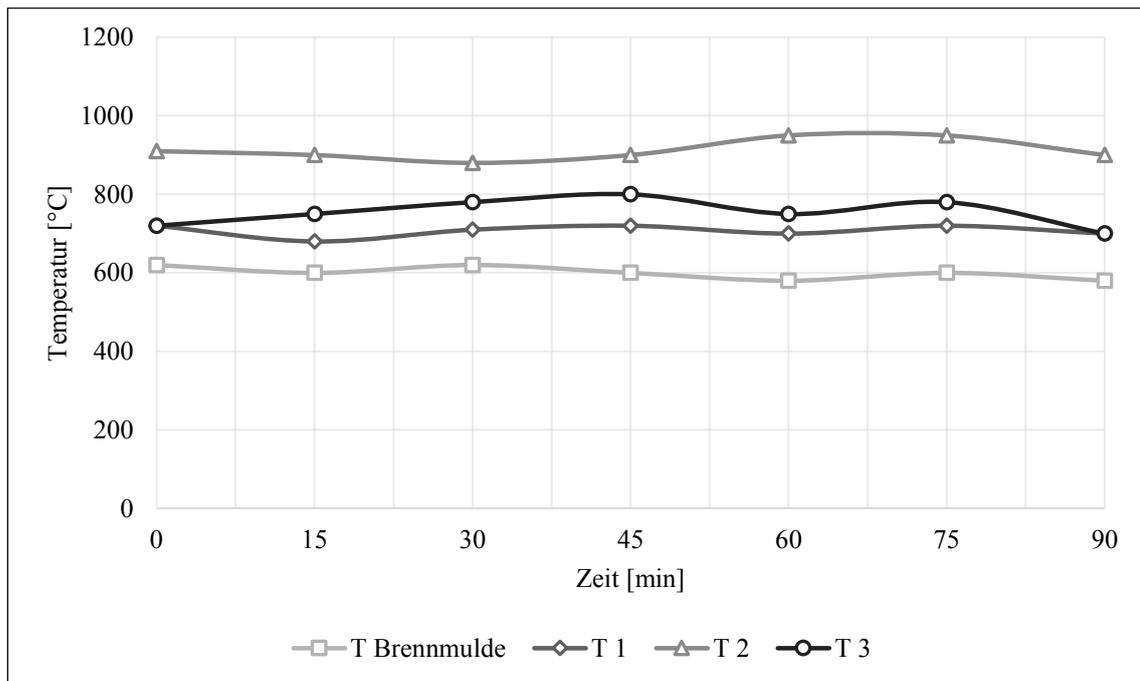


Abbildung 4-19 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 5.

Auch in Versuch 5 zeigte sich ein ähnliches Bild wie in den vier anderen Versuchen, die Temperatur verlief nahezu konstant. Die Temperatur im Brennraum betrug im Versuchszeitraum im Mittel 598°C und war damit in dem gleichen Bereich wie in den Versuchen 1 bis 4.

Es gab aber einen wesentlichen Unterschied zu den anderen Versuchen: Der Ausbrand der Brennstoffmischung verbesserte sich erheblich, der GV in der Asche lag bei zirka 2,3 Mass.-%. Damit wurde ein nahezu vollständiger Feststoffausbrand erzielt. Der Kaliumoxidanteil (K_2O) in der Asche reduzierte sich auf zirka 2 Mass.-%, was auf eine Erweichungstemperatur wie bei den anderen Brennstoffmischungen schließen lässt.

Tabelle 4-21 zeigt die Mittelwerte im Versuchszeitraum für CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x und Gesamtstaub, bezogen auf 11 Vol.-% O₂ im trockenen Abgas (Rohgas).

Tabelle 4-21 Versuch 5 – Emissionswerte (CO, SO₂, NO, NO₂, NO_x, Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzeln

CO [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]	NO [mg/Nm ³]	NO ₂ [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	Gesamtstaub [mg/Nm ³]
15	379	442	76	754	85

Der CO-Mittelwert war mit 15 mg/Nm³ nahezu identisch zu den Ergebnissen aus den Versuchen 3 und 4. Bei den gemessenen Werten während der einzelnen Messungen im Versuchszeitraum traten keine Spitzen auf, die Grenzwerte wurde ebenfalls nicht überschritten. Der SO₂-Mittelwert stieg auf 379 mg/Nm³, was den höchsten Wert in allen fünf Versuchen darstellte. Die NO_x-Emissionen erhöhten sich auch, mit im Mittel 754 mg/Nm³ wurde der höchste Wert in der Versuchsreihe gemessen. Im Unterschied zu Versuch 4 halbierte sich die gemessene Staubkonzentration wieder auf im Mittel 85 mg/Nm³. In Summe wurden vier Einzelmessungen durchgeführt, die relativ konstante Ergebnisse lieferten. Der gemittelte Wert lag nur etwas höher als im Versuch mit 30 Mass.-% Pressrückstand, trotzdem konnte der Grenzwert von 50 mg/Nm³ nicht eingehalten werden.

4.3.3 Verwertung in einem Hackschnitzelkessel

Zur ersten Charakterisierung der einmal gepressten Biertreber wurde die Schüttdichte im Anlieferungszustand (zirka 69 % Wassergehalt) bestimmt. Der Wert lag bei 622 kg/m³.

Des Weiteren wurden die feuerungstechnischen Kenngrößen für die Ausgangsbrennstoffe, die gepressten Biertreber (BTG) und die Fichtenhackschnitzel (FiHS) sowie die Wassergehalte der Versuchsbrennstoffe ermittelt. Die Kenngrößen Aschegehalt und Heizwert der Brennstoffmischungen wurden anhand der Werte für die Ausgangsbrennstoffe über die Mischungsverhältnisse berechnet.

Trockene Biertreber weisen einen Heizwert auf, der mit holzartigen Brennstoffen vergleichbar ist und sogar leicht darüber liegt. In der Mischung sind die Heizwerte gut vergleichbar mit denen der Fichtenhackschnitzel (FiHS). Die gepressten Biertreber (BTG) zeigten mit 3,47 % einen etwa vierfach höheren Aschegehalt als Fichtenholz. Durch die Beimischung von Fichtenhackschnitzeln wird der Aschegehalt in der Mischung reduziert.

Proportional zum Anteil an Biertrebern in der Mischung steigt auch der Aschegehalt des Versuchsbrennstoffs. Ähnlich verhält sich auch der Wassergehalt der Mischung.

Tabelle 4-22 Feuerungstechnische Kenngrößen (Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert) der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff	Wassergehalt [%]	Aschegehalt [% TM]	Heizwert [kJ/kg TM]	Heizwert [kWh/kg TM]
Biertreber gepresst (BTG)	69	3,47	20.293	5,64
Fichtenhackschnitzel (FiHS)	11	0,98	18.767	5,21
Mischung 1	13	1,23	18.920	5,25
Mischung 2	15,3	1,60	19.149	5,32
Mischung 3	18,4	2,23	19.530	5,42
Mischung 4	24,2	2,85	19.912	5,53

Tabelle 4-22 zeigt die Hauptbestandteile der Ausgangsmaterialien BTG und FiHS und die Werte für die vier Brennstoffmischungen. Die Elementgehalte der Mischungen wurden anhand der Werte für die Ausgangsbrennstoffe (BTG und FiHS) aus den Mischungsverhältnissen berechnet. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des BTG liegt mit 50,5 % bzw. 6,8 % leicht über den Werten für FiHS. Das erklärt auch den etwas höheren Heizwert. Schwefel- und Stickstoffgehalt sind, wie erwartet, deutlich höher im Vergleich zu FiHS.

In Tabelle 4-23 und Tabelle 4-24 sind weitere Elementgehalte der untersuchten Brennstoffe zusammengestellt. Kalzium-, Magnesium- und Chlorgehalt lagen im BTG deutlich höher, während Kalium- und Natriumgehalt deutlich niedriger waren im Vergleich zu FiHS. Der Gehalt an Aerosol-bildenden Elementen in den Biertrebern war um etwa die Hälfte niedriger als bei Fichtenhackschnitzeln.

Tabelle 4-23 Elementarzusammensetzung der untersuchten Brennstoffe, Hauptelemente

Brennstoff	Elementgehalte [% TM]				
	C	O	H	S	N
Biertreber gepresst (BTG)	50,5	33,6	6,8	0,33	3,86
Fichtenhackschnitzel (FiHS)	49,7	42,5	6,1	0,01	0,1
Mischung 1	49,8	41,6	6,2	0,04	0,5
Mischung 2	49,9	40,3	6,3	0,09	1,0
Mischung 3	50,1	38,0	6,5	0,17	2,0
Mischung 4	50,3	35,8	6,6	0,25	2,9

Tabelle 4-24 Elementgehalte der untersuchten Brennstoffe

Parameter	Biertreber gepresst [mg/kg TM]	Fichtenhackschnitzel [mg/kg TM]
Kalzium (Ca)	2920	1220
Kalium (K)	430	810
Magnesium (Mg)	2390	210
Natrium (Na)	17	76
Silizium (Si)	3620	3210
Schwefel (S)	331	12
Chlor (Cl)	11	< 0
Aerosolbildner (Σ Na, K, Cl, S)	450,4	886,1

4.3.4 Ergebnisse der Emissionsmessungen

Im Folgenden werden die Schadstoff-Emissionen der vier Mischungen jeweils im Vergleich zu einer Verwendung von reinen Holzhackschnitzeln dargestellt (Referenzwerte). Bei den Referenzwerten, die in den folgenden Abbildungen als dunkle Säule dargestellt sind, handelt es sich um eine Zusammenstellung von Ergebnissen aus Versuchen mit naturbelassenem Holz, die am gleichen Versuchskessel (mit vergleichbaren Wassergehalten wie für die Biertreber-Hackschnitzel-Mischungen) gemessen wurden (TUM, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie, 2012).

Die Emissionen an flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (Ges.-C) sind wie die CO-Emissionen ein Maß für die Qualität der Verbrennung. Die hier gemessenen Ges.-C-Emissionen zwischen 2 mg/Nm^3 und 4 mg/Nm^3 liegen nur knapp über der Nachweisgrenze für diesen Parameter (2 mg/Nm^3) und bestätigen die schon bei den CO-Emissionen erkennbare hohe Qualität der Verbrennung. In Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 sind die Ergebnisse der CO- und Ges.-C-Messungen dargestellt.

Beim Einsatz der Mischung 3 (1 Teil BTG zu 1 Teil FiHS) wurden etwa doppelt so hohe CO-Konzentrationen gemessen wie mit Mischung 4, was auf eine Entmischung des feinen BTG im Austragsbehälter und in der Stokerschnecke zurück zu führen ist.

Da die Emissionen an flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen sowie die CO-Werte der Emissionen in allen vier Versuchsreihen niedrig sind, ist erkennbar, dass die Verbrennung der vier Mischungen effizient erfolgt ist. Während ein stabiles Verbrennungsverhalten stattgefunden hat, wurden ebenfalls die THG-Werte eingehalten, was für eine spätere Umsetzung des Verfahrens vorteilhaft ist.

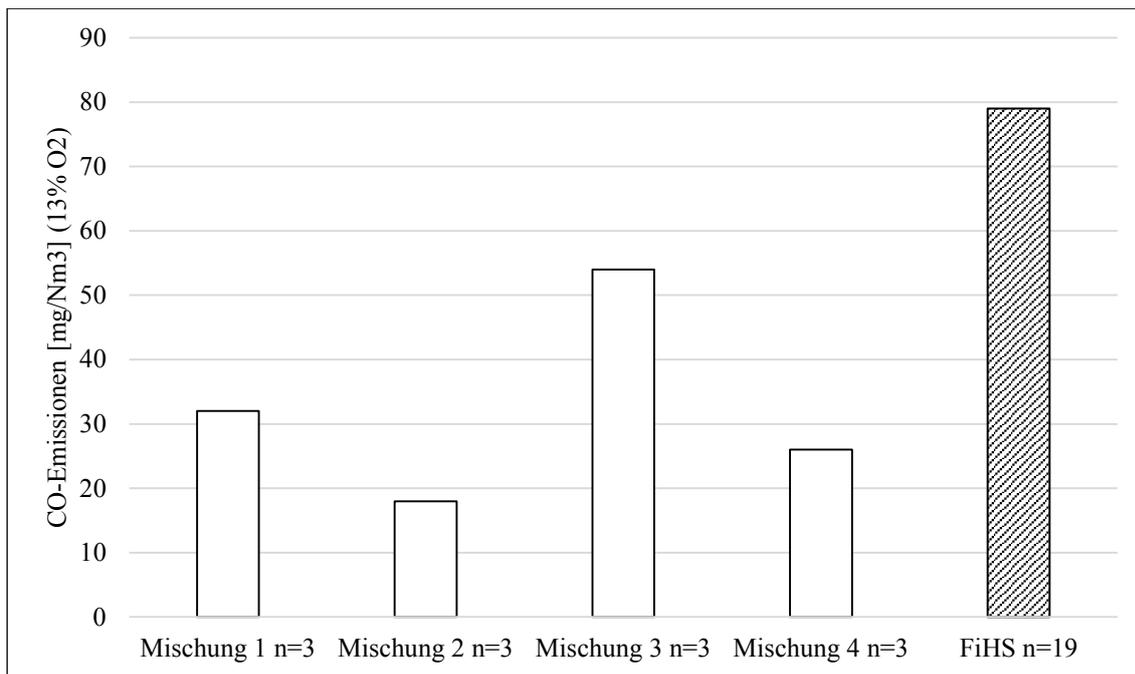


Abbildung 4-20 CO-Emission beim Einsatz von verschiedenen Brennstoffgemischen aus Birtrebern und Fichtenhackschnitzeln (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel (FiHS) als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Birtreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %)

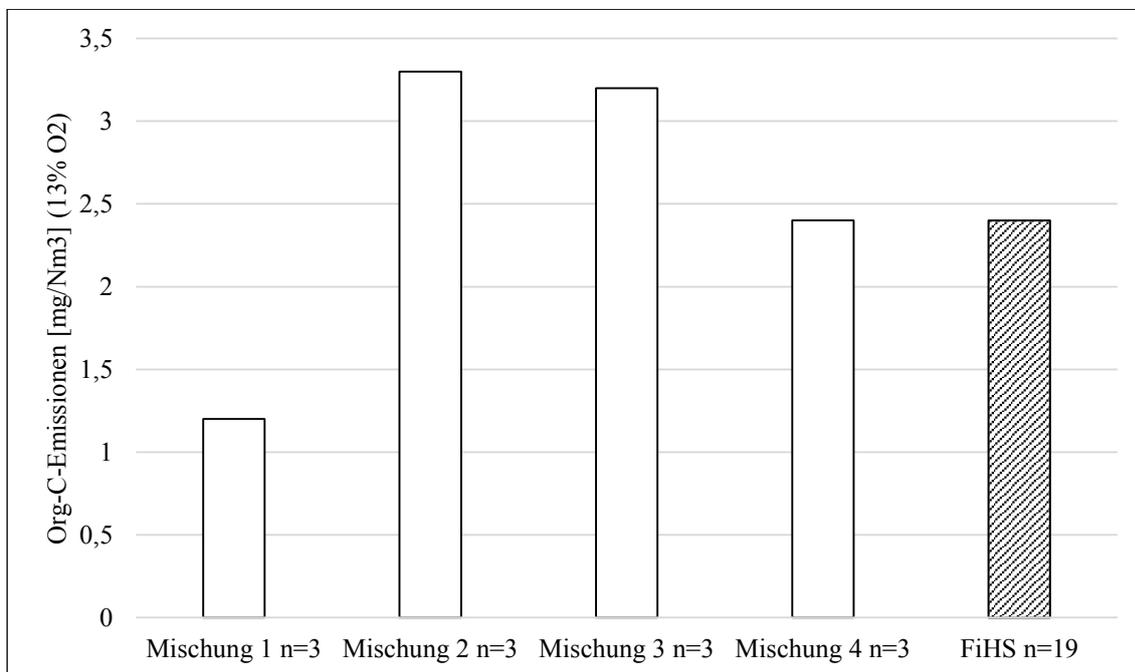


Abbildung 4-21 Ges.-C-Emissionen beim Einsatz von verschiedenen Brennstoffgemischen aus Birtrebern und Fichtenhackschnitzeln (FiHS) (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Birtreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %)

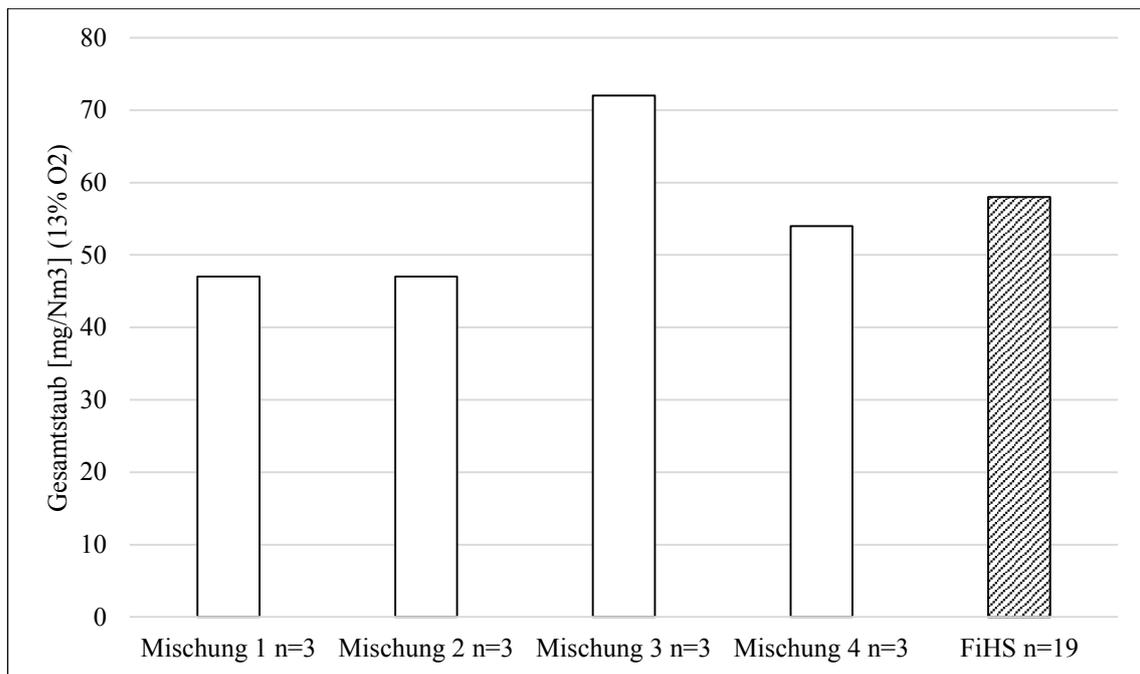


Abbildung 4-22 Staubemissionen beim Einsatz von verschiedenen Gemischen aus Biertrebern, Fichtenhackschnitzeln (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel (FiHS) als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Biertreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %)

Die Ergebnisse der Staubmessungen sind in Abbildung 4-22 dargestellt. Mit Ausnahme der Mischung 3 (mit 50 % Biertreber) scheint die Staubemission weitgehend unbeeinflusst zu sein von den Mischungsverhältnissen. Mit reinen Holzhackschnitzeln werden in der Regel an dem verwendeten Versuchskessel keine niedrigeren Staubmesswerte erzielt, als bei Mischungen mit Biertrebern zu verschiedenen prozentualen Anteilen. Es ist demnach festzustellen, dass das Verbrennen von Mischungen mit Biertrebern keine negativen Auswirkungen auf die Gesamtstaubentwicklung hat. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Werten der Untersuchungen mit reinen Fichtenholzhackschnitzeln. Dies zeigt, dass die energetische und stoffliche Nutzung von aufbereiteten Biertrebern für eine spätere Umsetzung vorteilhaft ist.

Weiterhin wurden die Emissionen an Stickoxiden (NO_x) gemessen. Sie werden wesentlich vom Stickstoffgehalt im Brennstoff bestimmt, sodass mit höherem BTG-Anteil und steigenden Stickstoffgehalten im Brennstoff auch höhere NO_x -Emissionen zu erwarten waren. Beim Einsatz der vier Versuchsbrennstoffe wurden NO_x -Emissionen zwischen 350 mg/Nm^3 und 805 mg/Nm^3 gemessen. Dabei wurde nur beim Einsatz der Mischung 1 für alle Einzelmessungen der NO_x -Gehalt von 400 mg/Nm^3 weit unterschritten. Mit reinen Holzhackschnitzeln werden an dem verwendeten Versuchskessel jedoch stets deutlich niedrigere NO_x -Messwerte erzielt.

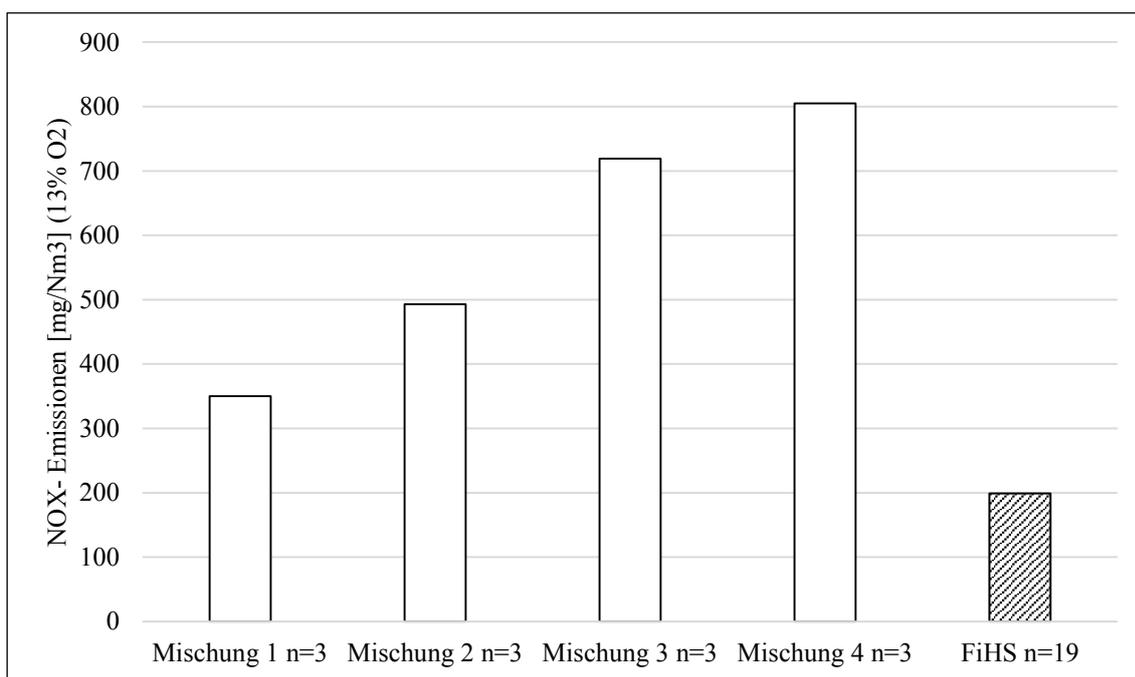


Abbildung 4-23 NO_x -Emissionen beim Einsatz von verschiedenen Gemischen aus Biertrebern, Fichtenhackschnitzeln (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel (FiHS) als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Biertreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %)

Aufgrund einer messtechnischen Störung konnten die Konzentrationen von Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeldioxid (SO_2) nicht bestimmt werden, sie werden daher hier nicht dargestellt.

In Tabelle 4-25 sind die wesentlichen Betriebsdaten während der Messungen zusammengefasst. Aufgrund des hohen Heizwertes der Brennstoffmischungen 1 bis 3 konnte die Anlage mit einer Leistung von zirka 34 kW betrieben werden, diese Leistung liegt um zirka 13 % über der Nennleistung von 30 kW.

Mit der Mischung 4 konnte die Anlage, bei gleicher Kesseleinstellung, mit nur 30 kW betrieben werden. Diese etwas niedrigere Leistung ist primär auf den höheren Wassergehalt des Brennstoffs zurück zu führen.

Während des Betriebs der Anlage mit den vier Versuchsbrennstoffen kam es zu keinerlei Störungen oder Funktionsbeeinträchtigungen. Nach dem Abschalten der Anlage konnten keinerlei Ablagerungen oder Verschlackungen im Feuerraum festgestellt werden. Die zurück bleibende Asche war feinkörnig und konnte ohne Probleme mit den Fördereinrichtungen der Feuerung ausgetragen werden.

Tabelle 4-25 Betriebsbedingungen (Luftüberschusszahl, Wärmeleistung, Abgastemperatur, feuerungstechnischer Wirkungsgrad) während der Emissionsmessungen (jeweils Mittelwert aus drei Messwerten)

Brennstoff*	Luftüber- schusszahl	Wärme- leistung [kW]	Abgas- temperatur [°C]	Feuerungstechnischer Wirkungsgrad [%]
Mischung 1	1,7	34,6	172	90,4
Mischung 2	1,7	34,5	168	90,9
Mischung 3	1,8	34,6	172	89,4
Mischung 4	1,8	30,2	154	91,2

*Gewichtsanteile der Biertreber in den Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %)

4.4 Hydrothermale Lösungen

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Versuche mit sauren und alkalischen hydrothermalen Lösungen von Biertrebern dargestellt. Es werden freigelegte Fasern sowie flüssige Hydrolyserückstände untersucht und das Potenzial der flüssigen Hydrolyserückstände für einen anaeroben Abbau beurteilt.

4.4.1 Alkalische Hydrolyse

Im Kapitel der alkalischen Hydrolyse werden die Ergebnisse von Versuchsreihen mit verschiedenen Aufschlussflüssigkeiten sowie den Faktoren Temperatur, Zeit und chemische Zusammensetzung dargestellt.

4.4.1.1 Versuchsreihen

Um verschiedene Einflussfaktoren wie Temperatur, Zusammensetzung der alkalischen Aufschlussflüssigkeit und Zeit auf den Biertreber-Aufschluss sowie die Beschaffenheit der verbleibenden festen und flüssigen Rückstände zu untersuchen, wurden die folgenden Versuchsreihen durchgeführt:

Tabelle 4-26 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlichen Konzentrationen der Aufschlussflüssigkeit, der Temperatur, sowie der Aufschlusszeit

Aufschlussnummer	c (NaOH) [%]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
S1.1	15	160–170	90
S1.2	15	160–170	60
S1.3	10	160–170	60
S1.4	10	160–170	45
S1.5	10	160–170	30
S1.6	10	160–170	15
S1.7	10	130–140	15
S1.8	10	140–150	15
S1.9	10	150–160	15

4.4.1.2 Einfluss verschiedener Lösungsparameter

Beim alkalischen Natron-Aufschluss stellte die Natronlauge das ausschließliche Reaktionsagens dar. Ihre OH-Ionen brechen die Lignin-Strukturen auf und bringen diese in Lösung. Das Sinken des pH-Wertes stand daher in direktem Zusammenhang mit dem erfolgreichen Aufschluss des Lignins und somit der Freilegung der Fasern. Im Folgenden werden nun die pH-Sprünge bei verschiedenen Aufschlussparametern betrachtet.

Variation der Aufschlusszeit

Für den Einfluss der Aufschlusszeit wurden bei gleichen Temperaturen (160–170°C) und bei gleicher NaOH-Konzentration (10 %) vier Testaufschlüsse mit unterschiedlichen Aufschlusszeiten durchgeführt.

Tabelle 4-27 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Birtrebern mit konstanter Konzentration der Aufschlussflüssigkeit und konstanter Aufschlusstemperatur bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.3, S1.4, S1.5, S1.6

Versuchsnummer	c (NaOH) [%]	Temperatur [°C]	Aufschlusszeit [min]	Δ pH [pH]
S1.3	10	165	60	-3,50
S1.4	10	165	45	-2,63
S1.5	10	165	30	-2,48
S1.6	10	165	15	-2,44

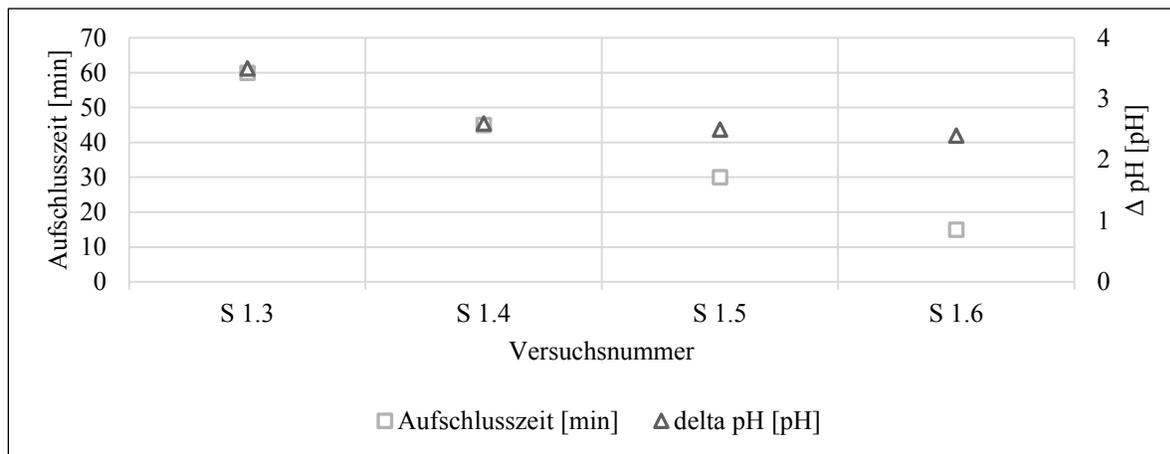


Abbildung 4-24 Änderung des pH-Wertes der verwendeten Aufschlussflüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. Gezeigt sind vier Versuche, bei denen jeweils die identische Menge an aufzuschließenden Biertrebern mit einer identischen Menge an Aufschlussflüssigkeit ($c(\text{NaOH}) = 10\%$) bei einer Aufschlusstemperatur von 165°C jeweils 60, 45, 30 und 15 Minuten lang behandelt wurden, Probe S1.3, S1.4, S1.5, S1.6.

Tabelle 4-28 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Konzentration der Aufschlussflüssigkeit und konstanter Aufschlusstemperatur bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (ΔpH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.1, S1.2

Versuchsnummer	c (NaOH) [%]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Aufschlusszeit [min]	ΔpH [pH]
S1.1	15	165	90	2,20
S1.2	15	165	60	2,21

Im Vergleich aller Versuche kam es bei einer Kochzeit von 60 Minuten zu der größten Abnahme des pH-Wertes in der Aufschlussflüssigkeit. Durch die längere Aufschlusszeit wirkten auch der Druck und die Temperatur länger auf die Biertreber ein. Aufschlusszeiten über 60 Minuten haben zu keinem größeren pH-Abfall mehr geführt. Der Aufschluss war demnach vollständig abgelaufen. Die Werte der Versuche S1.1 und S1.2 wurden mit einer Laugenkonzentration von 15 % ermittelt. Auch dabei ist der Aufschluss nach 60 Minuten vollständig abgelaufen.

Variation der Temperatur

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf den Aufschluss und somit auch auf den pH-Sprung wurden vier Aufschlüsse bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Konzentration der Natronlauge sowie die Aufschlusszeit wurden hierbei nicht variiert. Die Aufschlusszeit wurde für diese Versuchsreihe auf 15 Minuten festgelegt, da in dieser Zeit ein Großteil der Reaktionen abläuft.

Tabelle 4-29 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Konzentration der Aufschlussflüssigkeit und konstanter Aufschlusszeit bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.6, S1.7, S1.8, S1.9

Versuchsnummer	c (NaOH) [%]	Temperatur [°C]	Aufschlusszeit [min]	Δ pH [pH]
S1.6	10	165	15	2,44
S1.7	10	135	15	1,19
S1.8	10	145	15	1,68
S1.9	10	155	15	2,11

Bei einer höheren Temperatur fand auch ein größerer pH-Sprung statt. Das Ausgangsmaterial wurde dabei stärker zersetzt und bot damit auch mehr Oberfläche für weitere Lösungsreaktionen. Temperaturen im Bereich von 160°C erwiesen sich für diesen Aufschluss als optimal. Bei Temperaturen über 160°C verkohlte das Material. Der pH-Wert wurde dabei immer mit abgekühlten Proben bei Raumtemperatur gemessen.

Variation der NaOH-Konzentration

Tabelle 4-30 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Aufschlusstemperatur und konstanter Aufschlusszeit bei unterschiedlichen Konzentrationen und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.2, S1.3

Versuchsnummer	c (NaOH) [%]	Temperatur [°C]	Aufschlusszeit [min]	Δ pH [pH]
S1.2	15	165	60	2,21
S1.3	10	165	60	3,50

Für die Versuchsreihe wurden insgesamt zwei Laugenkonzentrationen gewählt, 10 % und 15 % NaOH, bezogen auf die Einwaage an Biertrebern.

Der pH-Sprung war bei dem Aufschluss mit 10 %iger Natronlauge stärker als bei dem Aufschluss mit 15 %iger Natronlauge. Vermutlich trat eine Reaktion der Natronlauge mit der frei gesetzten Cellulose auf. Eine Erklärung könnte die Bildung von Alkali-Cellulose darstellen, dem Natriumsalz der Cellulose, wobei ein Teil der Hydroxylgruppen ein Proton abgibt, welches wieder mit Hydroxid-Ionen reagiert (Kratzert, 2013). Vergleicht man die pH-Sprünge bei den Versuchen zur Variation der Aufschlusszeit bei einem Einsatz von 10 %iger Natronlauge, sowie einem Einsatz von 15 %iger Natronlauge, so zeigt sich, dass der pH-Sprung bei der Verwendung von 10 %iger Natronlauge deutlich größer war. Eine 10 %ige Natronlauge ist für den Aufschluss von Biertrebern daher ausreichend.

4.4.2 Mikroskopische Aufnahmen der frei gelegten Fasern

Die Proben mit den frei gelegten Fasern wurden unter dem Mikroskop untersucht und dabei Länge und Breite der Fasern gemessen. Im Folgenden sind exemplarisch eine Probe sowie eine mikroskopische Aufnahme dieser Probe dargestellt.



Abbildung 4-25 Exemplarisches Beispiel eines festen Rückstandes aus Biertrebern, die Probe hat eine Größe von ca. 7 auf 4 cm, Versuch S1.1



Abbildung 4-26 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Biertreber, Versuch S1.1

Es ist zu erkennen, dass die Cellulose-Fasern nur teilweise frei gelegt worden sind. Die beim Aufschluss entstandenen Lignin-Fragmente wurden durch das Filtern und Auswaschen nicht komplett entfernt. Beim Trocknen nach dem Filtern lagerten sich die gelösten Partikel an die frei gelegten Cellulosen an und erzeugten so starre Verbindungen zwischen den Cellulosen. Bei langen Aufschlusszeiten mit hoher Temperatur entstanden oft sehr flexible und biegsame Probenblätter. Die gut gelösten Lignin-Bestandteile ließen sich besser auswaschen. Bei kürzeren Aufschlüssen waren die Lignin-Fragmente noch größer und die Fasern weniger frei gelegt. Die frei gelegten Fasern hatten eine maximale Länge von 1,1–1,5 Millimetern. Für eine verbesserte Freilegung der Fasern könnte noch eine Bleiche durchgeführt werden. Dadurch würden die nach dem Aufschluss verbleibenden Reste des Lignins weiter aus dem Verbund mit den Cellulose-Strukturen gelöst und ausgewaschen werden.

4.4.3 Saure Hydrolyse

Im Kapitel der sauren Hydrolyse werden die Ergebnisse von Versuchsreihen mit verschiedenen Aufschlussflüssigkeiten dargestellt. Des Weiteren wird der Einfluss verschiedener Lösungsparameter auf die Ergebnisse der Hydrolyse beschrieben.

4.4.3.1 Versuchsreihen

Es wurden verschiedene Versuchsreihen mit Aufschlussflüssigkeiten durchgeführt, die aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Konzentrationen von Ameisen- und Essigsäure bestanden. Bei einigen Versuchen wurde zusätzlich Salz- bzw. Oxalsäure zugegeben, dadurch konnten die Reaktion katalysiert sowie die Ergebnisse der Lösung positiv beeinflusst werden. Ziel dieser Versuchsreihen war es, zu beurteilen, welche Zusammensetzung und Konzentration der Aufschlussflüssigkeit für das Lösen der lignocellulosen Strukturen der Biertreber und das Freilegen der Fasern geeignet sind.

Tabelle 4-31 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Ameisensäure - Salzsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren

Versuchsnummer	Ameisensäure [mol]	Salzsäure [mol]	Aufschlusszeit [min]	Biertreber (trocken) [g]	Aufschlussflüssigkeit [ml]
M1.1	1,46	0,21	60	5	85
M2.1	1,46	0,1	60	5	85
M3.1	1,46	0,05	60	5	85
M4.1	1,46	0,21	60	5	85
M5.1	0,73	0,21	60	5	85
M6.1	0,37	0,21	60	5	85
M7.1	0,96	0,44	60	5	85
M8.1	0,48	0,22	60	5	85
M9.1	0	0,67	60	5	85
M10.1	1,46	0	60	5	85
M11.1	0,73	0,1	60	5	85
M12.1	0,37	0,05	60	5	85
M13.1	1,46	0,002	60	5	85
M14.1	1,1	0,0015	60	5	85
M15.1	0,73	0,0010	60	5	85

Tabelle 4-32 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Essigsäure - Salzsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren

Versuchsnummer	Essigsäure [mol]	Salzsäure [mol]	Aufschlusszeit [min]	Biertreber (trocken) [g]	Aufschlussflüssigkeit [ml]
L1.1	1,14	0,21	60	5	85
L2.1	1,14	0,1	60	5	85
L3.1	1,14	0,05	60	5	85
L4.1	1,14	0,21	60	5	85
L5.1	0,57	0,21	60	5	85
L6.1	0,28	0,21	60	5	85
L7.1	0,74	0,44	60	5	85
L8.1	0,37	0,22	60	5	85
L9.1	0	0,68	60	5	85
L10.1	1,14	0	60	5	85

Tabelle 4-33 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Ameisensäure - Essigsäure - Oxalsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren

Versuchsnummer	Ameisensäure [mol]	Essigsäure [mol]	Oxalsäure [mol]	Aufschlusszeit [min]	Biertreber (trocken) [g]	Aufschlussflüssigkeit [ml]
N1.1	1,46		0,02	60	5	84,5
N2.1			0,09	60	5	82
N3.1			0,17	60	5	80,7
N4.1			0,33	60	5	76,4
N5.1			0,67	60	5	67,8
N6.1			2,22	60	5	200

N7.1	0,56		0,17	60	5	100
N8.1	2,25		0,17	60	5	100
N9.1	1,13		0,06	60	5	100
N11.1	1,69		0,06	60	5	100
N13.1	2,25		0,06	60	5	100
N15.1	1,69		0,11	60	5	100
N24.1	1,46		0,06	60	5	100
N25.1	1,46		0,11	60	5	100
N26.1	1,13		0,11	60	5	100
N27.1	1,13		0,17	60	5	100
N10.1		0,87	0,06	60	5	100
N12.1		1,31	0,06	60	5	100
N14.1		1,75	0,06	60	5	100
N16.1		1,31	0,11	60	5	100
N20.1	0,56	0,44	0,06	60	5	100
N21.1	1,69	0,44	0,06	60	5	100
N22.1	0,56	1,31	0,06	60	5	100
N23.1	1,13	0,44	0,06	60	5	100
N28.1	0,86	0,26	0,11	60	5	100
N29.1	0,9	0,44	0,11	60	5	100
N30.1	0,68	0,61	0,11	60	5	100
N31.1	0,45	0,79	0,11	60	5	100
N32.1	0,23	0,96	0,11	60	5	100
N33.1	0,68	0,61		60	5	100
N34.1	0,79	0,7		60	5	100

Tabelle 4-34 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Essigsäure - Schwefelsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren

Versuchsnummer	Essigsäure [mol]	Schwefelsäure [mol]	Aufschlusszeit [min]	Biertreber (trocken) [g]	Aufschlussflüssigkeit [ml]
V1.1	0,87	0,46	60	5	100
V2.1	0,87	0,27	60	5	100
V3.1	0,87	0,09	60	5	100
V4.1	0,44	0,46	30	5	100
V5.1	0,44	0,27	60	5	100
V6.1	0,44	0,09	60	5	100
V7.1	0,87	0,27	15	5	100
V8.1	0,7	0,09	60	5	100
V9.1	0,87	0,09	45	5	100
V10.1	0,61	0,09	60	5	100
V11.1	0,87	0,09	30	5	100
V12.1	0,52	0,09	60	5	100
V13.1	0,87	0,09	15	5	100
V14.1	0,52	0,09	30	5	100
V15.1	0,52	0,04	30	5	100
V16.1	0,52	0,09	45	5	100
V17.1	0,52	0	30	5	100
V18.1	0,52	0,02	30	5	100
V19.1	0,52	0,04	30	7	100
V20.1	1,04	0,09	30	10	100
V21.1	4,4	0,8	30	100	1000

Um verschiedene Einflussfaktoren, wie Temperatur, Zusammensetzung der sauren Aufschlussflüssigkeit und Zeit auf den Birtreber-Aufschluss sowie die Beschaffenheit der verbleibenden festen und flüssigen Rückstände zu untersuchen, wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

Tabelle 4-35 Versuchsreihen zur Wiederverwertung der sauren Aufschlussflüssigkeit

Versuchsnummer	Aufschlussflüssigkeit	Bemerkung
I1.1	Frischer Ansatz	
I2.1	Komplette Wiederverwendung (I01.1)	
I3.1	Komplette Wiederverwendung (I02.1)	
I4.1	Komplette Wiederverwendung (I03.1)	
I5.1	Frischer Ansatz	
I6.1	80 % (I05.1), 20 % frisch	
I7.1	80 % (I06.1), 20 % frisch	
I8.1	80 % (I07.1), 20 % frisch	
I9.1	80 % (I08.1), 20 % frisch	Aktivkohle-filtriert
I10.1	Frischer Ansatz	
I11.1	90 % (I10.1), 10 % frisch	
I12.1	90 % (I11.1), 10 % frisch	
I13.1	90 % (I12.1), 10 % frisch	
I14.1	90 % (I13.1), 10 % frisch	

4.4.3.2 Einfluss verschiedener Lösungsparameter

Für die Darstellungen der Versuche wurden die volumetrischen Angaben in Stoffmengen umgerechnet, sodass eine Beurteilung, abhängig von der jeweiligen Säuremenge, möglich ist. Es ist bekannt, dass Essigsäure und Ameisensäure unter Zusatz einer geringen Menge einer

organischen Säure gut geeignet sind, um das Lignin aus den lignocellulosen Strukturen zu lösen. (Bos, et al., 2006)

Die Versuche M1.1, M2.1 und M3.1, bei denen die Menge an Salzsäure von Versuch zu Versuch halbiert wurde, zeigen, dass eine große Menge an Salzsäure die Aufschlussqualität nicht wesentlich verbessert, sondern im Gegenteil eher verschlechtert. So lieferte der Versuch mit der geringsten Menge an Salzsäure (M3.1) den besten Rückstand mit der hellsten Farbe, er war sehr biegsam, und er zeigte eine fein aufgeraute Oberfläche.

Wählt man eine noch geringere Menge an Salzsäure (M13.1), erhält man rein optisch das überzeugendste Ergebnis. Die Farbe ist fast weiß, die Struktur sehr fein, der feste Rückstand ist flexibel und das Mikroskopbild zeigt dünne, kurze Fasern mit glatter Oberfläche und zerfaserten Enden. Lässt man jedoch die Salzsäure ganz weg (M10.1), wird lediglich eine grobe Struktur mit bräunlicher Farbe und dunklen Einschlüssen erreicht. Der feste Rückstand ist wenig flexibel und das Mikroskopbild zeigt grobe und glatte Fasern.

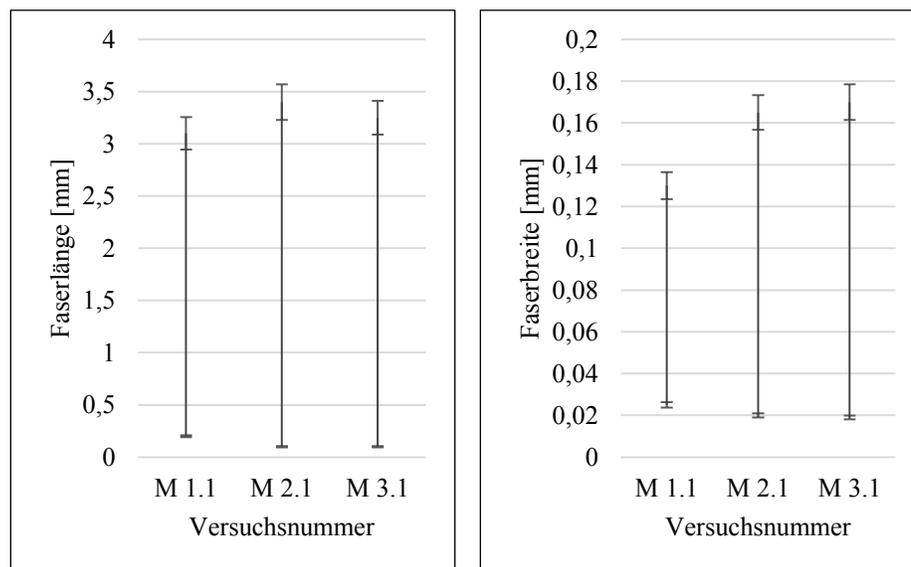


Abbildung 4-27 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Birtreibern freigelegten Materials unter Verwendung von verschiedenen Aufschlussflüssigkeiten mit einer konstanten Konzentration von Ameisensäure, aber einer Reduzierung der Konzentration von Salzsäure, Probe M1.1, M2.1, M3.1

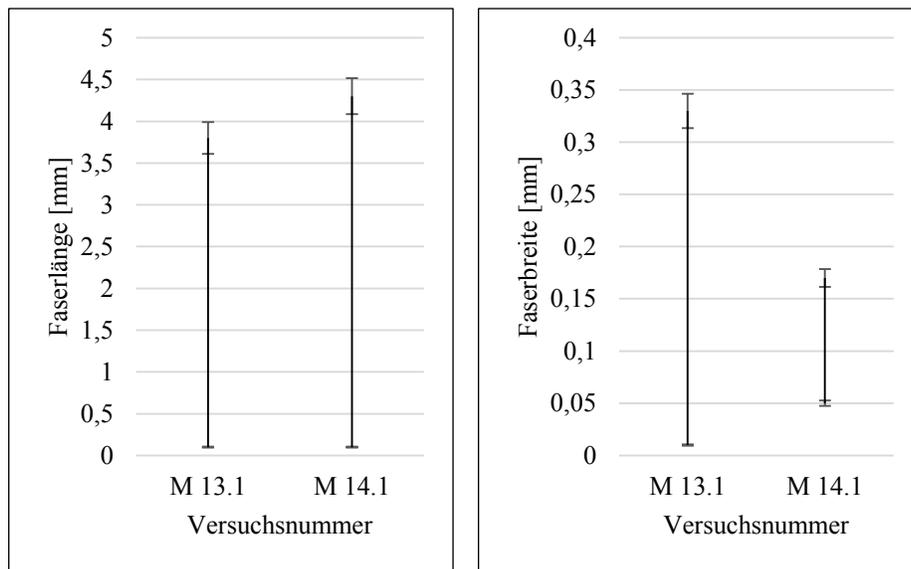


Abbildung 4-28 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Birtreibern freigelegten Materials unter Verwendung von verschiedenen Aufschlussflüssigkeiten mit einer Reduzierung der Konzentration von Ameisensäure und einer Reduzierung der Konzentration von Salzsäure, Probe M13.1, M14.1

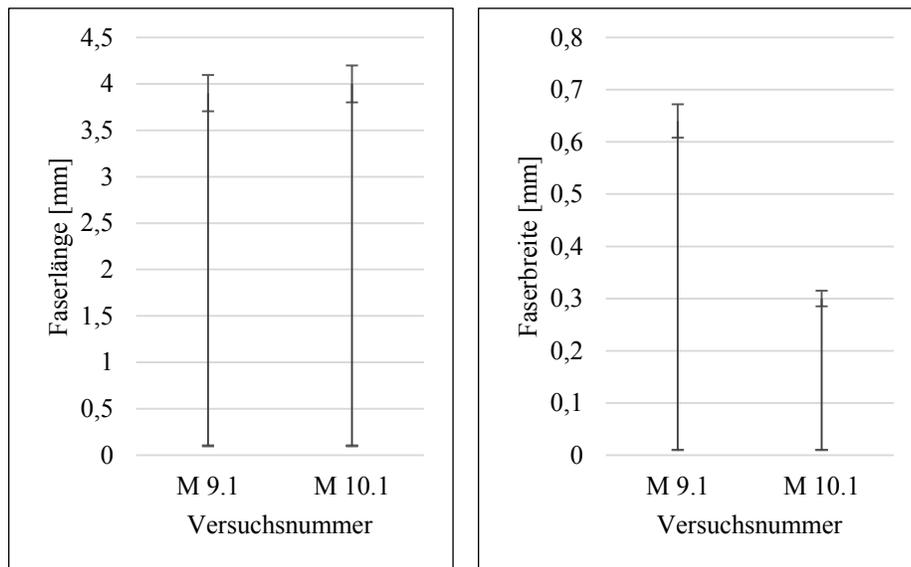


Abbildung 4-29 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Birtreibern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten aus reiner Ameisensäure im Vergleich zu reiner Salzsäure, Probe M9.1, M10.1

Reine Salzsäure (M9.1) liefert zwar einen hellen, cremefarbenen Rückstand, die Struktur der Fasern leidet jedoch stark, wodurch der Rückstand sehr brüchig wird, und die Oberfläche der Fasern ist stark aufgeraut. Eine Reduzierung der Menge an Ameisensäure führt zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Farbe, Feinheit und Flexibilität sowie die Struktur der Fasern sind bei den Versuchen mit der geringsten Menge an Salzsäure am besten. Bei den Aufschlüssen mit Essigsäure kam es bei einer niedrigeren Säurekonzentration zu einer abnehmenden Selektivität, wodurch es neben der Entfernung des Lignins auch vermehrt zu Verlusten bei der Ausbeute kommt. Wird die Essigsäure zu stark verdünnt, sinkt die Konzentration der H⁺-Ionen so stark ab, dass ein Lösen des Lignins nicht mehr schnell genug vonstattengeht. Aufschlusszeit und Wassergehalt hängen demnach vom Grad der Säureassoziation ab.

Bei den folgenden Versuchen und Konzentrationen wird kein Aufschluss bzw. nur ein unzureichender Aufschluss erreicht, bei dem die Spelzen meist noch vollständig erhalten sind, und auch die Bleiche keine überzeugende Wirkung zeigt:

Tabelle 4-36 Versuchsreihe M mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen Anteilen von Ameisensäure, Salzsäure und Wasser, bei denen kein vollständiger Aufschluss der lignocellulosen Strukturen stattgefunden hat

Versuchsnummer	Ameisensäure 85 %ig [ml]	Salzsäure 32 %ig [ml]	Destilliertes Wasser [ml]
M6.1	16,25	20	48,75
M8.1	21,25	21,25	42,5
M11.1	32,5	10	42,5
M12.1	16,25	5	48,75
M15.1	32,5	10	42,5
M14.1	48,75	15	21,25

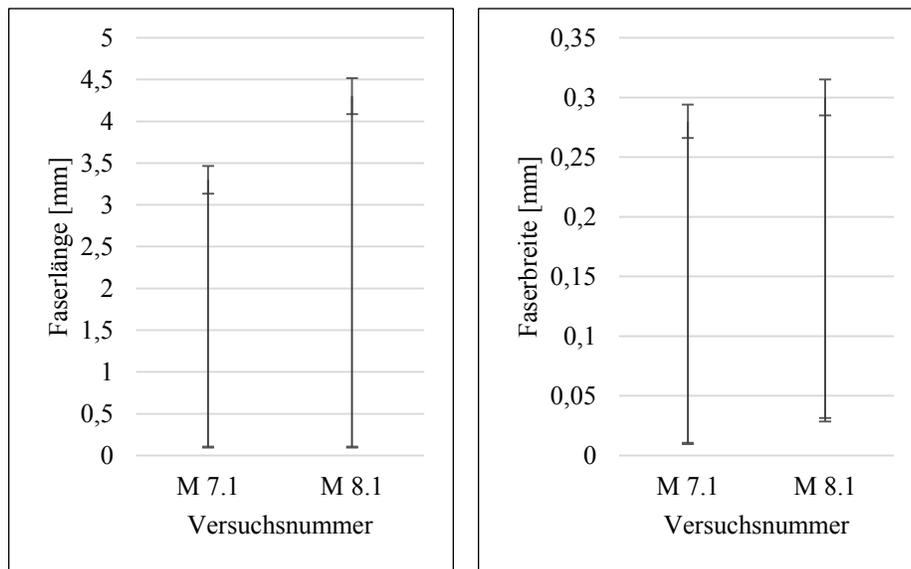


Abbildung 4-30 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit einer Reduzierung der Gesamtsäurekonzentration von Ameisen- und Salzsäure, Probe M7.1, M8.1

Bei den Versuchen M7.1 und M8.1 wurden die Ameisensäure und die Salzsäure im gleichen Verhältnis zueinander eingesetzt. Versuch M7.1 liefert ein sehr positives Ergebnis. Der Rückstand ist cremefarben, hat eine sehr feine Struktur und die Oberfläche der überwiegend kurzen, dünnen Fasern ist leicht aufgeraut. Der feste Rückstand ist jedoch ebenfalls etwas brüchig. Bei dem Versuch M8.1 wird kein Aufschluss mehr erreicht, die Spelzen sind noch deutlich erkennbar.

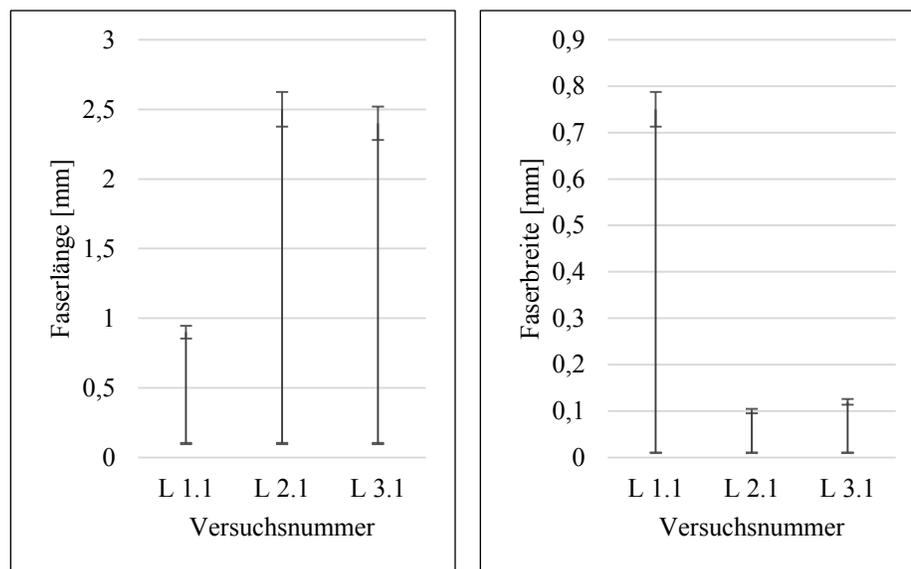


Abbildung 4-31 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit konstanter Konzentration von Essigsäure und einer Reduzierung der Konzentration von Salzsäure, Probe L1.1, L2.2, L3.1

Die Versuche L1.1, L2.1 und L3.1, bei denen die Menge an Salzsäure verringert wurde, zeigten keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Ergebnissen. Bei allen drei Versuchen war der feste Rückstand sehr hell und fein strukturiert. Bei dem Aufschluss, bei dem die größte Menge an Salzsäure verwendet wurde, war der feste Rückstand etwas dunkler, leicht spröde und die Faseroberfläche war glatter. Die Zusammensetzung der Aufschlussflüssigkeit, die bei den Versuchen mit Ameisensäure zu den besten Ergebnissen geführt hatte (der Aufschluss mit der geringsten Menge an Salzsäure), führte in Verbindung mit Essigsäure zu keinem Ergebnis. Der Versuch musste abgebrochen werden. Reine Essigsäure lieferte im Gegensatz zu reiner Ameisensäure hingegen ein sehr positives Ergebnis (L10.1). Der feste Rückstand war milchig-weiß, flexibel und die Fasern waren leicht aufgeraut. Ein ähnliches Ergebnis ergab sich bei dem Aufschluss, bei dem Essigsäure und Salzsäure im gleichen Verhältnis zueinander verwendet wurden (L7.1). Mit der Hälfte der Mengen (L8.1) erzielte man hingegen keinen Aufschluss mehr.

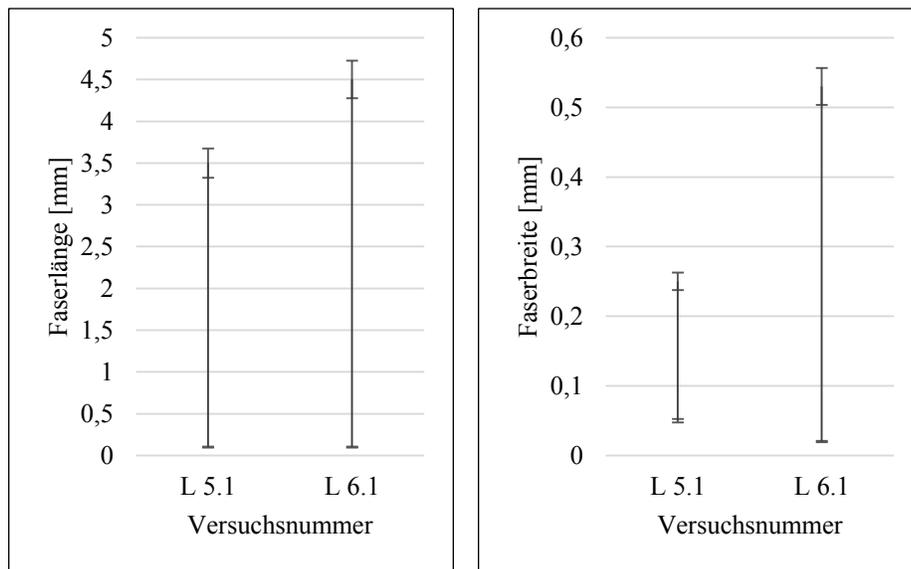


Abbildung 4-32 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit konstanter Konzentration von Salzsäure und einer Reduzierung der Konzentration von Essigsäure, Probe L5.1, L6.1

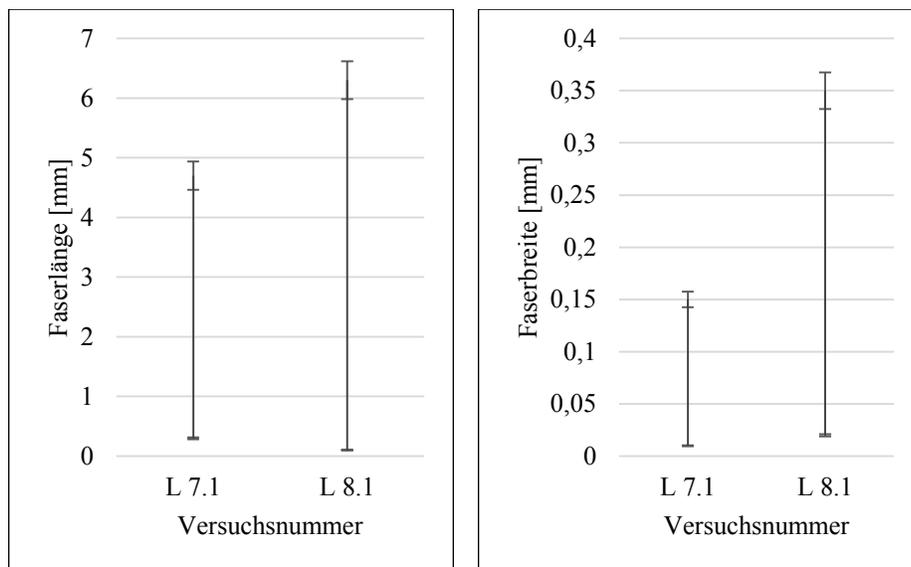


Abbildung 4-33 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit einer Reduzierung der Gesamtsäurekonzentration von Essig- und Salzsäure, Probe L7.1, L8.1

Die Versuche L4.1, L5.1 und L6.1 lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse mit einem dunklen Rückstand. Im Gegensatz zu Ameisensäure wirkte Essigsäure auch ohne Katalysator.

Der pH-Wert der Aufschlussflüssigkeit wurde bei allen Versuchen vor und nach dem Kochen gemessen. Der pH-Wert stieg bei den Versuchen mit Ameisensäure nur um 0,01–0,23 und bei den Versuchen mit Essigsäure um 0,22–0,67. Die Versuche mit Ameisen-, Essig- und Salzsäure haben gezeigt, dass man beim Aufschluss mit Ameisensäure mit einer geringen Menge an Salzsäure den Aufschluss deutlich begünstigt. Reine Ameisensäure hingegen war als Aufschlussreagenz unbrauchbar. Bei den Versuchen mit Essigsäure konnte im Vergleich zu den Versuchen mit Ameisensäure und bei ansonsten identischen Versuchsparametern ein größerer Anteil des Probenmaterials aufgeschlossen werden. Auch hier wurde mit einer geringen Menge an Salzsäure der Aufschluss deutlich begünstigt, jedoch kann durchaus auch Essigsäure allein als Aufschlussreagenz verwendet werden. Die Salzsäure wirkte demnach wie ein Katalysator. Zusätzlich bewirkte die Salzsäure ein Zerfransen der Faserenden, wodurch die Fasern in einem Verbund besser zusammen halten konnten. Dies kann für eine spätere Verwendung der Fasern von Vorteil sein. Sowohl mit Ameisensäure als auch mit Essigsäure in Kombination mit geringen Mengen an Salzsäure konnten Biertreber aufgeschlossen und dabei Fasern frei gelegt werden.

Durch den Einsatz von Salzsäure verblieb in den flüssigen Rückständen des Aufschlusses allerdings Chlor, welches bei einer anschließenden Fermentation zu Biogas hinderlich war. Daher wurde in den folgenden Aufschlüssen versucht, die Salzsäure mit einer anderen säurestarken organischen Säure zu ersetzen. In weiteren Versuchen wurde der notwendige Katalysator Salzsäure durch eine organische Säure mit ähnlicher Säurestärke (Oxalsäure) ersetzt, um eine Verwertung der Restflüssigkeiten durch Mikroorganismen zu erleichtern und somit die Biogasausbeute zu erhöhen.

Der Vergleich dieser Versuche zeigte, dass eine Mindestmenge an H₂O erforderlich ist. Erkennbar war auch, dass es nicht nur auf die richtige Säurekonzentration, sondern auch auf die Mischungsverhältnisse der Säuren untereinander ankommt.

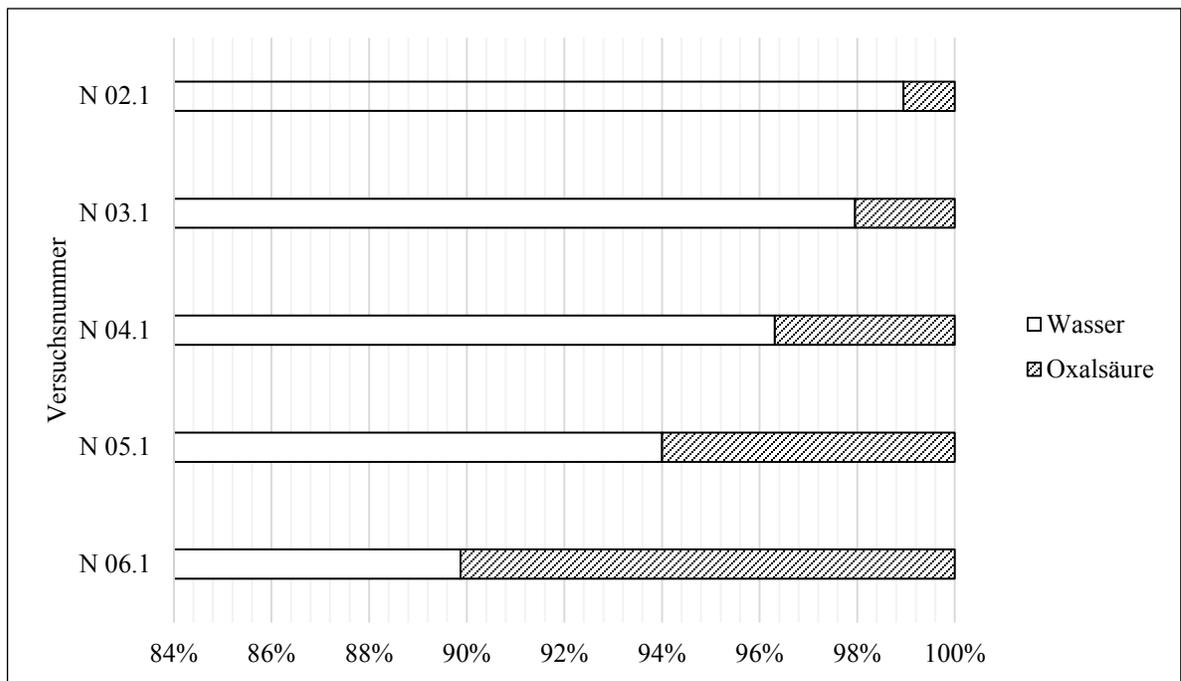


Abbildung 4-34 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser und Oxalsäure. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N02.1, N03.1, N04.1, N05.1 und N06.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

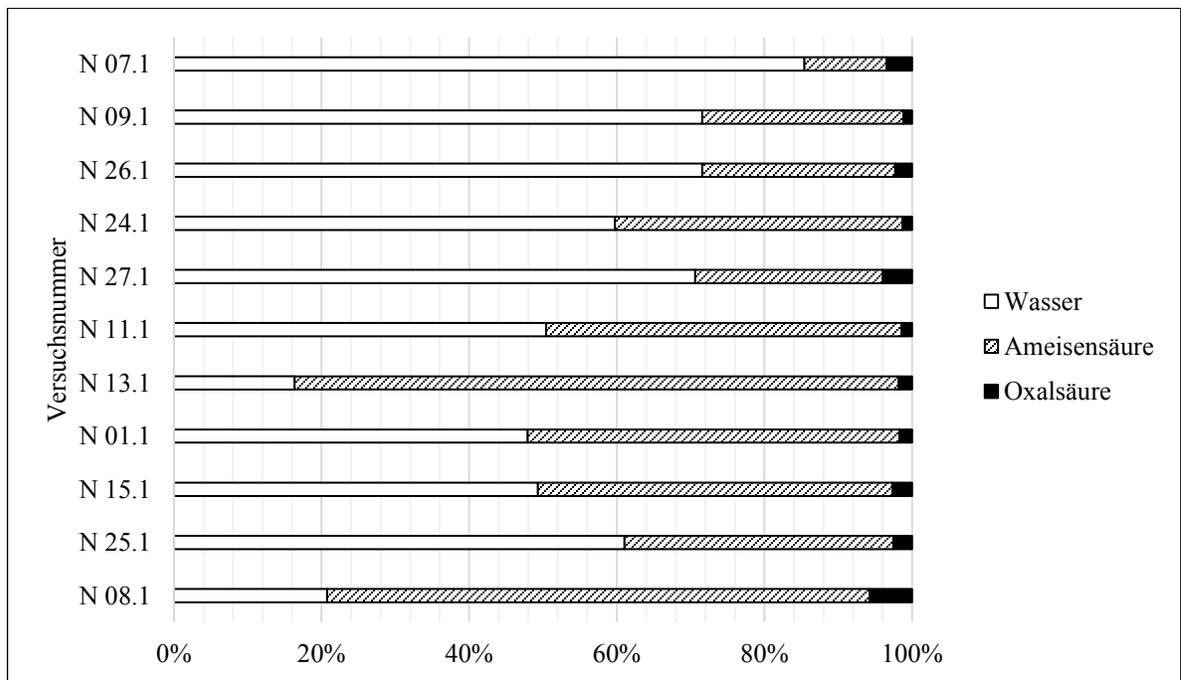


Abbildung 4-35 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser, Ameisensäure und Oxalsäure. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N07.1, N09.1, N26.1, N24.1, N27.1, N11.1, N13.1, N01.1, N15.1, N25.1 und N08.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

Mit reiner Oxalsäure war ein Aufschluss kaum möglich. Auch mit einer Oxalsäuremenge von mehr als 30 g pro 5 g Biertreber TS und 85 ml H₂O konnte kein Aufschluss der Proben erzielt werden. Ab dieser Menge an Oxalsäure war der Aufschluss durch die Löslichkeit der Oxalsäure selbst limitiert.

Bei den Versuchen, bei denen ausschließlich Oxalsäure eingesetzt wurde, konnte kein Aufschluss der Proben erzielt werden. In Verbindung mit Ameisen- bzw. Essigsäure zeigte die Oxalsäure dennoch einen Einfluss auf die Qualität der Aufschlüsse.

Eine größere Menge an Oxalsäuredihydrat bewirkte, dass ein größerer Anteil der Proben aufgeschlossen wird (N08.1 und N13.1). Dies zeigte auch der Vergleich von N11.1 mit N15.1, bei diesen Versuchen waren, bis auf eine verdoppelte Menge an Oxalsäuredihydrat, alle weiteren Faktoren identisch. Eine größere Menge an Ameisensäure bewirkt ebenfalls, dass ein größerer Anteil der Proben aufgeschlossen werden konnte. Vergleicht man das Ergebnis des Versuchs N13.1 mit dem des Versuchs N08.1, sieht man, dass eine geringe Menge an Oxalsäure und die damit verbundene, wenn auch geringe Erhöhung der Wassermenge eine deutliche Verbesserung des Aufschlusses ergab.

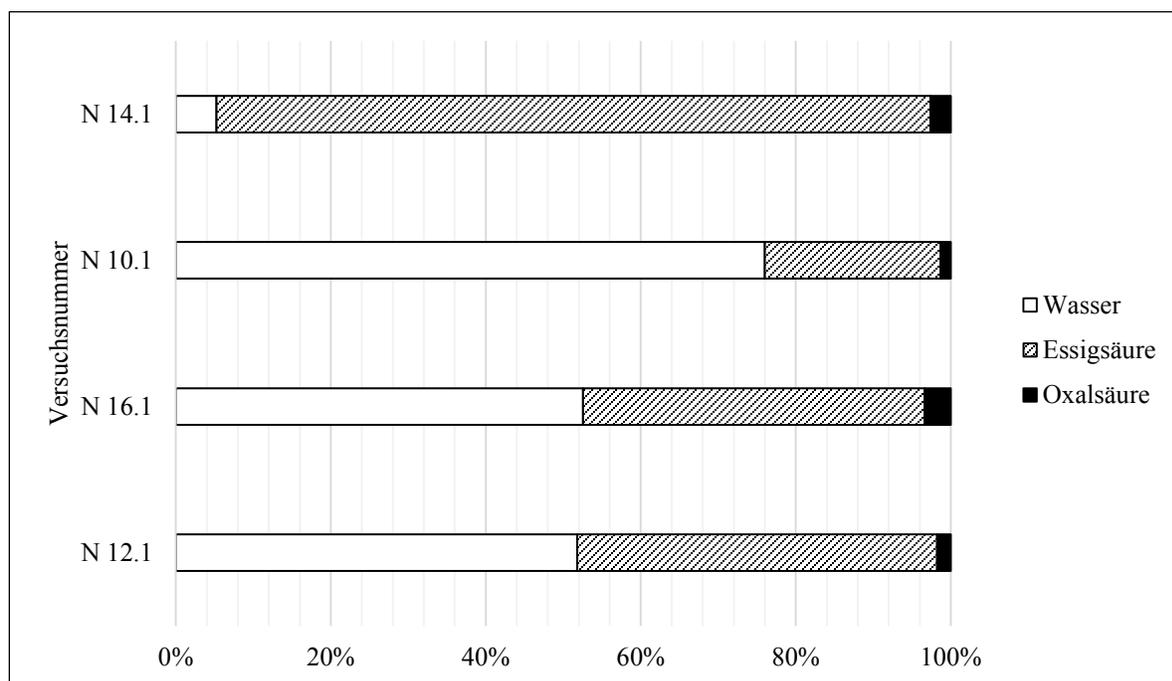


Abbildung 4-36 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser, Essigsäure und Oxalsäure Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N14.1, N10.1, N16.1 und N12.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

Ein Mangel an H_2O verhinderte hingegen den Aufschluss. Bei dem Versuch N14.1 fand kein Aufschluss statt, die Spelzen waren auch bei den Mehrfachbestimmungen noch komplett erhalten. Vergleicht man die Versuche N16.1 mit N12.1, ist zu erkennen, dass trotz einer Verringerung der Menge an Oxalsäuredihydrat ein nahezu vollständiger Aufschluss stattgefunden hat. Bei dem Versuch N14.1 kam es trotz Mehrfachbestimmung zu annähernd keinem Aufschluss. Für den Aufschluss mit Essigsäure war ein Mindestgehalt an H_2O erforderlich. Ein Optimum für die Menge der Essigsäure lag hier also bei rund 1,3 mol für 5 g Biertreber.

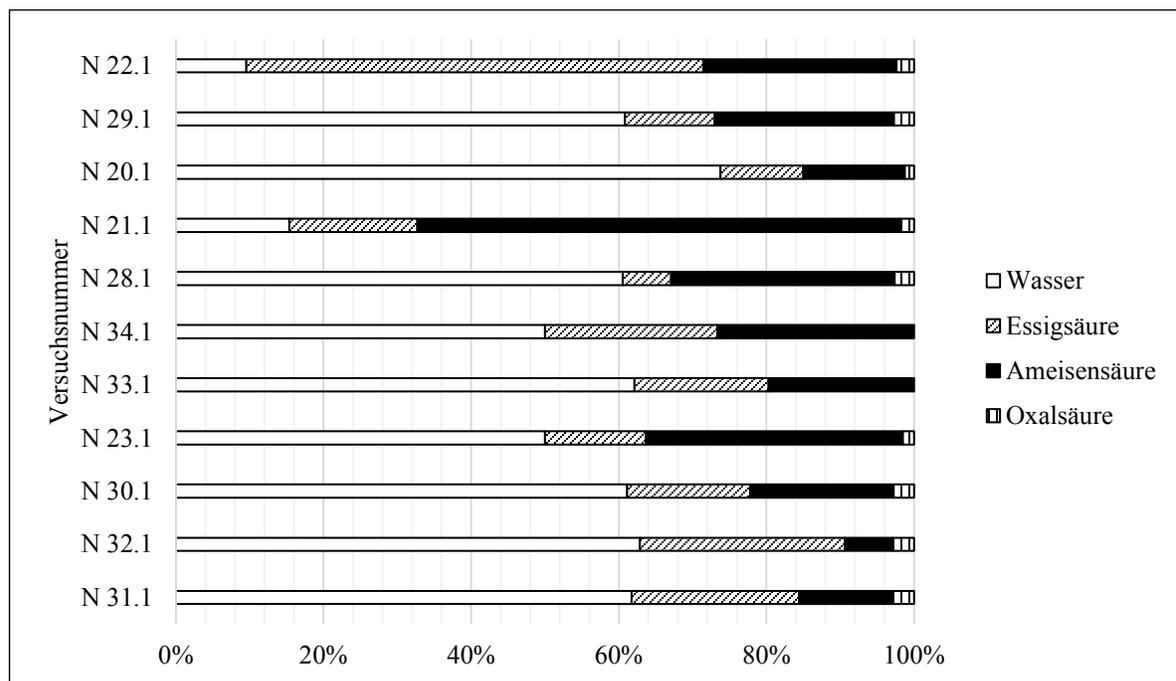


Abbildung 4-37 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N22.1, N29.1, N20.1, N21.1, N28.1, N34.1, N33.1, N23.1, N30.1, N32.1 und N31.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

Während bei den Versuchen N21.1 und N22.1 der Wassergehalt vergleichsweise niedrig war, wies der Versuch N20.1 die niedrigste Gesamtsäuremenge auf. Bei dem Versuch N29.1 ließ sich jedoch kein signifikanter Unterschied zu den Proben feststellen, bei denen der Aufschluss vollständig abgelaufen ist.

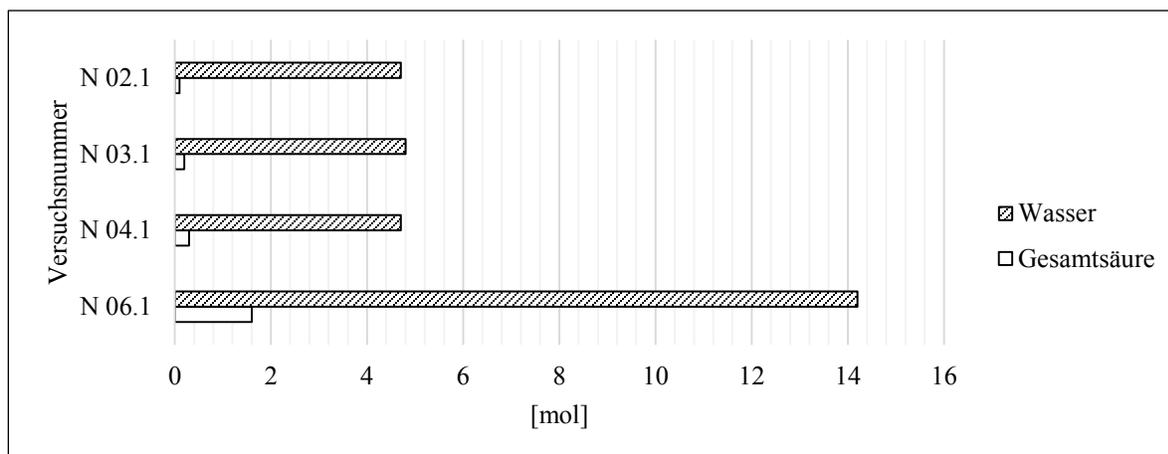


Abbildung 4-38 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen nahezu keine Lösung der lignocellulosen Strukturen stattgefunden hat. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N02.1, N03.1, N04.1 und N06.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

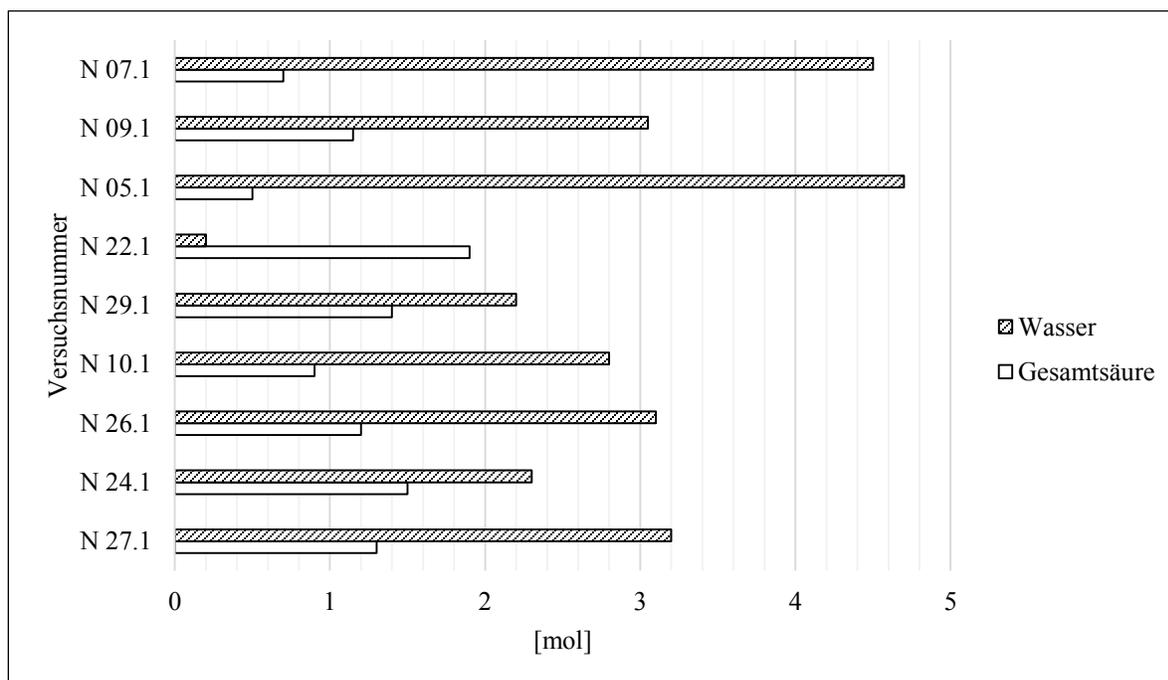


Abbildung 4-39 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen nur ein sehr geringer Teil der lignocellulosen Strukturen gelöst wurde. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N07.1, N09.1, N05.1, N22.1, N29.1, N10.1, N26.1, N24.1 und N27.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

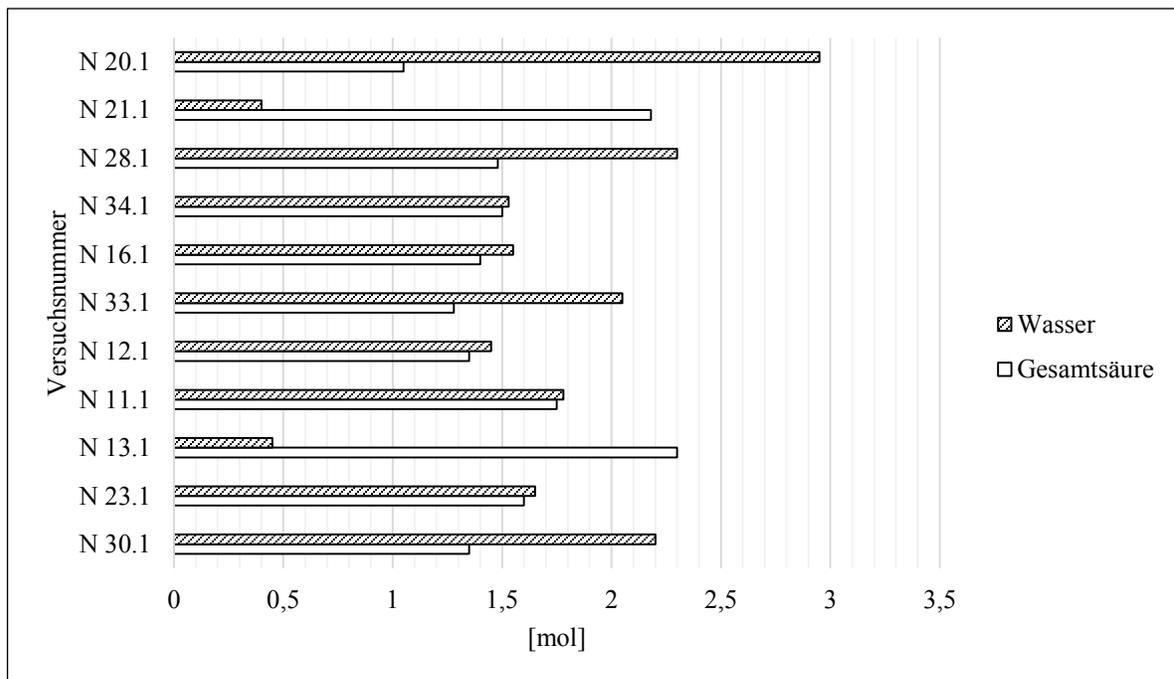


Abbildung 4-40 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen ein Großteil der lignocellulosen Strukturen gelöst wurde. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N20.1, N21.1, N28.1, N34.1, N16.1, N33.1, N12.1, N11.1, N13.1, N23.1 und N30.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

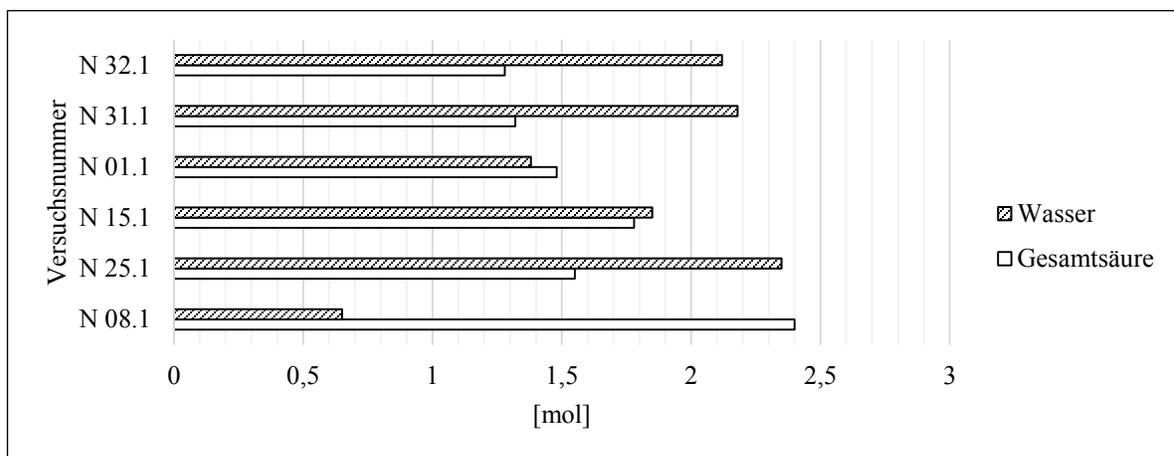


Abbildung 4-41 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen die gesamten lignocellulosen Strukturen gelöst wurden. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N32.1, N31.1, N01.1, N15.1, N25.1, und N08.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.

Es hat sich gezeigt, dass mit der Kombination der Säuren in den Versuchen N25.1 und N31.1 ein großer Anteil der Probe aufgeschlossen werden konnte. Mit steigender Gesamtsäuremenge, bis zu einem Wert von 1,3 mol und 2,3 mol wurde ebenfalls ein großer Anteil der Probe aufgeschlossen. Es ließ sich auch hier wieder gut erkennen, dass zusätzlich eine Mindestmenge an H₂O erforderlich ist. Es zeigte sich, dass die Ameisensäure eine Probe nicht in dem Maße aufschließen kann wie die Essigsäure. Mit einer hohen Konzentration an Ameisensäure wurde zwar auch ein großer Teil der Probe aufgeschlossen (Versuch N08.1), die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass mit einer Mischung aus Ameisensäure und Essigsäure in Kombination mit Oxalsäure die Probe nahezu vollständig aufgeschlossen und die Fasern frei gelegt werden konnten (Versuche N32.1 und N31.1). Die Oxalsäure zeigt demnach, entsprechend ihrer hohen Säurestärke, eine gute Eignung als Katalysator für die Lösung von Lignin und den Aufschluss von Fasern.

4.4.4 Mikroskopische Aufnahmen der frei gelegten Fasern

Die Proben mit den frei gelegten Fasern wurden unter dem Mikroskop untersucht, wobei auch die Länge und die Breite der Fasern gemessen wurde. Im Folgenden sind exemplarisch mikroskopische Aufnahmen von einer Versuchsreihe dargestellt. Die Aufnahmen der anderen Versuchsreihen entsprechen je nach dem entsprechenden Grad des Aufschlusses diesen Aufnahmen.

Mit Hilfe einer mikroskopischen Beurteilung des aufgeschlossenen Fasermaterials konnten die bisherigen Ergebnisse bestätigt werden. Der Versuch N08.1 zeigte auch unter dem Mikroskop, dass die Fasern nahezu vollständig aufgeschlossen und freigelegt waren. Des Weiteren zeigten die Versuche N23.1, N25.1 und N31.1, dass die Spelzen nahezu vollständig abgebaut waren und die freigelegten Fasern homogen in der Probe verteilt vorlagen. Die Ergebnisse der Versuche N15.1 und N32.1 zeigten hingegen einen etwas geringeren Abbau der Spelzen. Die mikroskopische Untersuchung der Proben hat ebenfalls gezeigt, dass die Oxalsäure eine gute Eignung als Katalysator aufweist. Wie auch schon bei der Verwendung von Salzsäure als Katalysator konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die Enden der frei gelegten Fasern durch den Einsatz der Oxalsäure zerfranst sind, was für eine spätere Verwendung der Fasern von Vorteil sein kann.

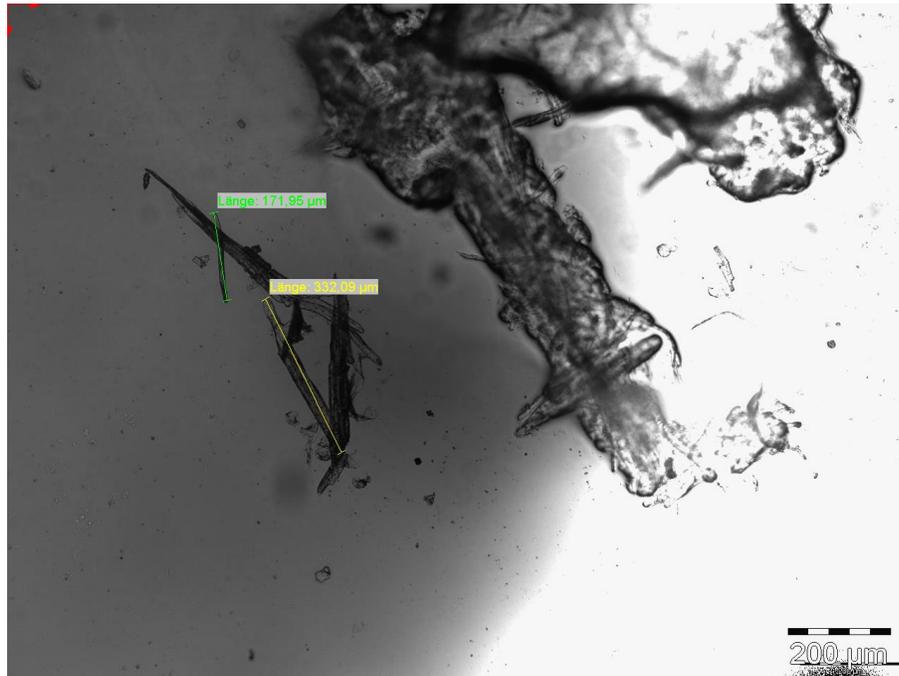


Abbildung 4-42 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Biertreber, Versuch N8.1

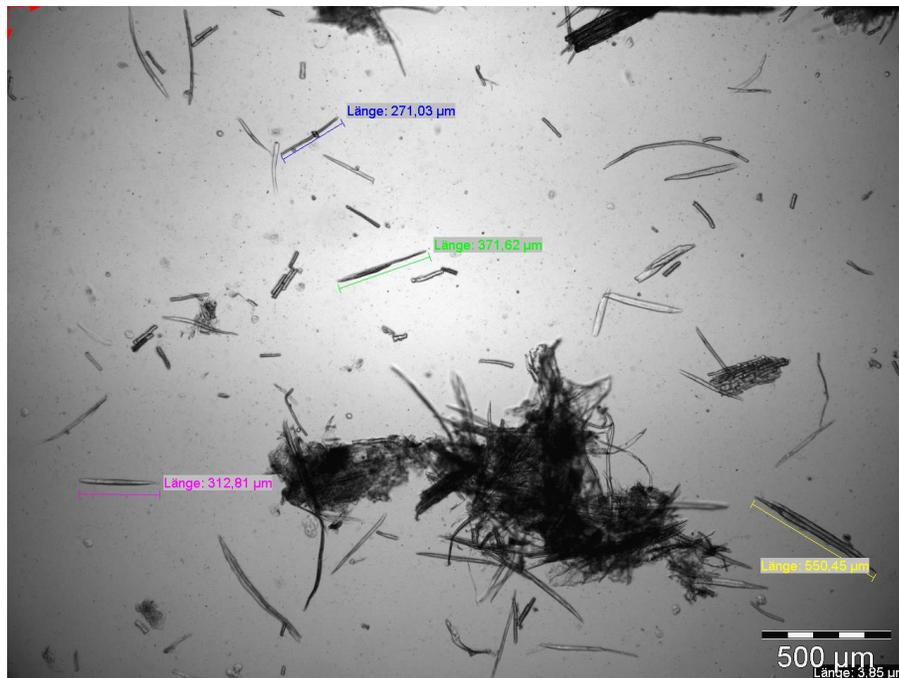


Abbildung 4-43 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Biertreber, Versuch N25.1



Abbildung 4-44 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Biertreber, Versuch N31.1

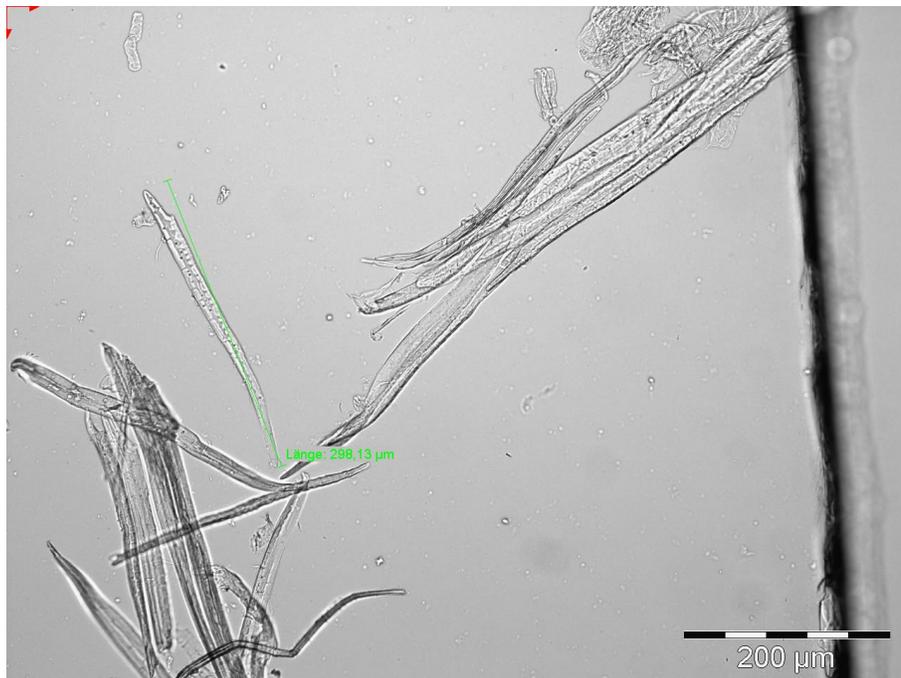


Abbildung 4-45 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Biertreber, Versuch N15.1

4.4.5 Charakterisierung der Hydrolyserückstände

Quantitative Bestimmung der Lösungsrückstände

Für die Untersuchungen wurden vier Proben ausgewählt. Diese Proben lassen vermuten, dass sie aufgrund ihrer Zusammensetzung und verfahrenstechnischen Verarbeitung einen unterschiedlichen Gehalt und eine abweichende Qualität an Lösungsrückständen aufweisen.

Die erste Probe ist ein Biertreber, der bei der Herstellung eines klassischen hellen Vollbieres angefallen ist. Die zweite Probe ist ein Biertreber, der bei der Herstellung eines hellen Weißbieres angefallen ist. Das Malz wurde in einer Zweiwalzenmühle nassgeschrotet. Die dritte Probe ist ein Biertreber, der bei der Herstellung eines dunklen Bieres angefallen ist. Die Schüttung mit 2370 kg bestand aus hellem Malz (16,9 %) und dunklem Malz (83,1 %). Das Malz wurde in einer Vierwalzenmühle trocken geschrotet. Der Abstand des oberen Walzenpaares betrug 1,5 mm, der des unteren 0,5 mm.

Die letzte Probe ist ein Biertreber, der in einem Maischefilter angefallen ist. Das Malz, das in einem Maischefilter gefiltert wird, wurde mit einer Hammermühle geschrotet. Diese Mühlen zerkleinern das Malz in sehr kleine Stücke. Die Beschaffenheit der Spelzen nach dem Schroteten ist dabei nicht von Bedeutung, da diese keinen Einfluss auf den Filtrationsprozess nehmen.

Im Mittel (Dreifachbestimmung) konnten folgende Faseranteile bestimmt werden:

- Helles Vollbier 20,37 %
- Weizenbier 13,79 %
- Dunkles Bier 21,66 %

Tabelle 4-37 Quantitative Ergebnisse von Aufschlüssen verschiedener Biertreber (Hell, Weizen, Dunkel, Maischefilter)

Biertreber	Wasser- gehalt [%]	Einwaage [g]	Nettogewicht [g]	Fasern [g]	Celluloseanteil [%]
Hell	6,67	10,0386	9,3690	1,8331	19,57
Hell	6,67	10,0417	9,3719	1,9831	21,16
Weizen	6,95	10,1286	9,4247	1,3069	13,87
Weizen	6,95	10,0121	9,3163	1,2774	13,71
Dunkel	6,86	10,1009	9,4080	2,1103	22,43
Dunkel	6,86	10,0653	9,3748	1,9581	20,89
Maischefilter	7,01	10,0323	9,3290	1,8638	19,98
Maischefilter	7,01	10,432	9,3392	1,8319	19,62

Biertreber von Weizenbier haben im Vergleich zu anderen Biertrebern einen niedrigeren Anteil an Fasern. Dies liegt an den fehlenden Spelzen beim Weizen bzw. Weizenmalz. Die Gerstentreber besitzen im Durchschnitt einen Faseranteil von 20,61 %. Dem gegenüber steht der Weizentreber mit 13,79 %. Der untersuchte Biertreber bestand dabei zu 58,9 % aus den Resten des Weizenmalzes und zu 41,1 % aus den Resten des Gerstenmalzes.

Qualitative Untersuchungen der Lösungsrückstände

Um die Biertreber zu beurteilen, wurde jeweils die Länge der aufschließbaren Fasern untersucht. Dies wurde stichpunktartig festgestellt und daraus ein Durchschnittswert ermittelt. Für die Biertreber, die in einem Läuterbottich abfiltriert wurden, ergab sich ein Mittel der Faserlänge von 153 μm . Das Malz der Proben wurde mit einem Walzenabstand zwischen 0,4 mm und 0,5 mm geschrotet. Bei den Biertrebern aus Weizenmalz, die nass geschrotet worden waren, ließen sich die kürzesten Fasern feststellen. Diese waren im Vergleich zur trocken geschroteten Probe im Mittel um 25 μm kürzer. Trocken geschrotetes Malz lieferte demnach längere Fasern als nass geschrotetes Malz. Die Fasern aus dem Maischefilter waren im Mittel mit 167 μm die zweitlängsten.

Tabelle 4-38 Durchschnittliche Länge der aus verschiedenen Biertrebern (Hell, Weizen, Dunkel, Maischefilter) gewonnenen Fasern

Biertreber	Hell	Weizen	Dunkel	Maischefilter
Faserlänge [μm]	150	125	183	167

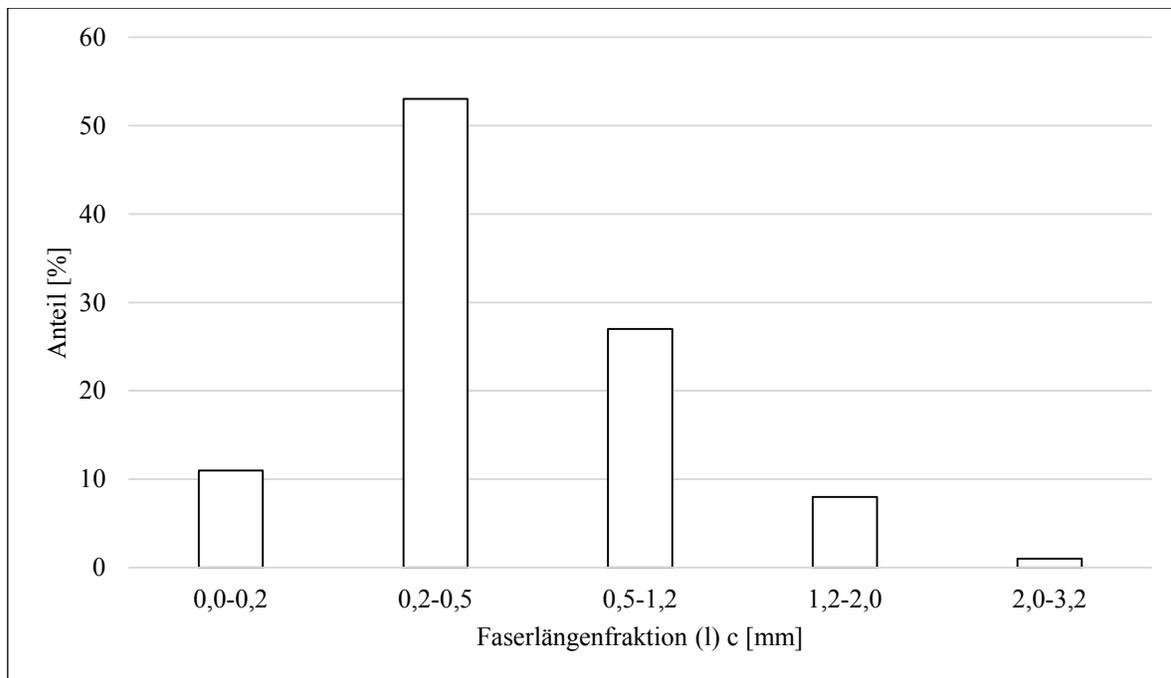


Abbildung 4-46 Prozentualer Anteil unterschiedlicher Faserlängenfraktionen, Probe V21.1. Gezeigt sind die prozentualen Anteile der Faserlängenfraktion von 0,0–0,2 mm, 0,2–0,5 mm, 0,5–1,2 mm, 1,2–2,0 mm und 2,0–3,2 mm des aus den Biertrebern gewonnenen Probenmaterials.

Die für die Untersuchungen der Fasern benötigte Menge an Probenmaterial wurde entsprechend dem Versuchsablauf von V21.1 erzeugt. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf diese Probe, welche bei der Papiertechnischen Stiftung in München analysiert wurde.

Der durchschnittliche Splittergehalt der Probe betrug 5,8 %. Der mit 53 % größte Anteil der Fasern lag bei einer Länge von 0,2–0,5 mm. Im Vergleich dazu wies das eingesetzte Altpapier deutlich höhere Anteile längerer Fasern im Bereich über 0,5 mm auf.

Die mittleren Faserlängen der Probe lagen vergleichsweise niedrig. Weiterhin fiel ein niedriger Fibrillierungsindex der Fasern auf.

Tabelle 4-39 Vergleich der aus Biertrebern gewonnenen Fasern (Probe V21.1) mit Fasern aus Altpapier (Bos, et al., 2006)

	L(n)c [mm]	L(l)c [mm]	L(w)c [mm]	Fines(n)c [%]	Fines(l)c [%]	Durch- messer [μm]	Wand- stärke [μm]	Fibrill- ierungs- index [%]
Probe V21.1	0,33	0,55	0,92	31,15	10,80	22,8	5,8	2,3
Altpapier	0,58	1,25	2,08	29,53	5,31	22,1	5,7	4,3

Für weitere Untersuchungen wurden Prüfblätter aus dem Altpapierstoff und dem aus den Biertrebern gewonnenen Material hergestellt. Es wurden Beimischungen von 10% und 20% des aus den Biertrebern gewonnenen Materials verwendet. Tabelle 4-40 zeigt die Parameter und die Ergebnisse der Untersuchungen an diesen Prüfblättern.

Tabelle 4-40 Analyse der aus Biertrebern gewonnenen Fasern, Probe V21.1

	Einheit	Beimischung 10 %	Beimischung 20 %
Flächengewicht	[g/m ²]	79,6	79,9
Dicke	[μm]	155	164
Reißkraft	[N]	31,2	27,0
Reißlänge	[m]	2657	2284
Dehnung	[%]	1,51	1,42
E-Modul	[G Pa]	2,17	1,83
Berstfestigkeit	[kPa]	104	85
Spaltf.Scott-Bond	[J/m ²]	166	158

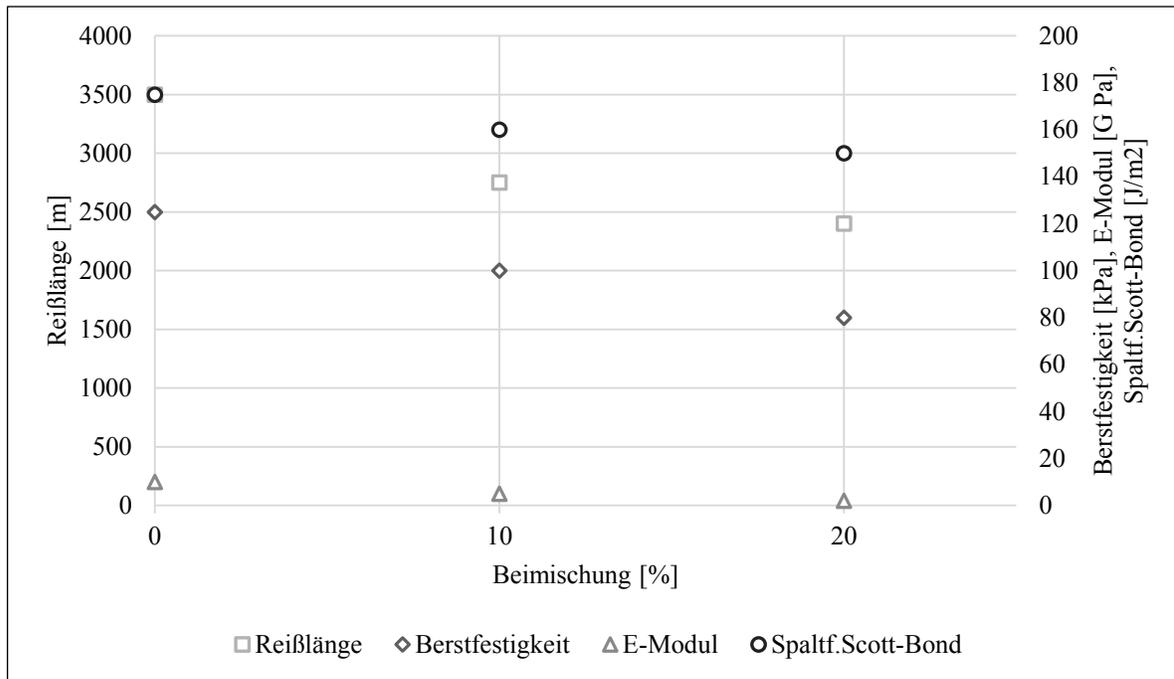


Abbildung 4-47 Papierfestigkeit von Prüfblättern. Gezeigt sind die Verläufe der Reißlänge, der Berstfestigkeit, des E-Moduls sowie des Spaltf.Scott-Bond, gemessen über drei Beimischungen von 0 %, 10 % und 20 % des aus den Birtrebern unter den Versuchsbedingungen V21.1 freigelegten Materials zu Altpapierstoff.

Die geprüften Festigkeitsparameter Zugfestigkeit (Reißlänge), Spaltfestigkeit, Berstfestigkeit und E-Modul nehmen mit steigender Einsatzmenge gegenüber dem reinen Altpapier ab.

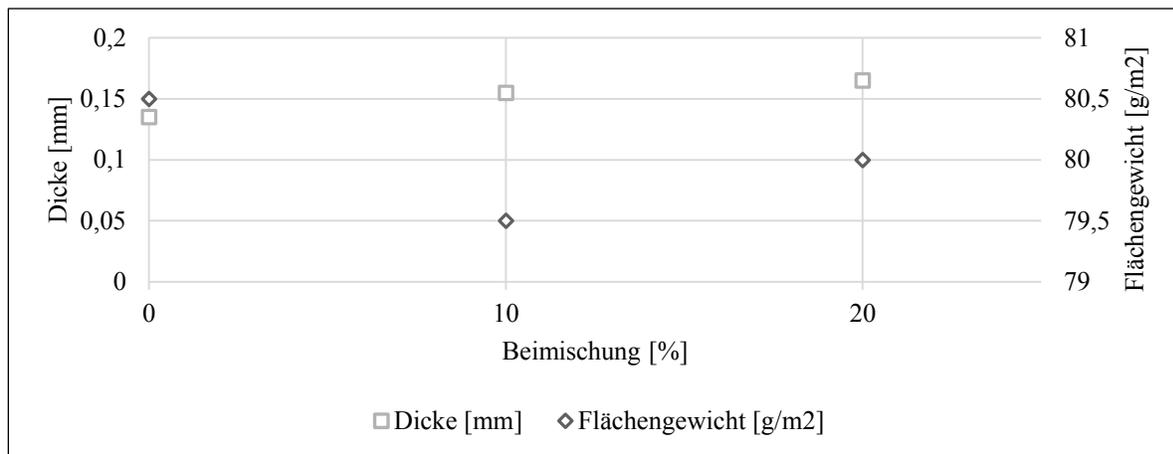


Abbildung 4-48 Papiervolumen von Prüfblättern. Gezeigt sind die Verläufe der Dicke sowie des Flächengewichtes, gemessen über drei Beimischungen von 0 %, 10 % und 20 % des aus den Biertreibern unter den Versuchsbedingungen V21.1 freigelegten Materials zu Altpapierstoff.

Das Volumen der Papiere nahm durch den Einsatz der Fasern aus den Biertreibern zu. Bei gleich bleibendem Flächengewicht von 80 g/m² stieg die Dicke des Papiers von 138 µm ohne Beimischung auf 164 µm bei einer Beimischung von 20 % dieser Fasern.

4.4.6 Anaerober Abbau der Hydrolyserückstände

An den jeweiligen Proben wurden zunächst der pH-Wert, der CSB-Wert, die Mikronährstoffversorgung sowie die freien Fettsäuren bestimmt. Abhängig von den Ergebnissen wurde dann der Weihenstephaner Biogasertragstest (WBT[®]) als weiterführende Analyse sowie die Aktivitätsbestimmung mittels FISH (Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung) durchgeführt. Letztere erfolgte nach Überführung des Substrates in ein Standard-Inokulum und zumindest dreiwöchiger, semi-kontinuierlicher Beschickung.

Tabelle 4-41 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe V21.1

Parameter	Einheit	Ergebnis
Temperatur	[°C]	39
Versuchsdauer	[d]	36
CSB	[g/kg OS]	475,5
Methangehalt des Gases im Versuch	[%]	83
Gasproduktion, bezogen auf das Substrat	[NI/kg OS]	177
Methanproduktion, bezogen auf das Substrat	[NICH ₄ /kg OS]	147
Spezifische Gasproduktion, bezogen auf den CSB	[NI/kg-CSB]	390
Spezifische Methanproduktion, bezogen auf den CSB	[NICH ₄ /kg-CSB]	323

Tabelle 4-42 Elementaranalyse der Hydrolyserückstände, Probe V21.1

Element		Einheit	Ergebnis
Al	Aluminium	[mg/kg OS]	5,65
B	Bor	[mg/kg OS]	< 0,80
Ca	Kalzium	[mg/kg OS]	131
Cr	Chrom	[mg/kg OS]	0,11
Co	Kobalt	[mg/kg OS]	< 0,03
Fe	Eisen	[mg/kg OS]	14,5
K	Kalium	[mg/kg OS]	70,9
Cu	Kupfer	[mg/kg OS]	0,73
Mg	Magnesium	[mg/kg OS]	187
Mn	Mangan	[mg/kg OS]	2,94
Mo	Molybdän	[mg/kg OS]	0,09
Na	Natrium	[mg/kg OS]	59
Ni	Nickel	[mg/kg OS]	0,13
P	Phosphor	[mg/kg OS]	433
S	Schwefel	[mg/kg OS]	16300
Se	Selen	[mg/kg OS]	< 0,03
Zn	Zink	[mg/kg OS]	5,33

Tabelle 4-43 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe N15.1

Parameter	Einheit	Ergebnis
Temperatur	[°C]	39
Versuchsdauer	[d]	36
CSB	[g/kg OS]	286,9
Methanproduktion, bezogen auf das Substrat	[NICH ₄ /kg OS]	67,6
Spezifische Methanproduktion, bezogen auf den CSB	[NICH ₄ /kg CSB]	236

Tabelle 4-44 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe N30.1

Parameter	Einheit	Ergebnis
Temperatur	[°C]	39
Versuchsdauer	[d]	35
CSB	[g/kg OS]	375,4
Methanproduktion, bezogen auf das Substrat	[NICH ₄ /kg OS]	123
Spezifische Methanproduktion, bezogen auf den CSB	[NICH ₄ /kg CSB]	327

Tabelle 4-45 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe L8.1

Parameter	Einheit	Ergebnis
Temperatur	[°C]	39
Versuchsdauer	[d]	21
Methangehalt des Gases im Versuch	[%]	59
Gasproduktion, bezogen auf das Substrat	[NI/kg OS]	308
Methanproduktion, bezogen auf das Substrat	[NICH ₄ /kg OS]	180
Spezifische Gasproduktion, bezogen auf den CSB	[NI/kg CSB]	556
Spezifische Methanproduktion, bezogen auf den CSB	[NICH ₄ /kg CSB]	326

Die unterschiedliche Zusammensetzung der Aufschlussflüssigkeiten hat einen Einfluss auf die Zusammensetzung des flüssigen Rückstandes und damit auf deren Eignung zur Biogasgewinnung. Mit den Ergebnissen der Fermentationstests wurden die unterschiedlichen Aufschlüsse der Biertreber hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Fermentation beurteilt und weiterführend optimiert. Entscheidende Einflussfaktoren waren hierbei der im Gärsubstrat verbleibende Gehalt an Cellulose, Hemicellulosen und Lignin, an Fett und Protein und die Art und Menge der bei dem Aufschluss der Biertreber verwendeten Chemikalien. Da die flüssigen Rückstände aller untersuchten Hydrolysen nur noch aus niedermolekularen organischen Verbindungen bestehen und keine langfaserigen cellulosen Bestandteile mehr vorhanden sind, konnte bei allen Versuchen (V21.1, N15.1, N30.1, L8.1) eine nahezu vollständige Fermentierbarkeit nachgewiesen werden. Der Fermentationsverlauf der flüssigen Rückstände entspricht dabei dem des Substrates Gülle. Die Mikroorganismen mussten sich demnach nicht erst an das Gärmedium und die Umgebungsbedingungen anpassen, was für eine spätere Verwertung des Materials von Vorteil sein kann.

5 Diskussion

Es konnten mehrere neue Konzepte zur wertschöpfenden und stofflichen Nutzung des industriellen biogenen Reststoffs Biertreber aufgezeigt werden. Dafür wurden die Biertreber zuerst mit einer Schneckenpresse im großtechnischen Maßstab in eine feste und in eine flüssige Phase aufgetrennt. Die feste Phase wurde hinsichtlich ihrer Eignung als Brennstoff in Hackschnitzelfeuerungen, die flüssige Phase hinsichtlich ihrer Eignung zum anaeroben Abbau untersucht. Als eine weitere Möglichkeit für eine Verwertung der festen lignocellulösen Bestandteile der Biertreber wurde eine hydrothermale Behandlung im Labormaßstab durchgeführt mit dem Ziel, die lignocellulösen Strukturen der Biertreber aufzuschließen, um dann die cellulösen Bestandteile abtrennen zu können. Die so abgetrennten Fasern wurden hinsichtlich einer möglichen weiteren Verwertung beurteilt. Die flüssigen Rückstände eines solchen Aufschlusses wurden ebenfalls auf ihre Eignung für einen anaeroben Abbau hin untersucht.

5.1 Versuche mit der Schneckenpresse

Um die Ergebnisse dieser Arbeit im Kontext des gegenwärtigen Wissensstandes einordnen und auswerten zu können, ist es notwendig, die unterschiedlichen Parameter der Verfahren getrennt zu betrachten, da zum heutigen Stand die Kombination dieser Parameter noch nicht untersucht wurde:

- Optimierung von Schneckenpressen für die Lebensmittelindustrie zur Erzeugung diverser Öle, wie Palmöl, Korianderöl, Sonnenblumenöl oder Maiskolben (Mohd Azizi, et al., 2015) (Sriti, et al., 2012) (Nascimento, et al., 2012) (Evon, et al., 2007) (Evon, et al., 2013) (Zajíc, et al., 1986) (Kartika, et al., 2006) und für agroindustrielle Nebenprodukte (Vandenbossche, et al., 2016)
- Optimierung der biologischen Verwertung von Rückständen mit unterschiedlichen Verfahren (Budde, et al., 2016) (Oleszek, et al., 2014) (Ács, et al., 2015)
- Optimierung der thermischen Verwertung von Rückständen aus unterschiedlichen Verfahren (Karl, 2012) (Marutzky, et al., 1999) (Yinxin, et al., 2015)

Das Auftrennen von Biertrebern in einen festen und in einen flüssigen Teil mittels einer Schneckenpresse ist ein komplexer Vorgang, der maßgeblich durch die Geschwindigkeit der Kompression und durch die Geometrie der Presskammer beeinflusst wird. Auch in vergleichbaren Arbeiten, bei denen Schneckenpressen in anderen Bereichen eingesetzt wurden, wird die Komplexität der Konfigurierung der Schneckenpresse hervorgehoben, und

es wird ein direkter Zusammenhang zwischen der Geometrie der Presskammer und der Drehzahl der Schneckenpresse sowie der Eigenschaften der gepressten Produkte nachgewiesen (Mohd Azizi, et al., 2015) (Vandenbossche, et al., 2016).

So liegt zum Beispiel bei *Vandenbossche* (2016) das Potenzial für die Abtrennung von Lignin beim Pressen von Agave-Bagasse bei bis zu 62 %, aber nur bei 5 % für Palmöl aus leeren Fruchtbündeln. Wie auch in der vorliegenden Arbeit zeigt dies, dass die unterschiedlichen Zusammensetzungen von Wasser und den festen Bestandteilen des Pressgutes einen sehr großen Einfluss auf das Ergebnis und auf die Qualität der Pressung haben.

Geschwindigkeit der Kompression

Wie die Versuche gezeigt haben, kommt es bei einer Erhöhung der Schneckendrehzahl zu einer Erhöhung des Massenstroms, der TS-Gehalt der gepressten Biertreber sinkt allerdings. Entsprechend der Literatur bewegt sich das zu pressende Material in einer Schneckenpresse helixförmig, die genauen Bewegungsverhältnisse werden allerdings nicht beschrieben und lassen sich auch nicht exakt nachvollziehen. Die axiale Bewegung des Komprimats durch die Presse wird durch die Wechselwirkung von Seiherrlänge und Wellendrehzahl beeinflusst. Eine höhere Drehzahl führt dabei zu einem Rückgang des axialen Schubs und damit zu einem geringeren Pressdruck. Es besteht dabei eine Abhängigkeit zwischen der Leistungsaufnahme des Pressenmotors und dem Pressdruck. In den Versuchen zeigte sich dieser Zusammenhang, wie in Abbildung 4-2 ersichtlich, in einer Abnahme der Presseffizienz ab einer Drehzahl von 15 Umdrehungen pro Minute. Die Restfeuchte der gepressten Biertreber nahm mit steigender Drehzahl und damit mit einem steigenden Aufwand an Energie kontinuierlich ab, wie in Abbildung 4-1 ersichtlich. Für das Pressen von Biertrebern ergab sich demnach ein optimaler Betriebspunkt der Presse bei einer Drehzahl von 20 Umdrehungen pro Minute. Auch für eine Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Gebiete zeigt es sich, dass die Drehzahl der Kompression von zentraler Bedeutung ist (Schein, 2002) (Zajíc, et al., 1986) (Mohd Azizi, et al., 2015).

In den Versuchen von Schein (2002) hat sich ebenfalls gezeigt, dass bei der Pressung von Ölsaaten die horizontale Bewegung des Komprimats entlang der Achse der Schneckenpresse, also die Geschwindigkeit, mit der sich das zu pressende Material durch die Presse bewegt, sowie die Wechselwirkungen von Seiherrlänge und der Wellendrehzahl einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis der Pressung hat. Bei seinen Versuchen steigt der Förderwirkungsgrad zwischen sechs und zwölf Umdrehungen pro Minute, und sinkt ab 18 Umdrehungen pro Minute wieder deutlich. Der Unterschied zwischen dem Optimum von *Schein* (2002) und der vorliegenden Arbeit liegt in dem Pressgut (geschälte Rapssaat), welches

einen deutlich höheren TS-Gehalt aufweist als die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Biertreber. Der Verlauf des Förderwirkungsgrades ist aber vergleichbar.

Geometrie der Presskammer

Bei einer Schneckenpresse wird die Geometrie des Pressraumes durch die Geometrie der Schnecke bzw. der dort montierten Presszylinder, der Schneckenhelix, sowie der Konfiguration der Seiherstäbe und deren Abstände untereinander definiert. Um die Höhe des Komprimats in der Presse zu variieren, wird der Kerndurchmesser der Schnecke bei konstantem Seiherdurchmesser verändert (Reinartz, 1992) (Knuth, et al., 1980) (Uitterhaegen, et al., 2016).

Die Versuche unter Variation der Länge des Kompressionsweges zeigen, dass dieser nur einen geringen Einfluss auf den Pressvorgang hat. Ein entscheidender Unterschied zeigt sich allerdings bei der Anzahl der Pressstufen. Wie schon in der Arbeit von *Schein* gezeigt, bestätigt sich auch bei den Versuchen mit Biertrebern, dass für die Funktionalität der Kerngeometrie eines Presszylinders die radiale Komponente der Volumenreduktion eine größere Bedeutung hat als die axiale Komponente. In der Schneckenpresse stellt sich dabei, bei konstanter Drehzahl, ein Strömungsgleichgewicht ein, das durch die Fließvorgänge im Komprimat reguliert wird. So zeigt ein Vergleich der Versuche mit Konfiguration 2 und Konfiguration 6 ein deutlich besseres Ergebnis bei den TS-Werten der gepressten Biertreber bei Konfiguration 2. Bei beiden Konfigurationen ist der abschließende Presszylinder in Sektion 9 identisch. Bei Konfiguration 6 wurde allerdings ein zusätzlicher Presszylinder in der Mitte der Schneckenwelle (Sektion 6) mit einem um 12 mm geringeren Durchmesser als dem des abschließenden Presszylinders montiert. Die dadurch doppelte Pressung der Biertreber hatte allerdings einen negativen Effekt auf das erzielte Ergebnis. Es zeigte sich, dass die Geometrie der Presszylinder bzw. die Höhe des Komprimats eine entscheidende Rolle für die Effektivität der Pressung spielt. Ebenso ist, bei gleicher Verweilzeit der Biertreber in der Presse, ein möglichst langer Kompressionsweg besser als eine doppelte Pressung mit zwei Presszylindern auf einer Schneckenwelle. Für das Ergebnis der Pressung ist die Länge der Seiher demnach von erheblicher Bedeutung. Je länger die Seiherstäbe sind, umso mehr vergrößert sich auch die Drainagefläche. Dadurch steigt der Abpressgrad und mit ihm auch der mögliche Massenstrom. Die Funktion eines Seihers wird nur durch die Wechselwirkung zwischen den elastischen Rückstellkräften des Komprimats und den auf Keil gestellten Seiherstäben gewährleistet. Die Abstreifplatten vor den Seihern sind für deren Funktion nicht erforderlich (Schein, 2002) (Mohd Azizi, et al., 2015) (Sriti, et al., 2012) (Chun-Yung, et al., 2016).

Der wissenschaftliche Ansatz, der den Einfluss der Konfiguration der Schneckenpresse auf die Produkte untersucht, wurde bereits mehrfach verfolgt. So zeigt vergleichsweise *Azizi* (Mohd Azizi, et al., 2015), dass die unterschiedlichen Designs einer Presse im Hinblick auf das zu erwartende Produkt simuliert sein könnten. Andere Untersuchungen, mit z.B. Koriandersaat, haben im Vergleich dazu ebenfalls gezeigt, dass sich mit einem längeren Kompressionsweg die Qualität der Pressung erhöht. Das gepresste Material ist also trockener. Das Ergebnis einer Pressung korreliert demnach nicht zwingend mit der Geschwindigkeit der Pressschnecke (Sriti, et al., 2012) (Chun-Yung, et al., 2016).

Die Untersuchungen von *Sriti* (2012) mit Ölsaaten haben ergeben, dass die Qualität der Pressung sowohl von der Schneckengeschwindigkeit als auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Komprimats in der Schnecke deutlich beeinflusst wird. Bei einer Erhöhung der Schneckendrehzahl auf 100 Umdrehungen pro Minute sowie einer gleichzeitigen Verringerung des Massenstroms des Pressgutes auf 2,27 kg/h konnte eine Erhöhung des TS-Gehaltes der festen Pressrückstände beobachtet werden. Die maximale Ausbeute an gepresstem Öl wurde bei einer Drehzahl von 50 Umdrehungen pro Minute und einem Massenstrom von 2,27 kg/h erzielt. Auch in der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Schneckendrehzahl sowie eine Verringerung des Massenstroms des Pressgutes den Anteil an den flüssigen Pressrückständen bis zu einem bestimmten Punkt erhöhen. Bei der Verarbeitung von Biertrebern spielen allerdings auch noch weitere Kriterien, wie die Geometrie der Presskammer oder auch die Frage, ob mit einer oder zwei Pressungen gearbeitet wird, eine entscheidende Rolle für die Qualität der Pressung.

Wie ein Vergleich der Versuche mit und ohne Vorpressung gezeigt hat, kommt es entlang einer feinen und mehrfach gestuften, sowie längeren Schneckenwelle zu einer längeren Verweilzeit der Biertreber in der Presse. Auf das zu pressende Material wird daher schon weiter vorne in der Presskammer ein erhöhter Druck ausgeübt. Dadurch erhöht sich zunächst der Grad der Entwässerung. Es besteht allerdings die Gefahr, dass dabei die kritische Komprimatdichte überschritten wird, was problematisch für den Einzugvorgang der Presse ist. Dieser Effekt gilt für Schneckenpressen unabhängig von den Eigenschaften des zu pressenden Materials und wurde bereits von *Ward* beschrieben. Mit einer Vergrößerung der Drainagefläche vergrößert sich auch die Fläche, in der die Biertreber gerieben und zerkleinert werden. Es kommt dabei zu einer vermehrten Zermahlung der Biertreber. Der fein gemahlene Feststoff wird dann vermehrt durch die Seiherstäbe hindurch gedrückt. Dies führt zu einem höheren Feststoffanteil in der Flüssigphase. An der Außenseite der Seiherstäbe kann dies dann in dem Bereich der Presszylinder in Form eines zähflüssigen Materials, das durch die Schlitze

zwischen den Seiherstäben austritt und diese teilweise auch verstopft, beobachtet werden. Aufgrund der Problematik, dass Pressflüssigkeit zwischen den Seihern entlang des Druckgefälles zurück fließen kann, sind die Abstände zwischen den Seiherstäben zu Beginn der Presskammer größer zu wählen. Steigt der Druck im hinteren Teil der Presse, sind die Spalten weiter zu verengen, um zu verhindern, dass Feststoff durch die Spalten zwischen den Seiherstäben austritt. Die Größe der Seiherstäbe steht demnach in einem funktionalen Zusammenhang mit der Kraftreaktion des Komprimats sowie mit dem Fluiddruck in der Seiherkammer. Dieser Effekt zeigt sich besonders im Vergleich der Versuche mit den Konfigurationen 2 und 6. Bei Konfiguration 6 der Schneckenpresse ist ein zusätzlicher Drosselring in Position 6 auf der Schnecke montiert, wodurch die Länge der Seiher im Vergleich zum ersten Drosselring deutlich verkürzt ist. Entlang der Schnecke werden die Birtreber nun zweimal hintereinander gepresst. Der in Summe erreichte TS-Gehalt der gepressten Birtreber liegt aber dennoch niedriger als bei der Verwendung von nur einem Presszylinder (Ward, 1976) (Mohd Azizi, et al., 2015) (Evangelista, et al., 2015). Bislang wurde nicht nur in praktischen Versuchen gezeigt, dass die Qualität der Pressung stark durch die Konfiguration der Schneckenpresse beeinflusst wird. So konnte unter anderem auch *Mohd Azizi* (2015) bei einer Simulation einer Palmölextraktion die positiven Auswirkungen eines zweiten Presszylinders, im Vergleich zu der Verwendung nur eines Presszylinders, auf die spätere Ausbeute der Pressung aufzeigen.

Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Laborprojekt

Die Ergebnisse bezüglich des maximal erreichbaren TS-Gehaltes der gepressten Birtreber aus den Vorversuchen im Labormaßstab konnten in diesem Projekt nicht vollständig erreicht werden, was auf die Unterschiede zwischen den jeweils eingesetzten Schneckenpressen zurück zu führen ist. Die im Laborprojekt eingesetzten Schneckenpressen hatten im Verhältnis zum Durchmesser einen deutlich längeren Seiher. Durch den Einsatz von zwei in Reihe geschalteten Pressen wurde dieser Effekt zusätzlich verstärkt. Die daraus resultierende längere Verweilzeit der Birtreber in den Presskammern ermöglichte den höheren TS-Gehalt der gepressten Birtreber.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Qualität der Pressung ist die Zusammensetzung der Flüssigphase der gepressten Birtreber. Da für eine spätere Verbrennung der gepressten Birtreber die in den Birtrebern enthaltenen Fette und Proteine ein limitierender Faktor sind, sollte möglichst viel von diesem Fett und Protein zusammen mit der Flüssigphase von den Birtrebern abgetrennt werden. Wie die Versuche zeigten, haben weder die Geschwindigkeit der Kompression noch die Geometrie der Presskammer einen Einfluss auf die Abtrennung der

Fette und Proteine. Der in den gepressten Birtrebern verbleibende Anteil verhielt sich stets proportional zum Wassergehalt und damit zur allgemeinen Pressleistung der Schneckenpresse (Nascimento, et al., 2012).

Vergleichbar damit, fokussiert sich *Nascimento* (2012) auch auf die Trennung von Fett und Protein einerseits und Kohlenhydraten andererseits, also nicht nur auf eine reine Fest-Flüssig-Trennung. Durch eine erhöhte Beimischung von dem Presskuchen aus der Gewinnung von Sesamöl wurde dabei sowohl der Gehalt an Protein als auch der Gehalt an Fett in den festen Pressrückständen erhöht, der Gehalt an Kohlenhydraten wurde hingegen reduziert. Bei Beimischungen von 0 Mass.-%, 10 Mass.-% und 20 Mass.-% variierte der Proteingehalt zwischen 10,7 Mass.-% und 164 Mass.-%, sowie der Fettgehalt zwischen 0,4 Mass.-% und 3,7 Mass.-%. Für die Pressung von Birtrebern könnten demnach ebenfalls Beimischungen anderer „Abfallstoffe“ in Frage kommen, um die Qualität der Pressung positiv zu beeinflussen.

In den Vorversuchen im Labormaßstab zu diesem Projekt wurde unter anderem Stroh untersucht. Da es allerdings auch schon ohne unterschiedliche Beimischungen sehr viel Variablen gibt, die die Qualität der Pressung beeinflussen, wurde in diesem Projekt lediglich die Pressung reiner Birtreber untersucht. Das Pressen von Birtrebern stellt neue Anforderungen an das Verfahren, da sie im Vergleich zu bekanntem Pressgut, wie z.B. Rapsölsaart, einen sehr hohen Wassergehalt haben. Ein wichtiges Ergebnis der Laborversuche war die Erkenntnis, dass die Birtreber unbedingt vorentwässert werden müssen, bevor sie in die eigentliche Schneckenpresse eingeleitet werden, da ansonsten die Pressung nicht adäquat funktioniert. Werden die Birtreber nicht vorentwässert, sondern direkt mit einem hohen Pressdruck in einem Bereich der Schneckenpresse mit einem zu geringen Abstand zwischen den Seiherstäben beaufschlagt, kann die Flüssigphase aufgrund des Druckgefälles nicht gut ablaufen. Aus dieser Tatsache ergeben sich dann die höheren TS-Gehalte der gepressten Birtreber bei Versuchen mit einer Vorpressung.

Singh konnte ebenfalls zeigen, dass die Vorbehandlung des Pressgutes einen positiven Einfluss auf die Abtrennung einzelner Bestandteile, wie in seinem Fall die Delignifizierung, haben kann (Singh, et al., 2000).

Im Vergleich zu Birtrebern muss beim Pressen von Rapsölsaart im ersten Schritt das Saatkorn aufgebrochen werden. Erst dann kann eine Fest-Flüssig-Trennung stattfinden. Im Gegenzug dazu muss beim Pressen von Birtrebern zunächst das freie Wasser entfernt werden. Darunter wird der Teil des Wassers verstanden, der nahezu von selbst abläuft bzw. schon bei geringem Druck abgetrennt wird. Erst wenn dieses freie Wasser abgetrennt ist, können die Birtreber mit einem erhöhten Druck beaufschlagt werden. Dieser ist dann nötig, um auch das Wasser,

welches in den cellulosen Strukturen der Biertreber gebunden ist, abzutrennen. Werden die Biertreber gleich zu Beginn des Pressvorgangs mit zu viel Druck beaufschlagt, entsteht in der Presskammer ein Gegendruck, da Wasser nicht komprimiert werden kann. In Folge kommt es zu einem Rückfluss des Wassers zwischen den Seiherstäben und damit zu einem schlechten Pressergebnis. Beim Pressen von Biertrebern ist das Verhältnis der Flüssigphase zur Feststoffphase im Vergleich zur Rapsölsaart unterschiedlich. Der Anteil der Flüssigphase ist bei Biertrebern deutlich höher. Dies muss bei der Auslegung der Schneckenpresse berücksichtigt werden. Die Höhe des Komprimats in der Presse muss daher entlang der Schnecke stärker abnehmen als bei der Rapsölsaart, um einen kontinuierlichen Volumenstrom in der Presse zu gewährleisten. Ist die Abnahme der Höhe des Komprimats entlang der Schnecke zu groß, wird entlang der gesamten Schnecke kein ausreichender Druck aufgebaut. Im vorderen und auch im mittleren Teil der Schneckenpresse kommt es dann zu keiner Entwässerung mehr. Damit wird nicht die gesamte mögliche Länge der Seiher ausgenutzt und das Ergebnis der Pressung ist nicht optimal. Ist die Abnahme der Höhe des Komprimats entlang der Schnecke zu gering, entsteht bereits im vorderen und mittleren Teil der Presse ein zu großer Druck innerhalb der Presskammer. Das zu pressende Material wird dann fein zermahlen und durch die Seiher-schlitze gedrückt. Die Konzentration an Trubstoffen in der flüssigen Phase steigt damit an. Wie auch beim Pressen von Rapsölsaart sind die besten Ergebnisse demnach bei der Verwendung von nur einem Presszylinder, montiert am Ende der Schnecke, zu erzielen, weil dadurch die gesamte Länge der Seiher genutzt werden kann. Durch einen größeren Abstand zwischen den Seiherstäben am Anfang der Schnecke und einen sich entlang der Schnecke stetig verringernden Abstand zwischen den Seiherstäben kann der negative Effekt eines Rückflusses aus der Presskammer vermieden werden. Bei anderen zu pressenden Materialien ist ebenfalls die Konfiguration der Schneckenpresse von sehr großer Bedeutung und sie beeinflusst maßgeblich die Ergebnisse der Pressung (Kartika, et al., 2006) (Evon, et al., 2007) (Evon, et al., 2013) (Uitterhaegen, et al., 2016).

Die Versuche der vorliegenden Arbeit mit Biertrebern haben gezeigt, dass der ideale Durchmesser des Drosselringes am Ende der Schnecke für diese Versuchsanordnung 320 mm beträgt. Ist die Höhe des Komprimats an dieser Stelle größer, wird nicht der maximal mögliche Gegendruck aufgebaut, wodurch es zu niedrigeren TS-Gehalten in den gepressten Biertrebern kommt. Bei einer geringeren Höhe des Komprimats verstopft die Presskammer und die zu pressenden Biertreber werden fein zerrieben und durch die Schlitze zwischen den Seiherstäben gepresst.

Insbesondere die Studie von *Kartika* zeigte den großen Einfluss der Seiherschlitze auf die Qualität und das Ergebnis der Pressung. Die höchste Ölextraktionsausbeute (85 %) mit einem sehr guten Presskuchen (Restölgehalt von weniger als 13 %) wurde bei Betriebsbedingungen von 120°C, 75 Umdrehungen pro Minute sowie einem Massenstrom von 19 kg/h erreicht (Kartika, et al., 2006).

Auch bei den Untersuchungen von *Evon* wurde gezeigt, dass die Konfiguration der Schneckenpresse von zentraler Bedeutung ist, um die Ausbeute zu erhöhen. Bei Versuchen mit Sonnenblumenkernen und Wasser wurde nachgewiesen, dass das Verhältnis der Fest-Flüssig-Trennung abhängig von dem jeweiligen Schneckenprofil, der Schneckendrehzahl und dem Massenstrom stark variiert. Bei diesen Versuchen zeigte sich allerdings auch, dass bei einem maximalen Eintrag von Feststoff in die Pressung der TS-Gehalt des Presskuchens nicht verbessert werden konnte. Eine wässrige Extraktion erwies sich in der Schneckenpresse als effizienter. Die beste Ausbeute, die bei diesen Versuchen erreicht werden konnte, betrug etwa 55 %, der Restölgehalt des Presskuchens betrug etwa 30 % (Evon, et al., 2007).

In einer weiteren Arbeit von *Evon* wurde die Machbarkeit einer mechanischen Pressung von Öl aus *Jatropha*-Samen mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders untersucht. Auch bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Konfiguration der Schneckenpresse sowie die Drehzahl der Schnecke einen maßgeblichen Einfluss auf die Ölausbeute haben. In dieser Studie zeigten sich als maßgebliche Faktoren für die Effizienz der Ölfraktionierung die Konfiguration der Schneckenpresse sowie die Länge der Presszone. Die beste Ausbeute, die bei diesen Versuchen erreicht werden konnte, betrug etwa 70 %, der Restölgehalt des Presskuchens betrug etwa 8 %. Dieses Ergebnis wurde bei einer Schneckendrehzahl von 153 Umdrehungen pro Minute, einem Massenstrom von 5,16 kg/h, sowie einer Temperatur von 80°C erreicht (Evon, et al., 2013).

Biologische Verwertung der flüssigen Pressrückstände

Aus den kontinuierlichen Vergärungsversuchen in der Technikumsanlage und der Container-Biogasanlage wurden folgende Erkenntnisse abgeleitet:

Bei den Versuchen zur anaeroben Fermentation der flüssigen Pressrückstände wurde bei den Technikumsversuchen weder bei einer Verweilzeit von 40 Tagen noch bei einer Verweilzeit von 20 Tagen eine Hemmung des Abbaus festgestellt. Der pH-Wert lag zwischen 7,2 und 7,5. Die maximale CSB-Raumbelastung lag bei 3,6 kg_{CSB} pro m³ und Tag, bezogen auf oTS ergab sich eine maximale Raumbelastung von 2,4 kg_{oTS} pro m³ und Tag. Der erzielte CSB- und oTS-Abbau lag bei fast 90 % bzw. 94 % (40 Tage), bei 20 Tagen Verweilzeit reduzierte sich die

Abbauleistung auf 73 % (CSB) bzw. 65 % (oTS). Der Biogasertrag, bezogen auf die zugeführte oTS-Fracht, lag mit 693 NI pro kg_{oTS} bei 40 Tagen Verweilzeit vergleichbar hoch wie im Batch-Versuch. Bei dem Versuch mit 20 Tagen Verweilzeit lag der Biogasertrag bei 470 NI pro kg_{oTS}. Die Biogasqualität war in beiden Versuchen annähernd gleich, bei CH₄-Gehalten von zirka 62–65 Vol.-% und CO₂-Gehalten von zirka 35–38 Vol.-%. Der H₂S-Anteil bewegte sich zwischen 200 ppm und 600 ppm.

In den Versuchen mit der Container-Biogasanlage zeigte sich ein differenzierteres Bild. Bei einer Verweilzeit von 20 Tagen kam es zu einer starken Versäuerung und damit zu einer Hemmung des anaeroben Abbaus. Der CSB- und oTS-Abbau war zirka 12 % bzw. 23 %. Dadurch ergab sich ein niedriger spezifischer Biogasertrag von 169 NI pro kg_{oTS}, die Biogasqualität war mit zirka 30 Vol.-% CH₄ und 70 Vol.-% CO₂ relativ schlecht. Bei 33 Tagen Verweilzeit wurde die zugeführte Organik zu fast 100 % abgebaut. Es kam zu keiner Anreicherung organischer Säuren, der pH-Wert lag bei zirka 7,7. Eine Stickstoff-Hemmung wurde nicht beobachtet, obwohl der Ammoniak-Anteil bei zirka 172 mg/l lag. Die Adaptionszeit der Bakterien war demnach ausreichend, um sich an die erhöhten Stickstoff-Frachten zu gewöhnen. Die maximale oTS-Raumbelastung lag bei zirka 2,1 kg_{oTS} pro m³ und Tag bzw. 2,7 kg_{CSB} pro m³ und Tag, bezogen auf die CSB-Raumbelastung. Der spezifische Biogasertrag von 717 NI pro kg_{oTS} war fast identisch zum Batch-Versuch, der CH₄- und CO₂-Gehalt betrug 60 Vol.-% bzw. 40 Vol.-% bei einem H₂S-Anteil von zirka 1100 ppm.

Für den anaeroben Abbau der flüssigen Pressrückstände wurde analog zur thermischen Verwertung fester Pressrückstände eine Energiebilanz aufgestellt. Das Biogas wird in einem BHKW zur Strom- und Wärmegewinnung genutzt. Tabelle 5-1 zeigt die Energiebilanz für die biologische Verwertung der flüssigen Pressrückstände.

Tabelle 5-1 Energiebilanz der biologischen Verwertung des Presswassers

Parameter	Einheit	Wert
Biertrebermenge - Gesamt	[kg/a]	4.000.000
Anteil Presswasser nach Entwässerung	[Mass.-%]	57
Masse Presswasser	[kg/a]	2.264.151
oTS-Gehalt	[%]	6,2
Spezifischer Biogasertrag Presswasser	[NI/kg _{oTS}]	700
Biogasertrag	[Nm ³ /a]	90.403
Methangehalt	[Vol.-%]	65
H _u Methan	[kWh/m ³]	9,97
Wärmenutzungsgrad	[%]	50
Eigenstrombedarf BGA	[%]	10
Stromerzeugung	[kWh/a]	<u>158.075</u>
Wärmeerzeugung	[kWh/a]	<u>168.906</u>

Für die biologische Verwertung sind 2264 Mg_{FM} Presswasser verfügbar. Berücksichtigt man den oTS-Anteil und den spezifischen Biogasertrag von 700 NI/kg_{oTS}, berechnet sich ein Biogasertrag von 90.403 Nm³ pro Jahr. Das Biogas wird in einem BHKW verstromt, unter Berücksichtigung des Eigenstrombedarfs können 158 MWh pro Jahr an Strom produziert werden. Im Wärmenutzungsgrad wurde der Eigenwärmebedarf bereits berücksichtigt, durch KWK-Nutzung können 169 MWh pro Jahr an Wärme produziert werden.

Anhand der Energiebilanz wurde die THG-Einsparung berechnet. Als Referenz wurde der CO₂-Ausstoß des fossilen Referenzsystems (Wärme-Strom-Mix) gemäß Literatur verwendet. Durch die Strom- und Wärmeerzeugung bei der Vergärung des Presswassers kann eine THG-Gutschrift von zirka 94 MgCO₂-Äq bzw. 47 MgCO₂-Äq pro Jahr erzielt werden. Tabelle 5-2 zeigt die gesamte THG-Einsparung für die thermische und biologische Verwertung von Biertrebern.

Tabelle 5-2 Potenzial für die Einsparung von Treibhausgasen durch die biologische Verwertung des bei der Pressung von Biertrebern anfallenden Presswassers

Parameter	Einheit	Wert
Stromerzeugung	[kWh/a]	158.075
Spezifischer CO ₂ -Ausstoß Strom-Mix	[gCO ₂ -Äq/kWh]	596
Wärmeerzeugung	[kWh/a]	168.906
Spezifischer CO ₂ -Ausstoß Wärme-Mix	[gCO ₂ -Äq/kWh]	277
THG-Bilanz (Strom)	[kgCO ₂ -Äq/a]	<u>- 94.212</u>
THG-Bilanz (Wärme)	[kgCO ₂ -Äq/a]	<u>- 46.787</u>

Bei der thermischen Verwertung des Pressrückstandes können 786 CO₂-Äq pro Jahr in Bezug auf das fossile Referenzsystem für Wärme erzielt werden. Bei der biologischen Verwertung des Pressrückstandes können 141 CO₂-Äq pro Jahr in Bezug auf das fossile Referenzsystem für Strom und Wärme erzielt werden. Insgesamt können durch die thermische und biologische Verwertung von Biertrebern zirka 927 MgCO₂-Äq pro Jahr gegenüber der fossilen Referenz eingespart werden. Eine vollständige Energieversorgung mit Biertrebern allein ist aber nicht möglich. Vielmehr soll die Verwertung Anreiz sein, eine regenerative Wärmeversorgung für Brauereien zu realisieren. Mögliche THG-Einsparpotenziale durch den Einsatz von Holzhackschnitzeln wurden nicht betrachtet. Durch die nahezu vollständige Umstellung der Wärmeversorgung der Brauerei auf Biomasse sind weitere THG-Einsparungen realisierbar.

Thermische Verwertung der festen Pressrückstände

Beim Betrieb von Feuerungen für biogene Festbrennstoffe tritt – anders als bei Feuerungen, die mit homogenen und leicht dosierbaren Brennstoffen, wie Heizöl oder Erdgas, betrieben werden – stets eine Vielzahl von Einfluss- und Störgrößen auf, die die Aussagekraft und die Verallgemeinerungsfähigkeit von Emissions- und Leistungsmessungen beeinträchtigen. Dazu zählen neben der Brennstoffzusammensetzung und den Brennstoffeigenschaften auch dynamische, mehr oder weniger stark schwankende Betriebszustände in der Feuerung, durch die sich die Strömungsverhältnisse in den Mess- und Probenahmestrecken kontinuierlich ändern. Messungen an Feuerungen für biogene Festbrennstoffe sind daher stets mit einer relativ hohen Unsicherheit verbunden, mit der die jeweilige Feuerungsart repräsentativ für das gesamte mögliche Einsatzspektrum abgebildet werden kann. Die versuchstechnischen und methodischen Maßnahmen stellen daher notwendigerweise einen Kompromiss zwischen messtechnisch wünschenswertem und wirtschaftlich vertretbarem Aufwand dar. Das gilt nicht nur für die Auswahl der Feuerungsanlage, ihre Betriebszustände und die verwendeten Brennstoffe, sondern auch für die Wiederholbarkeit der Messungen, für Versuchsdurchführung und -aufbau, sowie für die messtechnische Ausstattung (Karl, 2012) (Marutzky, et al., 1999) (Yinxin, et al., 2015) (Tokarskia, et al., 2015).

Zunächst sollen die Ergebnisse aus den Versuchen mit der Mulden- und der Rostfeuerung miteinander verglichen werden, um Aussagen über die thermische Verwertbarkeit des Pressrückstandes als Mischbrennstoff zu treffen. In den Versuchen wurde der Einfluss der Pelletierung auf die Verbrennung untersucht. Im Vergleich zu nicht pelletiertem Pressrückstand zeigte sich ein stabileres Verhalten bei der Monoverbrennung. Dies lag vor allem an der besseren Luftzirkulation im Brennraum, die ein besseres Ausbrandverhalten ermöglichte. Ohne eine weitere Trocknung des Materials, hier durch eine Lufttrocknung, war es allerdings nicht möglich, daraus Pellets zu pressen.

Abbildung 5-1 zeigt die Mittelwerte für CO, NO_x und Gesamtstaub für die Versuche mit der Rostfeuerung.

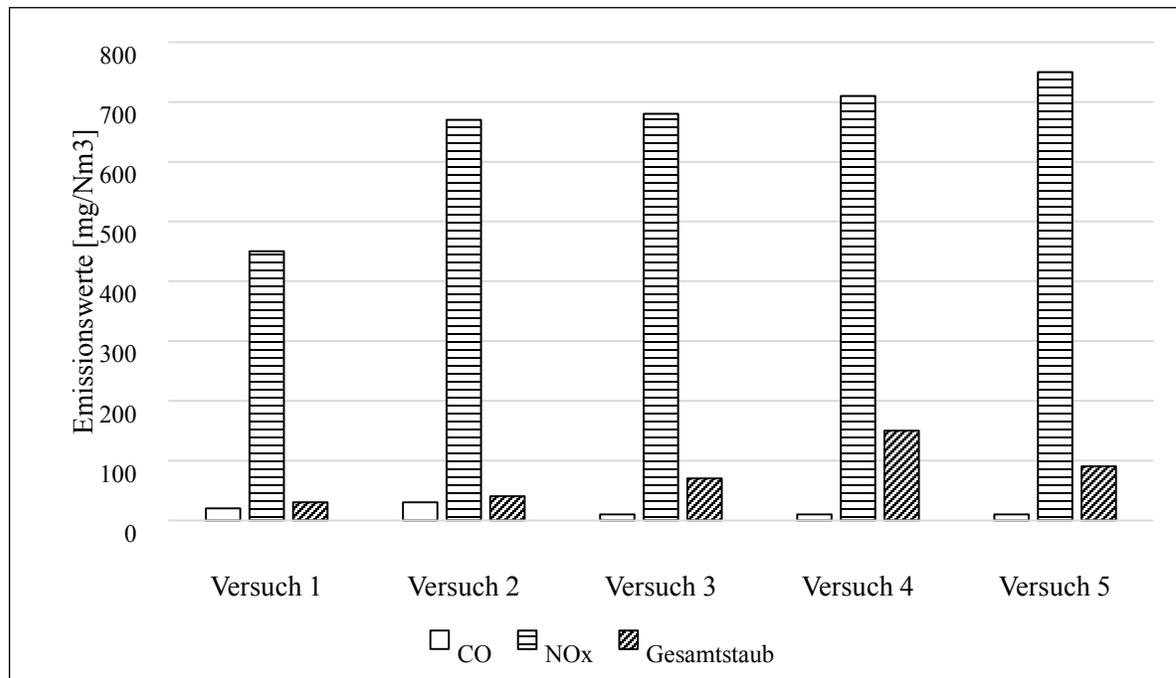


Abbildung 5-1 Verbrennung verschiedener Brennstoffgemische mit der Rostfeuerung (Versuch 1: 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 2: 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 3: 30 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 4: 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 5: 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzel). Gezeigt sind die bei den jeweiligen Verbrennungsversuchen ermittelten Mittelwerte der Emissionskennwerte (CO, NO_x, Gesamtstaub).

Es wurde für alle Versuche ein stabiles Verbrennungsverhalten erreicht, bei den wichtigen Emissionskennwerten zeigte sich aber ein unterschiedliches Bild. Betrachtet man die CO-Messwerte, so wurde in allen Versuchen der Grenzwert der TA-Luft eingehalten. Die drei Versuche mit 30–50 Mass.-% Pressrückstand wiesen dabei sehr geringe CO-Werte auf, was auf einen sehr guten Ausbrand in der Gasphase schließen lässt.

Mit steigendem Massenanteil des Pressrückstandes erhöhten sich die NO_x-Emissionen und der Staubanteil, da der Anteil an Brennstoffstickstoff und Asche in der Brennstoffmischung zunahm. Bis zu 20 Mass.-% Pressrückstand konnten die Grenzwerte für NO_x und Asche eingehalten werden. Positiv war, dass in allen fünf Versuchen keine Verschlackung festgestellt wurde, was die gemessenen Asche-Erweichungstemperaturen bestätigten. Einzig der

Feststoffausbrand war mit Ausnahme von Versuch 5 noch verbesserungsfähig. Eine wichtige Erkenntnis war, dass der TS-Gehalt des Pressrückstandes in der Brennstoffmischung mindestens 60 % betragen sollte.

Die feuerungstechnischen Kenngrößen der verwendeten Biertreber bei den Versuchen mit dem Hackschnitzelkessel (Guntamatic Powerchip 20/30), der Fichtenhackschnitzel sowie der vier untersuchten Mischungen sind in Tabelle 5-3 wiedergegeben. Trockene Biertreber wiesen einen Heizwert auf, der mit holzartigen Brennstoffen vergleichbar ist und sogar leicht darüber liegt. In der Mischung sind die Heizwerte gut vergleichbar mit dem der Fichtenhackschnitzel. Die Biertreber zeigten mit 3,47 % einen etwa vierfach höheren Aschegehalt als Fichtenholz. Durch die Beimischung von Fichtenhackschnitzeln wird der Aschegehalt in der Mischung reduziert. Proportional zum Anteil an Biertreber in der Mischung steigt auch der Aschegehalt des Versuchsbrennstoffs. Ähnlich verhält sich auch der Wassergehalt der Mischung.

Tabelle 5-3 Feuerungstechnische Kenngrößen (Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert) der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff*	Wassergehalt [%]	Aschegehalt [% TM]	Heizwert [kJ/kg TM]	Heizwert [kWh/kg TM]
Biertreber gepresst (BTG)	69	3,47	20.293	5,64
Fichtenhackschnitzel (FiHS)	11	0,98	18.767	5,21
Mischung 1	13	1,23	18.920	5,25
Mischung 2	15,3	1,60	19.149	5,32
Mischung 3	18,4	2,23	19.530	5,42
Mischung 4	24,2	2,85	19.912	5,53

*Gewichtsanteile der Biertreber in den Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %

Vergleicht man die Elementaranalysen aus Tabelle 5-3 von Biertrebern mit reinen Fichtenhackschnitzeln, so ist festzustellen, dass der Gehalt an Kalzium, Magnesium und Chlor bei den Biertrebern deutlich höher ist. Der Gehalt an Kalium und Natrium ist im Vergleich zu Fichtenhackschnitzeln deutlich niedriger. Der Gehalt an Aerosol-bildenden Elementen in den Biertrebern ist um etwa die Hälfte niedriger als bei Fichtenhackschnitzeln.

Gerade der höhere Chlorgehalt könnte dabei zu Problemen führen, da sich während der Verbrennung Chlorwasserstoff (HCl) bildet, wodurch die Anlage auf Dauer beschädigt wird.

Tabelle 5-4 Elementgehalte der gepressten Biertreber im Vergleich zu Fichtenhackschnitzeln, alle Angaben in mg/kg, bezogen auf die Trockenmasse

Parameter	Biertreber gepresst	Fichtenhackschnitzel
Kalzium (Ca)	2920	1220
Kalium (K)	430	810
Magnesium (Mg)	2390	210
Natrium (Na)	17	76
Silizium (Si)	3620	3210
Schwefel (S)	331	12
Chlor (Cl)	11	< 0
Aerosolbildner (Σ Na, K, Cl, S)	450	886

Die Schadstoffemissionen der vier Mischungen werden jeweils im Vergleich zu einer Verwendung von reinen Holz hackschnitzeln dargestellt (Referenzwerte). Bei den Referenzwerten handelt es sich um eine Zusammenstellung von Ergebnissen aus Versuchen mit naturbelassenem Holz, die am selben Versuchskessel (mit vergleichbaren Wassergehalten wie für die Biertreber-Hackschnitzel-Mischungen) in früheren Messkampagnen zustande gekommen waren (TUM, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie, 2012). Die Emissionen an flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (Ges.-C) sind wie die CO-Emissionen ein Maß für die Qualität der Verbrennung. Die hier gemessenen Ges.-C-Emissionen zwischen 2 mg/Nm³ und 4 mg/Nm³ liegen nur knapp über der Nachweisgrenze für diesen Parameter (2 mg/Nm³) und bestätigen die schon bei den CO-Emissionen erkennbare hohe Qualität der Verbrennung. Beim Einsatz der Mischung 3 (1 Teil BTG zu 1 Teil FiHS) wurden mit 54 mg/Nm³ etwa doppelt so hohe CO-Konzentrationen gemessen wie bei der Mischung 4 mit 26 mg/Nm³, was auf eine Entmischung der feinen gepressten Biertreber im Austragsbehälter und in der Stokerschnecke zurück zu führen ist. Mit reinen

Holzhackschnitzeln werden in der Regel bei dem verwendeten Versuchskessel keine niedrigeren CO-Messwerte erzielt.

Mit Ausnahme der Mischung 3 (mit 50 % Biertreber) scheint die Staubemission weitgehend unbeeinflusst zu sein von den Mischungsverhältnissen. Mit reinen Holzhackschnitzeln werden in der Regel an dem verwendeten Versuchskessel keine niedrigeren Staubmesswerte erzielt.

Weiterhin wurden die Emissionen an Stickoxiden (NO_x) gemessen. Sie werden wesentlich vom Stickstoffgehalt im Brennstoff bestimmt, sodass mit einem höheren Anteil an gepressten Biertrebern und steigenden Stickstoffgehalten im Brennstoff auch höhere NO_x -Emissionen zu erwarten waren. Der Stickstoff, als Ausgangsstoff für die NO_x -Emissionen, ist in den Biertrebern in Form von Protein enthalten. Aufgrund der verhältnismäßig niedrigen Verbrennungstemperaturen kommt es bei der Verbrennung nicht zu einer thermischen, sondern lediglich zu einer prompten Bildung des NO_x .

Beim Einsatz der vier Versuchsbrennstoffe wurden NO_x -Emissionen zwischen 350 mg/Nm^3 und 805 mg/Nm^3 gemessen. Dabei wurde nur beim Einsatz der Mischung 1 für alle Einzelmessungen der NO_x -Gehalt von 400 mg/Nm^3 weit unterschritten. Mit reinen Holzhackschnitzeln werden an dem verwendeten Versuchskessel jedoch stets deutlich niedrigere NO_x -Messwerte erzielt. Für eine Verwendung der gepressten Biertreber als Brennstoff ist eine effektive Pressung von entscheidender Bedeutung, da nur dadurch gewährleistet ist, dass genügend Protein aus den Biertrebern in die flüssigen Pressrückstände überführt wird und der Gehalt an Stickstoff in dem Brennstoff damit geringer ist. Wie die Versuche gezeigt haben, verläuft der Austrag des Stickstoffs, bzw. des Proteins, während der Pressung linear mit der Reduzierung des Wassergehaltes. Je trockener die gepressten Biertreber sind, umso größer kann auch ihr Anteil in einem Mischbrennstoff werden, ohne dass kritische NO_x -Werte in den Abgasen erreicht werden.

Das in den Biertrebern teilweise enthaltene Chlor stammt aus den Böden, auf denen die Gerste und der Weizen, die Ausgangsmaterialien der Biertreber, gewachsen sind. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen in den Biertrebern und damit in den Brennstoffmischungen hat das Chlor allerdings keine Auswirkung auf die Verbrennung. Der in den Biertrebern enthaltene Schwefel oxidiert während der Verbrennung größtenteils zu SO_2 . Dieses wird dann mit Kalium- und Magnesiumsulfat gebunden und hat ebenfalls keine weitere Auswirkung mehr.

Aufgrund des hohen Heizwertes der Brennstoffmischungen 1 bis 3 konnte die Anlage mit einer Leistung von zirka 34 kW betrieben werden, diese Leistung liegt um zirka 13% über der Nennleistung von 30 kW .

Mit der Mischung 4 konnte die Anlage, bei gleicher Kesseleinstellung, nur mit 30 kW betrieben werden. Diese etwas niedrigere Leistung ist primär auf den höheren Wassergehalt des Brennstoffs zurück zu führen.

Ein entscheidender Faktor für eine gleichmäßig hohe Qualität der Verbrennung ist die Homogenität des Brennstoffs und die gleichmäßige Verteilung der Feuchtigkeit in der Mischung. Ungleichmäßige Körnung kann zu hohen Schwankungen der Emissionen führen. Die Kaliumgehalte in den Biertrebern waren um die Hälfte niedriger als in den Fichtenhackschnitzeln, daher kann auch eine relativ hohe Asche-Erweichungstemperatur erwartet werden (sie wurde hier aber nicht bestimmt). In der Folge trat im Brennraum keine Verschlackung der Asche auf. Der geringe Kaliumgehalt kann auch als Ursache dafür angesehen werden, dass mit den Biertrebern als Brennstoff keine auffällig höheren Staubemissionen zu erwarten sind. Der insgesamt aber erhöhte Aschegehalt der Biertreber führt demnach zu einem erhöhten Ascheanfall in der Feuerungsanlage. Deshalb muss diese häufiger gereinigt werden und dadurch steigen die Entsorgungskosten (Marutzky, 1997) (Marutzky, et al., 1999) (Buchmayr, et al., 2015) (Vicente, et al., 2016).

Bei anderen Arbeiten zur Verbrennung von Biertrebern, zum Beispiel in Kombination mit Klärschlamm (Yinxin, et al., 2015), haben die Ergebnisse gezeigt, dass bei konstanter Temperatur während der Verbrennung, bei einem geringeren Anteil an Klärschlamm, sowohl der pH-Wert als auch der Aschegehalt sinken. Bei der Verbrennung von Holzpellets in einem Kleinkessel (Buchmayr, et al., 2015) wurden Feinstaubemissionen quantifiziert, um die Wirkung unterschiedlicher Primärluftverhältnisse und unterschiedliche Wassergehalte von Kraftstoffen auf die Partikelbildung zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl das Primärluftverhältnis als auch der Wassergehalt einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung von Verbrennungsprodukten sowie auf die Feinstaubemissionen aufweisen. Die kleinste Menge an Partikelemissionen wurde dabei bei niedrigen Primärluftverhältnissen sowie einem niedrigen Wassergehalt gemessen.

In einer Untersuchung von *Vicente* wurde eine umfassende Charakterisierung der Partikelemissionen bei der Verbrennung von Biomasse (in diesem Fall Holzhackschnitzel aus Kiefer und Eukalyptus) in einer Wirbelschichtfeuerung durchgeführt. Wie auch in der vorliegenden Arbeit zeigten die Ergebnisse, dass die Verbrennungsbedingungen sowie die Art des Brennstoffs einen signifikanten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Emissionen haben. Bei den Versuchen mit Hackschnitzeln aus Eukalyptus wurde beobachtet, dass der Verbrennungsprozess durch Vorverarbeitungsschritte, wie das Auswaschen der Biomasse, etwas verbessert werden kann. Bei den Versuchen mit Hackschnitzeln aus Kiefer

wurde der höchste CO-Emissionsfaktor bei der Verbrennung mit niedriger Stöchiometrie beobachtet (Vicente, et al., 2016).

Wie die Versuche der vorliegenden Arbeit gezeigt haben, würde eine Verbrennung der reinen gepressten Biertreber, ohne Beimischung eines anderen Brennstoffs, aufgrund der auch nach der Pressung in den Biertrebern enthaltenen Proteine einen NO_x-Gehalt in den Emissionen verursachen, der über den Grenzwerten der TA-Luft liegt. Eine Verbrennung von reinen Biertrebern wäre daher vermutlich nur in Kombination mit einer Abgasreinigung genehmigungsfähig. Wie die Versuche aber auch gezeigt haben, lassen sich die entstehenden NO_x-Konzentrationen in den Abgasen durch eine Beimischung eines anderen Brennstoffs reduzieren. In der Kombination als Mischbrennstoff lassen sich auch mit den Biertrebern die Grenzwerte der TA-Luft einhalten. Entscheidend ist dabei der Anteil der Biertreber an dem gesamten Mischbrennstoff. In der Kombination mit Fichtenholz, wie in den Verbrennungsversuchen nachgewiesen, ist ein Anteil von 10 Gew.-% Biertrebern an dem Mischbrennstoff ohne Weiteres möglich, um die Grenzwerte der TA-Luft einzuhalten. Könnte die Effizienz der Pressung weiter gesteigert werden, würde der Gehalt an Protein in den gepressten Biertrebern weiter sinken, wodurch auch größere Beimischungsmengen der Biertreber möglich werden.

THG-Bilanzierung

Bei der Verwertung biogener Reststoffe, wie Biertreber, sind Kohlendioxid, Methan und Lachgas relevante Treibhausgase. Die Klimarelevanz der Treibhausgase ist in Tabelle 5-5 als Global Warming Potenzial (GWP) relativ zu CO₂ dargestellt (Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), 2013).

Tabelle 5-5 Treibhausgaspotenzial (Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), 2013)

THG	GWP [CO₂,äq]
Kohlendioxid (CO ₂)	1
Methan (CH ₄)	23
Lachgas (N ₂ O)	296

Das THG-Einsparpotenzial bei der energetischen Nutzung der Biertreber wurde abgeschätzt. Das Presswasser wird zu Biogas vergoren und der Pressrückstand thermisch verwertet. Zur Bilanzierung wurde exemplarisch eine Brauerei mit 200.000 hl Bierausstoß pro Jahr angesetzt.

Pro Hektoliter Bier fallen zirka 20 kg_{FM} Biertreber an, hieraus berechnet sich eine theoretisch verfügbare Gesamtmenge von 4000 Mg_{FM} pro Jahr.

Zur Berechnung wurden die Ergebnisse derjenigen Schneckenpressenkonfiguration angesetzt, mit der die beste Entwässerungsleistung erzielt wurde. Der Massenstrom der unbehandelten Biertreber teilte sich davon abhängig zu 43 % und 57 % in Pressrückstand und Presswasser auf. Im Folgenden wird die Bilanzierung für die thermische Verwertung des Pressrückstandes und die biologische Verwertung des Presswassers dargestellt.

Um das THG-Einsparpotenzial abzuschätzen, wurde eine Energiebilanz aufgestellt. Tabelle 5-6 zeigt die Energiebilanz für die thermische Verwertung des Pressrückstandes.

Tabelle 5-6 Energiebilanz bei der thermischen Verwertung der bei der Pressung von Biertrebern anfallenden festen Rückstände

Parameter	Einheit	Werte
Biertrebermenge - Gesamt	[kg/a]	4.000.000
Anteil Pressrückstand nach Entwässerung	[Mass.-%]	43
Masse Pressrückstand	[kg/a]	1.735.849
H _i Pressrückstand	[kWh/kg]	1,9
Feuerungswärmeleistung (FWL)	[kWh/a]	3.270.517
Wirkungsgrad	[%]	89
Nennwärmeleistung (NWL)	[kWh/a]	2.910.760
Spezifischer Energiebedarf Entwässerung	[kWh/Mg]	8,5
Energiebedarf Entwässerung	[kWh/a]	34.000
Energiebilanz	[kWh/a]	<u>2.876.760</u>

Jährlich stehen zirka 1736 Mg_{FM} Pressrückstand zur thermischen Verwertung zur Verfügung. Mit einem Heizwert von zirka 1,9 kWh/kg_{FM} berechnet sich eine FWL von 3270 MWh pro Jahr, unter Berücksichtigung des Heizkessel-Wirkungsgrades ergibt sich eine NWL von 2910 MWh pro Jahr. Zur mechanischen Entwässerung werden 34 MWh pro Jahr benötigt, in der Summe sind 2876 MWh pro Jahr thermische Leistung verfügbar. Anhand der

Energiebilanz wurde das THG-Einsparpotenzial für die Wärmebereitstellung berechnet, für die mechanische Entwässerung wurde die THG-Emission berechnet.

Im Unterschied zu anderen biogenen Einsatzstoffen handelt es sich bei den Biertrebern um einen biogenen Abfall-/Reststoff, der im Brauprozess anfällt. THG-Emissionen, die beim Anbau, der Ernte oder der Aufbereitung von nachwachsenden Rohstoffen entstehen, entfallen und wurden in der THG-Bilanzierung nicht angesetzt. Tabelle 5-7 zeigt die THG-Einsparung für die thermische Verwertung des Pressrückstandes.

Tabelle 5-7 Potenzial für die Einsparung von Treibhausgasen durch die thermische Verwertung der bei der Pressung von Biertrebern anfallenden festen Rückstände

Parameter	Einheit	Wert
Nennwärmeleistung	[kWh/a]	2.910.760
Spezifischer CO ₂ -Ausstoß Wärme-Mix	[gCO ₂ -Äq/kWh]	277
THG-Gutschrift Wärme	[kgCO ₂ -Äq/a]	- 806.280
Energiebedarf Entwässerung	[kWh/a]	34.000
Spezifischer CO ₂ -Ausstoß Strom-Mix	[gCO ₂ -Äq/kWh]	596
THG-Emission Entwässerung	[kgCO ₂ -Äq/a]	20.264
THG-Bilanz	[kgCO ₂ -Äq/a]	<u>- 786.016</u>

Durch die Wärmebereitstellung ergibt sich eine jährliche THG-Gutschrift von zirka 806 MgCO₂-Äq, berücksichtigt man die THG-Emissionen bei der Entwässerung von 20 MgCO₂-Äq pro Jahr, ergibt sich in Summe eine THG-Einsparung von 786 MgCO₂-Äq pro Jahr. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Biertreber dann nicht mehr als Futtermittel zur Verfügung stehen. Da die Abgabe von Biertrebern als Futtermittel von Brauerei zu Brauerei aber sehr unterschiedlich bewertet wird, wurde dieser Aspekt in der THG-Bilanzierung nicht berücksichtigt.

5.2 Hydrothermale Lösungen der Biertreber

Im Rahmen von Laborversuchen wurde untersucht, inwieweit mit Hilfe einer chemisch-thermischen Behandlung der Biertreber deren lignocellulösen Strukturen gelöst bzw. aufgeschlossen werden können, wodurch eine Abtrennung der frei gelegten cellulösen Fragmente der Fasern möglich wurde. Dieses feste Fasermaterial wurde hinsichtlich seiner Eignung als Ersatzstoff in der Papier- und Faserindustrie beurteilt. Dazu wurden Prüfblätter, die aus Mischungen von Altpapier und diesem Material bestanden, angefertigt und untersucht. Die verbleibenden flüssigen Rückstände wurden in Fermentationsversuchen hinsichtlich ihrer Eignung zur biologischen Verwertung untersucht. Die Behandlung der Biertreber erfolgte dabei sowohl mit basischen als auch mit sauren Aufschlussflüssigkeiten. Bei den Versuchen wurde die chemisch-thermische Behandlung der Biertreber sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei einem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Ausgleichsdruck untersucht.

Zunächst wurde ein chemisch-thermischer Aufschluss auf Basis von Natronlauge untersucht. Versuchsreihen im Labormaßstab mit verschiedenen Lauge-Konzentrationen, Aufschlusszeiten und Temperaturbereichen sollten Klarheit über die optimalen Aufschlussparameter geben.

So müssen z.B. Fichtenhackschnitzel, um eine ausreichende Delignifizierung mit Kappa-Zahlen zwischen 17 und 27 zu erreichen, bei einer Temperatur von 185°C mit einer Kochdauer von vier Stunden behandelt werden (Kretschmer, 1997) (Muladi, 1992) (Anugwom, et al., 2016) (Singh, et al., 2014). Die deutlich niedrigeren Gehalte an Lignin von 4–10 % [TS] lassen bereits darauf schließen, dass bei Biertrebern eine weniger intensive Behandlung zum Freilegen der Fasern ausreichend ist.

Anugwom et al. (2016) hatten in ihrer Studie ebenfalls das Ziel, ein nachhaltiges, umweltfreundliches und kosteneffizientes Verfahren für eine effiziente Auftrennung lignocellulöser Fraktionen zu untersuchen. Dabei wurden verschiedene Möglichkeiten einer Hochtemperaturbehandlung untersucht. Die am vielversprechendsten Ergebnisse wurden dabei ebenfalls bei einer Behandlungszeit von vier Stunden erzielt. Allerdings führte keiner der Versuche zu einer vollständigen Freilegung der hemicellulösen Strukturen, was darauf zurück zu führen ist, dass das Lösungsmittelsystem primär selektiv gegenüber Lignin wirkt (*Anugwom*, et al., 2016).

Die Versuche von *Singh* (2014) konzentrierten sich auf die Delignifizierung von lignocellulöser Biomasse mit dem Ziel, das Produktionspotenzial von Bioethanol zu erhöhen. Sie zeigten, wie auch in der vorliegenden Arbeit, dass Vorbehandlungsverfahren erhebliche

Auswirkungen auf die Lösung lignocelluloser Strukturen der Biomasse haben. Ein optimales Verfahren ergibt sich demnach immer auch erst nach einem Abwägen zwischen den Betriebs- und Kapitalkosten für die entsprechenden Verfahrensschritte, sowie den Kosten für die Biomasse selbst. Bei einer Behandlung der Biertreber in einem Kleinautoklaven mit einer Kochzeit von 120 Minuten bei 170°C, sowie einer verwendeten Kochlauge von jeweils 30 % Sulfidität ergab sich bei einem Einsatz von 15 % Alkali eine Ausbeute von 29 %. Bei einer Erhöhung der Alkali-Menge auf 20 %, bei gleicher Temperatur und Kochdauer, sank die Ausbeute deutlich auf 20 %. Bei einer weiteren Steigerung des Alkali-Einsatzes auf 30 % konnte keine Ausbeute mehr bestimmt werden, da das Material insgesamt zu sehr gelöst war. Der Proteingehalt der Biertreber konnte in allen Proben auf zirka 1 % gesenkt werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass die lignocellulosen Strukturen der Biertreber, trotz der in den Biertrebern enthaltenen Fette und Proteine, die einen Aufschluss behindern, leichter zu lösen sind als bei bereits bekannten Materialien, wie z.B. Stroh (Singh, et al., 2014).

In der Studie von *Vandenbossche* (2016) wurde ebenfalls eine Kombination aus thermischen, chemischen und mechanischen Verfahren zum Lösen lignocelluloser Strukturen aus Biomasse untersucht. Diese Verfahren wurden mit einer enzymatischen Hydrolyse in einem Schneckenextruder kombiniert. Dabei ermöglicht die Vorbehandlung der Biomasse durch thermische, mechanische und chemische Verfahren eine Lösung der Polymere in der Zellwand, wobei sich die Ergebnisse in Abhängigkeit von der verwendeten Biomasse deutlich unterscheiden. Die Hemicellulosen sind durch die Vorbehandlung bereits teilweise solvatisiert und sie werden zu 22 % bis 53 % extrahiert. Die Delignifizierung ist ebenfalls mehr oder weniger stark ausgeprägt. Bei den Bagassen der Agaven können bis zu 62 % des Lignins extrahiert werden, bei den Palmfruchtschalen nur 5 %. Die alkalische Vorbehandlung der Biomasse führt dabei zu einer erhöhten Hydrolysierbarkeit, was auch die Versuche der vorliegenden Arbeit bei der Behandlung von Biertrebern gezeigt haben (Vandenbossche, et al., 2016).

Bei *Pareek* (2013) wurde im Besonderen die Proteinadsorption bei acht lignocellulosen Stoffen (sechs Lignin-Präparationen und zwei Hemicellulosen) bei pH 4,8 sowie bei zwei verschiedenen Temperaturen (4°C und 45°C) untersucht. In den meisten Untersuchungen kam es bei der Temperaturerhöhung von 4°C auf 45°C und einem geringen Gehalt an Carbonsäuregruppen zu einer erhöhten Adsorptionskapazität von Proteinen, wodurch gezeigt wurde, dass hydrophobe Interaktionen eine wichtige Rolle spielen und schon in diesem Temperaturbereich ablaufen (Pareek, et al., 2013).

In weiteren Versuchen der vorliegenden Arbeit wurde daher die Intensität der Behandlung der Biertreber immer weiter reduziert, indem in verschiedenen Versuchsreihen mit niedrigeren Temperaturen, veränderten Alkali-Konzentrationen und Aufschlusszeiten experimentiert wurde. Wie sich zeigte, konnten bei niedrigeren Temperaturen, trotz eines erhöhten Alkali-Einsatzes und auch einer erhöhten Aufschlusszeit, keine zufrieden stellenden Ergebnisse erzielt werden. Bei der Behandlung der Biertreber ist demnach ein Temperaturbereich von 160–170°C erforderlich. Die größte pH-Absenkung während der Versuchsreihen wurde bei einer Laugenkonzentration von 10 %, bezogen auf das aufzuschließende Material, bei Temperaturen zwischen 160°C und 170°C sowie bei einer Aufschlusszeit von 60 Minuten gemessen.

Bei der anschließenden mikroskopischen Auswertung der festen Rückstände konnte festgestellt werden, dass die Fasern durch die alkalische Behandlung gut frei gelegt worden waren. Die chemisch-thermische Behandlung der Biertreber mit Natronlauge führte sowohl zu einem Aufschluss der lignocellulosen Strukturen als auch zu einer Lösung der Protein- und Fettfraktion. Bei einer steigenden Konzentration der Natronlauge kommt es zusätzlich zu Nebenreaktionen. Unter anderem durch die Bildung von Produkten der Maillard-Reaktion wird eine folgende biologische Verwertung der flüssigen Rückstände behindert. Mit steigender Konzentration der Natronlauge wird also der Aufschluss der Biertreber verbessert und auch beschleunigt, es erhöht sich allerdings auch die Menge der organischen Inhaltstoffe in den flüssigen Rückständen. Ein weiteres Problem für eine spätere biologische Verwertung der flüssigen Rückstände war der hohe pH-Wert. Daher wurde in weiteren Versuchen die Behandlung der Biertreber mit sauren Aufschlussflüssigkeiten – in Anlehnung an bekannte Verfahren, bei denen die Aufschlussflüssigkeiten aus Ameisensäure, Essigsäure und Wasser bestehen – untersucht. Aufgrund der Säurestärke und ihrer guten Lösungseigenschaften können diese Säuren einen guten Lignin-Abbau bewirken (Muladi, 1992) (Vanderghem, et al., 2012) (Cybulska, et al., 2016) u.a.

Für den Lignin-Abbau von Biomasse aus Tropengras hat *Vanderghem* (2012) die wichtigsten Parameter untersucht: Entscheidend war dabei die Temperatur, die Delignifizierungsquote sowie die enzymatische Verwertbarkeit. Gemäß der Oberflächenanalyse konnten die optimalen Bedingungen für eine maximale enzymatische Verwertbarkeit von Glucan (75,3 %) festgelegt werden. Diese wurden bei einer Kochzeit von drei Stunden mit einer Temperatur von 107°C und mit einem Verhältnis von Ameisensäure, Essigsäure und Wasser von 40 % / 40 % / 20 % erzielt. Unter diesen Bedingungen betrug die Zellstoffausbeute 56,4 % mit einer Delignifizierung von 79,6 % (Vanderghem, et al., 2012).

Cybulska et al. (2016) untersuchten eine Behandlung von Palmwedeln nach dem Organosolv-Verfahren zur Delignifizierung und Fraktionierung der Lignocellulosen-Biomasse. Deren Ergebnisse zeigten, dass die Behandlung von Palmwedeln mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch bei erhöhter Temperatur (200°C) eine Rückgewinnung von Lignin von bis zu 43 % selbst ohne Katalysator ermöglicht. Dies entspricht einer Produktion von 13 g Lignin pro 100 g trockener Biomasse. Mehr als 90 % des Glucans verblieben dabei in der festen Faserfraktion nach der Behandlung (Cybulska, et al., 2016).

Es ist bekannt, dass organische Säuren als Oxidations-/Lösungsmittel zur Freilegung von Fasern verwendet werden können. Zunächst wurden daher Versuche mit Aufschlussflüssigkeiten auf der Basis von Ameisen- und Essigsäure durchgeführt. Um die Ergebnisse zu verbessern, wurden in weiteren Versuchen der Aufschlussflüssigkeit geringe Mengen an Salzsäure zugegeben. Sowohl in Kombination mit Ameisensäure als auch mit Essigsäure konnten die Ergebnisse dadurch deutlich verbessert werden. Es zeigte sich, dass reine Ameisensäure als Aufschlussreagenz unbrauchbar ist. Bei Aufschlüssen mit Ameisensäure und einer geringen Menge an Salzsäure konnten dagegen Ergebnisse erzielt werden. Auch bei Aufschlüssen mit Essigsäure und einer geringen Menge an Salzsäure konnte ein Aufschluss der Fasern beobachtet werden, jedoch kann Essigsäure auch alleine als Aufschlussreagenz verwendet werden.

Mit Aufschlussflüssigkeiten auf Basis von Ameisen- und/oder Essigsäure in Kombination mit geringen Mengen an Salzsäure können Fasern also aus Biertrebern frei gelegt werden. So führte unter anderem ein Versuch mit 0,044 mol Essigsäure pro g Biertreber trocken und 0,008 mol Salzsäure pro g Biertreber trocken bei einer atmosphärischen Kochung am Rückflusskühler bereits nach 30 Minuten zu einer vollständigen Freilegung der Fasern. Werden die Biertreber länger mit der Aufschlussflüssigkeit behandelt, nimmt die Ausbeute an frei gelegten Fasern ab. Um Fichtenhackschnitzel mit einer Mischung von Salz- und Essigsäure vollständig aufzuschließen, werden im Vergleich dazu eine Aufschlussdauer von fünf Stunden sowie eine Aufschlusstemperatur von 110°C bei entsprechendem Ausgleichsdruck benötigt (Muladi, 1992).

Bereits durch den Einsatz von 0,01 mol Salzsäure pro g Biertreber trocken kann die Struktur der aus den Biertrebern frei gelegten Fasern positiv beeinflusst werden. Die Enden der frei gelegten Fasern sind dadurch zerfranst, was für eine mögliche spätere Weiterverwendung der Fasern von Vorteil sein kann. Durch die zerfranst Enden können die Fasern im Verbund besser zusammen halten. Die Festigkeit eines aus solchen Fasern hergestellten Faserverbundes steigt (Bos, et al., 2006). Wird die Konzentration der Salzsäure allerdings weiter erhöht,

kommt es zu einer Überlösung. Die frei gelegten Fasern sind dann kürzer und die Brüchigkeit steigt. Eine Verringerung der Konzentration der Salzsäure führt zu einer schlechteren Freilegung der Fasern. Die Lösung findet nicht vollständig statt, sodass eine geringere Konzentration an Salzsäure mit einer größeren Menge an Wasserstoffperoxid bei der Bleiche kompensiert werden muss, um die Fasern dennoch frei zu legen. Wird anstelle der Essigsäure Ameisensäure verwendet, werden die Fasern zunächst leichter aufgeschlossen. Die Ameisensäure greift allerdings die Struktur der Cellulosefasern teilweise mehr an als die Essigsäure. Die Ameisensäure oxidiert auch das Lignin, das beim Freilegen der Fasern gelöst wird, stärker als die Essigsäure, was allerdings auf eine spätere Verwertung des Lignins in den flüssigen Rückständen zur biologischen Verwertung keinen nennenswerten Einfluss hat. Wird Essigsäure mit 5–20 % Ameisensäure gemischt, wird das Lösen der lignocellulosen Strukturen beschleunigt. Bei einer niedrigen Konzentration des verbleibenden Lignins haben die festen Rückstände des Aufschlusses einen erhöhten Weißgrad und teilweise auch einen erhöhten Polymerisationsgrad (Cybulska, et al., 2016) (Cybulska, et al., 2015) (Santos, et al., 2016).

Santos (2016) und *Lee* (2011) untersuchten eine Behandlung von Maiskolben mit Oxalsäure und berichteten unter anderem, dass in mit Oxalsäure vorbehandelter Biomasse nur 7,5 % der Hemicellulose verblieben. Bei dieser Untersuchung wurde der Rohstoff für 50 Minuten mit 0,024 g Oxalsäure pro g Substrat bei 180°C behandelt, dabei wurden 43,4 g/l Gesamtzucker erzeugt, wodurch die Machbarkeit dieser Technik aufgezeigt wurde. Durch das Entfernen der Hemicellulose wird die Schutzhülle der Cellulose entfernt, was den Zugang für die hydrolytischen Enzyme erleichtert. *Zhao et al.* (2010) konnten ebenfalls zeigen, dass die Entfernung der Hemicellulose eine Zunahme der Porengröße der Lignocellulose-Matrix bewirkt, was ebenfalls auf den leichteren Zugang für die Enzyme zurück zu führen ist (Santos, et al., 2016) (Lee, et al., 2011).

Ameisen- und Essigsäure können nach der hydrothermalen Behandlung aufgrund ihrer niedrigen Verdampfungstemperaturen verhältnismäßig leicht zurück gewonnen werden. Hinzu kommt, dass die Verdampfungsenergie nur etwa einem Fünftel der des Wassers entspricht. Sie sind für eine hydrothermale Behandlung der Biertreber demnach gut geeignet.

Es hat sich allerdings auch klar gezeigt, dass eine geringe Menge einer starken Säure (hoher pKs-Wert) in der Aufschlussflüssigkeit wichtig ist, um katalytisch zu wirken. Bei der Verwendung von Salzsäure in der Aufschlussflüssigkeit bleibt allerdings sowohl in den festen als auch in den flüssigen Rückständen Chlor zurück, das von Mikroorganismen nicht verwertet

werden kann und einen anaeroben Abbau der Rückstände eines solchen Aufschlusses stark hemmt. Das Chlor bleibt auch in den Rückständen eines solchen anaeroben Abbaus erhalten.

In weiteren Versuchen wurde daher untersucht, inwieweit der Katalysator Salzsäure durch eine organische Säure mit einer ebenfalls hohen Säurestärke ersetzt werden kann, um eine Verwertung der Restflüssigkeiten durch Mikroorganismen zu erleichtern. Entsprechend wurden weitere Versuche mit der säurestärksten organischen Säure, der Oxalsäure, durchgeführt.

Die Oxalsäure zerfällt während des Aufschlusses in niedermolekulare Kohlenstoffverbindungen, welche gut für eine anschließende Fermentation geeignet sind. Zwar waren gute Ergebnisse mit den gewählten Methoden möglich. Der Versuch, die als Katalysator wirkende Salzsäure durch die Oxalsäure zu ersetzen, führte jedoch zu keinen zufrieden stellenden Ergebnissen. Eine Regeneration der Aufschlussflüssigkeit ist aufgrund der geringen Löslichkeit von Oxalsäuredihydrat nicht ohne Weiteres möglich. Die zugehörigen pKa-Werte sind 1,46 und 4,40. Damit wirkt die erste Stufe der Oxalsäure saurer als die Ameisensäure (pKa = 3,75). Sie steht in der Säurestärke nahe bei den schwächeren Mineralsäuren. Die erstaunliche Säurestärke der Oxalsäure, dokumentiert durch den niedrigen ersten pKa-Wert, hat die Ursache im (-I)-Effekt, den die beiden Carboxylgruppen aufeinander ausüben (Mortimer, et al., 2014) (Kundu, et al., 2015) (Kundu, et al., 2015) u.a.

In anderen Bereichen, wie bei Hackschnitzeln aus Pappelholz, hat die Oxalsäure für die Vorbehandlung einer Bioethanolproduktion ebenfalls sehr gute Ergebnisse gezeigt. In diesem Fall wurde die höchste Rückgewinnung von Ethanol (27,21 g/l) bei 150°C und 50 mM Oxalsäure erzielt (Kundu, et al., 2015).

Die verfahrenstechnischen Nachteile der Verwendung von Oxalsäure scheinen die Vorteile einer späteren Verwertung der flüssigen Rückstände für einen anaeroben Abbau nicht zu rechtfertigen. Bei Verwendung von Oxalsäure bestand sowohl der Destillationsrückstand als auch der Aktivkohlerückstand aus geringen Mengen organischer Säure und gelöstem Lignin, sowie anderen Inhaltsstoffen der Biertreber. Solch ein Rückstand lässt sich mit nur geringem Aufwand für einen anaeroben Abbau nutzen, ohne dass eine Beeinträchtigung der Mikrobiologie durch chlor- oder schwefelhaltige Rückstände in Kauf genommen werden muss. Ein Verzicht auf die Oxalsäure, die Suche nach einer anderen organischen Säure und eine entsprechende Optimierung des Ameisen-/Essigsäure-Verhältnisses stellen eine gute Möglichkeit dar, die Wiederverwendbarkeit der für die hydrothermale Behandlung verwendeten Chemikalien zu verbessern. Für den chemisch-thermischen Aufschluss ist ebenfalls eine gewisse Mindestmenge an Wasser erforderlich. Der Wassergehalt liegt dabei

über Nasstreber-Niveau. Eine energieintensive thermische oder mechanische Trocknung ist somit vor einer Weiterverarbeitung der Biertreber nicht nötig. Bei einem zu großen Anteil von Wasser in der Aufschlussflüssigkeit verlangsamten sich die Spaltung der lignocellulosen Strukturen sowie der Abbau des Lignins. Bei einer weiteren Steigerung des Wasseranteils der Aufschlussflüssigkeit kommt es zu keinem Aufschluss der Biertreber mehr. Bei einer Behandlung der Biertreber mit unverdünnten Säuren, war keine Aufspaltung der lignocellulosen Strukturen zu erkennen, vielmehr wurden die Biertreber komplett gelöst. Zusätzlich zu der Spaltung der lignocellulosen Strukturen kommt es beim Lignin auch zu Oxidationen. Mit längeren Reaktionszeiten nimmt auch die Oxidation zu. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist dabei stark abhängig von der Zusammensetzung der Aufschlussflüssigkeit (Lee, et al., 2011) (Aguiar, et al., 2012) u.a.

Für die Rückgewinnung von Ethanol aus landwirtschaftlicher Biomasse hat Lee (2011) auch Oxalsäure zur Vorbehandlung verwendet. Der Gehalt von Hemicellulose der dabei gewonnenen Feststoffe verringerte sich von 27,86 % vor der Vorbehandlung auf nur 6,76 % nach der Vorbehandlung. Der größte Anteil der Cellulose verblieb in der vorbehandelten Biomasse. Die stärkste Ethanolproduktion nach gleichzeitiger Verzuckerung und Fermentation von gewaschener Biomasse betrug 21,1 g/l. Vergleichbare Ergebnisse hat die Arbeit von Aguiar (2012) für die Behandlung von Holz gezeigt. Die Verwendung von Oxalsäure in den Kulturen hat die Lignin-Mineralisierung und -transformationen nicht beeinflusst; aber es hat die Depolymerisationsreaktionen des Restlignins, das in dem behandelten Holz verblieben war, nachweisbar blockiert. Die Daten suggerieren, dass es einen idealen Anteil von Oxalsäure in den Kulturen gibt und zeigen an, dass eine exogene Zugabe nicht notwendigerweise den weiteren Abbau von Lignin bedeutet (Lee, et al., 2011) (Aguiar, et al., 2012).

Des Weiteren wurden der Faseranteil und die Faserlänge in verschiedenen Proben untersucht und verglichen. Dazu wurden die Fasern mit einer Aufschlussflüssigkeit aus Ameisensäure und Oxalsäure frei gelegt und anschließend mit einer Bleiche aus Wasserstoffperoxid und Natronlauge behandelt. Die dabei gewonnenen Mengen an Fasern lagen bei allen Proben im erwarteten Bereich von zirka 17 %, wobei die Proben der Biertreber aus Weizenmalz die geringste Menge an Fasern lieferten (Mayer, 1998). Der Durchschnitt aus allen Proben lag bei einem Faseranteil von 18,9 %. Biertreber aus nass geschrotetem Malz lieferten die kürzesten Fasern. Zwischen den Proben aus einem Maischefilter und denen aus einem Läuterbottich lassen sich keine signifikanten Unterschiede in der Länge der Fasern feststellen. Alle gewonnenen Fasern sind Kurzfasern ($< 0,35$ mm). Die Annahme, dass die Biertreber aus dem

Maischefilter die kürzesten Fasern besitzen, lässt sich nicht bestätigen. Dieses Ergebnis könnte darauf zurück zu führen sein, dass das Malzschrot mit einer Hammermühle zerkleinert wurde. Im Gegensatz zu Walzenmühlen, bei welchen das Malzschrot zwischen zwei Walzen läuft und so zerkleinert wird, wird das Malz in der Hammermühle zertrümmert. Dadurch wirken verhältnismäßig geringe Scherkräfte auf das Malz. Dies könnte dafür sorgen, dass trotz der Zerkleinerung der Spelzen die Fasern in einer längeren Form erhalten bleiben. Vergleicht man die Länge der Fasern mit denen von Stroh, zeigt sich, dass die Fasern aus den Biertrebern mit einem Durchschnitt von 0,2 mm im Mittel dieselbe Länge besitzen wie die Fasern aus Stroh (Bos, et al., 2006) (Karuna, et al., 2016) (Badve, et al., 2014) (Huron, et al., 2016).

Eine weitere Möglichkeit, um die Delignifizierung zu erhöhen, wäre die Nutzung eines hydrodynamischen Kavitationsreaktors, wie bei *Badve* (2014). Es wurde beobachtet, dass die Behandlung von Weizenstroh in einem hydrodynamischen Kavitationsreaktor für eine Dauer von 10–15 Minuten den Index der Zugsteifigkeit der synthetisierten Papierblätter um etwa 50–55 % erhöht, was für die Herstellung von Kartonagen ausreichend ist. *Huron* (2016) betonen, wie notwendig es ist, die physikalisch-chemischen Eigenschaften von vorbehandelten Substraten zu charakterisieren, um ihre enzymatische Hydrolyse zu verbessern (Badve, et al., 2014) (Huron, et al., 2016).

Die flüssigen Rückstände der Aufschlüsse wurden hinsichtlich ihrer Eignung zum anaeroben Abbau untersucht. Dazu wurden die Proben gemäß den Standards des Weihenstephaner Biogasertragstest (WBT[®]) behandelt. Mit den Ergebnissen dieser Tests wurden die unterschiedlichen Aufschlüsse der Biertreber hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Fermentation beurteilt und weiter führend optimiert. Entscheidende Einflussfaktoren waren hierbei der im Gärsubstrat verbleibende Gehalt an Cellulose, Hemicellulosen und Lignin, an Fetten und Proteinen und die Art und Menge der bei dem Aufschluss der Biertreber verwendeten Chemikalien. So kam es durch Chlor in den flüssigen Rückständen zu Schwierigkeiten und gehemmten Fermentationen. Die Chlorrückstände der betroffenen Proben stammten aus der während des Aufschlusses eingesetzten Salzsäure. Die Methangasausbeute aller untersuchten Proben war im Vergleich zu gängigen Biogassubstraten überdurchschnittlich gut, ebenso der Gesamtgasertrag. Die anaerobe Fermentation von Biertrebern ist aufgrund langer Verweilzeiten zum jetzigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass nach einem chemisch-thermischen Aufschluss der lignocellulosen Strukturen und einem Abtrennen der cellulosen Fasern durch Filtration in den flüssigen Rückständen der Biertreber lediglich leicht abbaubare Fraktionen zurück bleiben. Bereits nach zirka 12 Tagen ist daher eine nahezu vollständige Umsetzung möglich.

5.3 Charakterisierung der festen Hydrolyserückstände

Da bei den einzelnen Versuchen zum Aufschluss der Biertreber immer nur geringe Mengen an festen Rückständen gewonnen werden konnten, wurde zur weiter führenden Untersuchung mit einem mehrfach wiederholten Versuch V21.1 eine größere Menge an Material erzeugt. Um weitere Aussagen, unter anderem über die Festigkeit und die Fähigkeit zur Volumenbildung, treffen zu können, wurden Prüfblätter aus Altpapierstoff mit steigenden Anteilen dieser festen Hydrolyserückstände gebildet.

Für eine Beurteilung der festen Hydrolyserückstände ist entscheidend, inwieweit sie weiter verwertet werden können, da sich daran nicht zuletzt ihr Wert bemisst. Allgemein ist für einen Ersatzstoff in der Papier- und Faserindustrie entscheidend, dass die Teilchendimensionen des Ersatzstoffs im Bereich von konventionellen Faser- und Füllstoffen liegen. Des Weiteren ist es wichtig, dass sich das Material mit den vorhandenen Fasern verbinden lässt und es zu keinen negativen Beeinflussungen des Endproduktes kommt. Daher sollen im Folgenden die Festigkeitsparameter der festen Hydrolyserückstände in Kombination mit konventionellen Fasern im Vergleich zu bekannten Faserersatzstoffen betrachtet werden.

Ein wichtiger Aspekt zur Beurteilung der festen Hydrolyserückstände ist der Grad der Delignifizierung, welcher im Wesentlichen von der Art der Aufschlussflüssigkeit und deren Konzentration, von der Behandlungsdauer, der Temperatur und dem Druck während der Behandlung, sowie von der Art der lignocellulosen Struktur und der Partikelgröße beeinflusst wird. Aufgrund der Lösungsvorgänge des in den Biertrebern enthaltenen Proteins und Fettes kommt es während der Behandlung zu Verlusten bei der Aufschlussflüssigkeit. Das Lignin wird bei allen Versuchen teilweise abgebaut. Bei einer längeren Behandlungsdauer kommt es allerdings zusätzlich zum Aufschluss der lignocellulosen Strukturen zu einem Abbau eben dieses Materials. Bei der Bleiche mit Wasserstoffperoxid entstehen Hydroxylradikale. Diese verursachen zusätzlich einen Abbau der Cellulose und der Hemicellulosen. Auch wenn es Möglichkeiten gibt, dies zu vermeiden, kann ein solcher Abbau nie vollständig verhindert werden. Bei den hier durchgeführten Bleichen ist es daher zu solchen Abbaureaktionen gekommen.

Für Kartonagen und Pappe ist die Biegefestigkeit ein entscheidender Faktor. Diese wird über das Elastizitätsmodul und das spezifische Volumen definiert. Mit einem spezifisch aufgearbeiteten Faserersatzstoff konnte gezeigt werden, dass Verluste bei dem Elastizitätsmodul und der Zugfestigkeit durch eine Volumensteigerung kompensiert werden können, womit die Biegefestigkeit des Endproduktes sogar gesteigert werden kann. Dazu

wurden dreilagige Kartonagen im Labormaßstab hergestellt, wobei in der Mittelschicht die Ersatzstoffe mit verschiedenen Mengenanteilen eingebracht wurden. Die Decklagen bestanden aus 45 g/m^2 Zellstoff und die Mittellage aus insgesamt 210 g/m^2 Zellstoff/Ersatzstoff (Dietz, et al., 2014). Dieser Effekt lässt sich bei der Beurteilung der festen Hydrolyserückstände ebenfalls beobachten.

Die festen Hydrolyserückstände wiesen, wie auch die anderer Einjahrespflanzen, einen vergleichsweise hohen Anteil an kurzen Fasern auf (Hernández-Hernández, et al., 2016) (Nor, et al., 2014).

Auch *Nor et al.* (2014) beschäftigten sich mit den Möglichkeiten zur Gewinnung von Papier aus alternativen Materialien. So wurde die Eignung von Kokosfasern als alternatives Material bei der Herstellung von Zellstoff und Papier untersucht. Dabei wurde ein Mazerationsverfahren verwendet, um die Fasern zu charakterisieren. Soda-AQ-Aufschlüsse wurden mit verschiedenen Kombinationen von aktivem Alkali (18–22 %) und Kochzeiten (90–150 Minuten) bei konstanter Temperatur durchgeführt. Sie konnten zeigen, dass eine Erhöhung der aktiven Alkali-Konzentrationen sowie der Aufschlusszeiten sich positiv auf die physikalischen Eigenschaften des gewonnenen Fasermaterials auswirken, mit Ausnahme der Opazität und des Streukoeffizienten. Die optimalen Bedingungen für die Herstellung von Papier aus Kokosfasern wurden unter Verwendung von 22 % aktivem Alkali bei einer Aufschlusszeit von 120 Minuten erreicht. Im Vergleich dazu können Biertreber bei einer ähnlichen Alkalikonzentration schon nach gut der Hälfte der Zeit aufgeschlossen werden (Nor, et al., 2014).

Bei den festen Hydrolyserückständen aus Biertrebern lagen 53 % der Fasern in einem Bereich von 0,2–0,5 mm. In diesem Bereich lag der Anteil bei dem zum Vergleich verwendeten Altpapier nur bei 17 %. Dafür hatte das verwendete Altpapier einen deutlich höheren Anteil längerer Fasern im Bereich von 0,5–1,2 mm von 42 %, der Anteil der festen Hydrolyserückstände lag in diesem Bereich bei nur 27 %. Die restlichen Anteile der Fasern lagen in den Bereichen unter 0,2 mm und über 1,2 mm, wobei in den festen Hydrolyserückständen die längsten Fasern bis 3,2 mm gemessen wurden. Bei dem verwendeten Altpapier wurden auch Fasern bis zu einer Länge von 7,6 mm nachgewiesen. Folglich liegen die mittleren Faserlängen der festen Hydrolyserückstände deutlich niedriger als die von Altpapier.

Der durchschnittliche Splittergehalt der Proben betrug 5,8 %. Die mittleren Faserlängen der Probe liegen, wie bereits erwähnt, vergleichsweise niedrig. Des Weiteren fällt ein im Vergleich zu Altpapier niedriger Fibrillierungsindex der Fasern auf. Die Fibrillen verstärken

die Bindungskräfte zwischen den Fasern. Die geprüften Festigkeitsparameter Zugfestigkeit (Reißlänge), Berstfestigkeit, E-Modul und Spaltfestigkeit nehmen mit steigender Einsatzmenge der festen Hydrolyserückstände gegenüber denen von reinem Altpapier und anderem Kurzfasernholz ab, was auf die geringen Faserlängen sowie das geringe Bindungspotenzial der Probe zurück geführt werden kann (Kamijo, et al., 2015) (Rivera, et al., 2016) u.a.

Auch für Zellstoffe aus verschiedenen Nadel- und Laubholzarten wurden die Morphologie der Fasern und die Papiereigenschaften bei der Verwendung verschiedener chemischer Vorbehandlungen im Labormaßstab bei *Kamijo* (2015) untersucht. Als Maßnahme zur Erhöhung der Bindungsfähigkeit könnte eine vorherige Mahlung der festen Hydrolyserückstände eine Fibrillierung erleichtern. Weiterhin könnten dadurch die enthaltenen Splitter aufgemahlen werden. Für eine weitere Beurteilung der festen Hydrolyserückstände wurden Prüfblätter hergestellt. Diese bestanden aus einem Altpapierstoff mit Beimischungen der festen Hydrolyserückstände von 10 % und 20 %. Als Referenzpapier wurde ein aus Altpapier hergestellter Testliner (Wellpappenrohpaper) festgelegt. Diese Papiersorte ist repräsentativ für im Verpackungsbereich eingesetzte Papiere. Musterrohstoff für die Bildung der neuen Papiere war ungeleimter Testliner, der zerfasert wurde (Kamijo, et al., 2015).

Das Volumen der Prüfblätter nahm durch den Einsatz der festen Hydrolyserückstände zu. Bei gleich bleibendem Flächengewicht von 80 g/m^2 stieg die Dicke der Prüfblätter von $138 \mu\text{m}$ ohne Beimischung auf $164 \mu\text{m}$ bei einer Beimischung von 20 %. Trotz eines negativen Einflusses des aus den Birtreibern gewonnen Materials auf die Zugfestigkeit ergibt sich somit ein Potenzial als Volumenbildner, um so die Biegesteifigkeit, z.B. eines Kartons, zu steigern.

Basierend auf Modellierungsansätzen, die in der Papiertechnischen Stiftung in München entwickelt wurden, lässt sich folgende Vorhersage für die Biegesteifigkeit eines Kartons bei einem Einsatz des aus den Birtreibern gewonnenen Materials in der Mittellage eines Kartons berechnen: Für einen einlagigen Karton mit einem Flächengewicht von 240 g/m^2 , der aus reinem Altpapier besteht, ergibt sich eine Biegesteifigkeit von 15,4 Nmm. Für einen dreilagigen Karton mit einem Flächengewicht von 80 g/m^2 sowohl in der Deck- als auch in der Rückenlage, die jeweils aus reinem Altpapier bestehen, und einer Mittellage mit einem Flächengewicht von 80 g/m^2 und einer Beimischung der festen Hydrolyserückstände von 20 % ergibt sich eine Biegesteifigkeit von 18,0 Nmm (Dietz, et al., 2013).

Die festen Hydrolyserückstände sind, im Gegensatz zu anderen Einjahrespflanzen, auch nach einer Bleiche nicht komplett weiß und einheitlich gefärbt (Hernández-Hernández, et al., 2016)

(Silva, et al., 2013). Dies ist auf die speziell nur in Birtreibern vergleichsweise hohen Anteil an Fetten und Protein zurückzuführen, welche niedermolekular zumindest teilweise als Verfärbungen in den festen Hydrolyserückständen zurück bleiben. In einem Verbund mit konventionellen Fasern führt dies zu optischen Verunreinigungen des Materials, was neben den offensichtlichen, optischen Auswirkungen auch Einschränkungen für eine mögliche Bedruckbarkeit mit sich bringt (Dara S.M., et al., 2016) (Pratima, 2014) u.a. Bei einer Verwendung der festen Hydrolyserückstände als quellbares Füllmaterial in der Mittellage eines Verbundmaterials kommt dieser Effekt allerdings nicht stark zum Vorschein. Bei der Verwendung z.B. in Kartonagen würden die Verfärbungen der festen Hydrolyserückstände keine negative Rolle spielen.

Die Ergebnisse von *da Silva* haben gezeigt, dass Maiskolben auch eine gute Quelle für Hemicellulosen sind, welche als Alternative für die Herstellung von Papieren und Kartonagen verwendet werden können. In diesem Fall sind die Pulpen mit höheren Konzentrationen von Hemicellulosen und mit einer niedrigeren Masse verantwortlich dafür, dass sich das Potenzial der Entwässerung und die Zugfestigkeit erhöhen (Silva, et al., 2013).

Da in den festen Hydrolyserückständen keine Reste der in den Birtreibern enthaltenen Fette oder Proteine mehr vorhanden sind, besteht keine erhöhte Gefahr eines mikrobiologischen Befalls des Materials und damit auch keine Einschränkung durch mögliche Gerüche bei einer weiteren Verwertung. Der größte Vorteil dieses Materials im Vergleich mit anderen Füllstoffen besteht im Quellungsvermögen der festen Hydrolyserückstände beim Trocknen, welches im Vergleich zu Fasern, die aus anderen biogenen Reststoffen gewonnen wurden, überdurchschnittlich gut ist (Xiaohui, et al., 2013) (Laftah, et al., 2015).

Xiaohui untersuchte den Einfluss der Substratoberfläche auf die enzymatische Verwertbarkeit. Die Ergebnisse zeigten, dass unterschiedliche Faserlängen einen unwesentlichen Einfluss auf die enzymatische Hydrolyse hatten, obwohl sich die frei liegende Oberfläche um bis zu 41 % mit der Reduzierung der Faserlänge erhöhte. Dies zeigt, dass es die lignocellulosen Verbindungen der Fasern sind, die maßgeblich die enzymatische Verwertbarkeit beeinflussen bzw. behindern (Xiaohui, et al., 2013).

Biologische Verwertung der flüssigen Hydrolyserückstände

In weiteren Versuchen wurden die flüssigen Hydrolyserückstände hinsichtlich ihrer Eignung für einen anaeroben Abbau untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war es, nachzuweisen, dass entsprechend der vordefinierten Randbedingungen für die hydrothermalen Lösungen durch das vorherige Aufspalten der lignocellulösen Strukturen der Biertreber und das anschließende Abtrennen der festen Cellulosefasern ein problemloser Abbau der flüssigen Hydrolyserückstände möglich ist. Um Ergebnisse zu erhalten, die auch mit anderen gängigen Substraten vergleichbar sind, wurden die Proben entsprechend den Standards des Weihenstephaner Biogasertragstest (WBT[®]) untersucht.

Die flüssigen Rückstände der hydrothermalen Lösungen bestehen aus teilweise verbrannten Resten hauptsächlich der in den Biertrebern enthaltenen Fette, Proteine, Lignin und Spurenelemente, sowie aus Resten der Aufschlussflüssigkeit.

Tabelle 5-8 Mittelwerte für Biogas- und Methanerträge (Scharf, 1993)

Substrat	Biogasertrag [Nm ³ /t CSB]	Methangehalt [%]
<i>Wirtschaftsdünger</i>		
Rindergülle	229	56,3
Rindergülle mit Futterresten	388	58,0
<i>Nachwachsende Rohstoffe</i>		
Mais	593	54,0
Gras	672	52,9
<i>Substrate aus Weiterverarbeitung und organischen Stoffen</i>		
Biertreber	598	57,1
Getreide	656	54,0

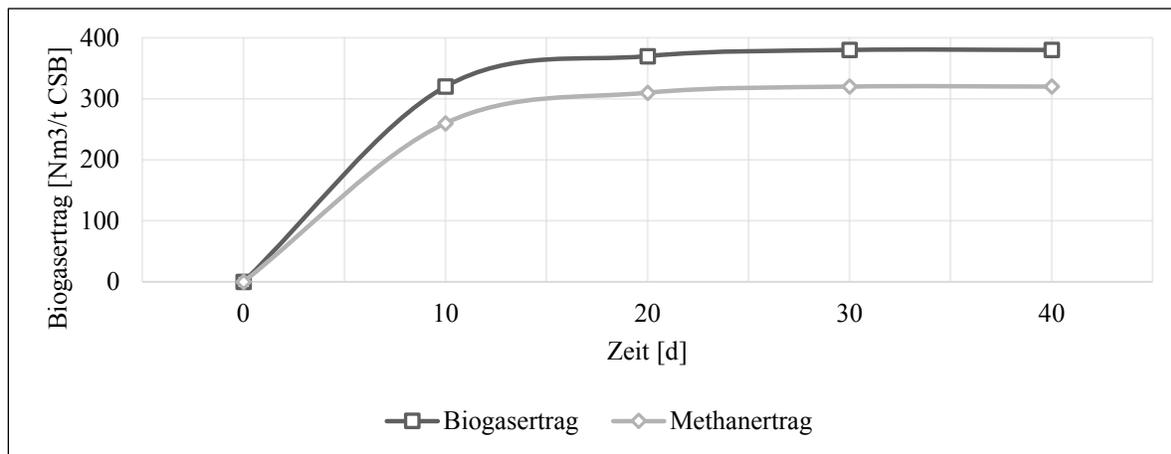


Abbildung 5-2 Exemplarisches Beispiel für die Verwertung der flüssigen Rückstände, Probe 21.1. Gezeigt werden die Mittelwerte für die Erträge an Biogas und Methan in Abhängigkeit von der Zeit.

Tabelle 5-8 zeigt die Mittelwerte für die Erträge an Biogas und Methan, die mit gängigen Substraten für Biogasanlagen zu erreichen sind. Im Vergleich zu diesen Werten ist die Methangasausbeute der untersuchten flüssigen Hydrolyserückstände mit 64 % im Mittel höher, ebenso der Gesamtgasertrag mit im Mittel 473 Nm³/t CSB. Das Hauptaugenmerk liegt deshalb auf dem Methananteil, da Methan die wertgebende Komponente des Biogases darstellt.

Da die flüssigen Rückstände der Hydrolyse nur noch aus niedermolekularen organischen Verbindungen bestehen und keine langfaserigen cellulosen Bestandteile mehr vorhanden sind, konnte bei allen Versuchen eine nahezu vollständige Fermentierbarkeit nachgewiesen werden. In Abbildung 5-2 ist sowohl der Biogasertrag als auch der Methanertrag der Probe V21.1 über die Zeit dargestellt. Diese Abbildung dient exemplarisch auch für die anderen vollständig abgelaufenen Fermentationsversuche, da der Kurvenverlauf sich bei allen diesen Versuchen ähnlich dargestellt hat. Der Fermentationsverlauf der flüssigen Rückstände entspricht dabei dem des Substrates Gülle. Die Mikroorganismen mussten sich demnach nicht erst an das Gärmedium und die Umgebungsbedingungen anpassen. Es ist daher ebenfalls denkbar, dass die flüssigen Rückstände auch mit anderen Substraten, wie z.B. Gülle, gemischt und gemeinsam fermentiert werden können (Herfellner, 2011) (Maizirwan, et al., 2014) (Fischer, et al., 2015) u.a.

6 Zusammenfassung

Biertreber fallen in großen Mengen an und müssen entsorgt werden. Aufgrund ihrer Zusammensetzung können sie zu den nachwachsenden Rohstoffen gezählt werden. Alle Ansätze zur stofflichen Nutzung von Biertrebern verblieben allerdings bislang im Forschungsstadium. Einer der am vielversprechendsten Ansätze, um einen neuen Absatzweg für die Biertreber zu finden, ist die fermentative Gewinnung von Biogas, welches dann energetisch genutzt werden kann. Bei der fermentativen Gewinnung von Biogas aus Biertrebern kommt es allerdings aufgrund der in den Biertrebern enthaltenen lignocellulösen Strukturen zu Problemen beim Gärungsverlauf und zu vergleichsweise sehr langen Fermentationszeiten. Aus diesem Grund ist die Fermentation als ein möglicher Weg zur Entsorgung von Biertrebern zum jetzigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich. Hinzu kommt, dass alle bisherigen Forschungsergebnisse keine signifikante Verbesserung erkennen lassen. Ursache für den geringen Abbaugrad und die langen Fermentationszeiten sind dabei die lignocellulösen Strukturen, die sich überwiegend in den Spelzen (Schalen) des Malzes befinden (Behmel, 1993) (Ruß, 1995) u.a.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein neues Verfahrenskonzept entwickelt, bei dem die Biertreber im großtechnischen Maßstab mittels einer modifizierten Schneckenpresse aufgetrennt werden. Der feste Rückstand kann dann verbrannt, der flüssige Rückstand für einen anaeroben Abbau genutzt werden. Um die in den Biertrebern enthaltenen lignocellulösen Strukturen eventuell noch wertgebender nutzen zu können, wurden zusätzlich hydrothermale Lösungen der Biertreber untersucht.

Schneckenpresse

Um Biertreber effizient zu pressen, sollte am Anfang der Presse nur ein geringer Druck auf das Material ausgeübt werden. Dieser Druck sollte dann entlang der Schneckenpresse stetig ansteigen. Über die sich verringernde Höhe des Komprimats entlang der Schneckenpresse kann also dieser kontinuierliche Druckaufbau realisiert werden. Die Geschwindigkeit der Kompression sollte dabei möglichst niedrig gewählt werden.

Zum Pressen von Biertrebern ist demnach ein völlig anderes Pressenkonzept als für die Verarbeitung von Rapsölsaaten notwendig. Für eine weitere Optimierung der Pressergebnisse sollte das Hauptaugenmerk auf der Optimierung der Abstände zwischen den Seihstäben sowie der Höhe des Komprimats entlang der Schneckenpresse liegen. Über die sich verringernde Höhe des Komprimats entlang der Schneckenpresse kann ein kontinuierlicher Druckaufbau realisiert und weiter optimiert werden, was mit entsprechenden Druckmessern

in den Seiherstäben kontrolliert werden konnte. Durch einen größeren Abstand der Seiherstäbe am Anfang der Schneckenpresse und eine stetige Verjüngung der Abstände bis hin zum Ende der Schneckenpresse und dem Presszylinder sind die besten Pressergebnisse zu erzielen.

Ist die Schneckenpresse lang genug, sodass am Anfang ein großer Abstand zwischen den Seiherstäben gewählt werden kann, ist eine Vorpressung der Biotreber nicht zwingend erforderlich. Ein Abtrennen des freien Wassers, welches nahezu von selbst abläuft bzw. schon bei geringem Druck abgetrennt wird, ist vor dem Pressen dennoch zu empfehlen.

Die biologische Verwertbarkeit der flüssigen Pressrückstände wurde sowohl in einem Technikumsmaßstab, als auch in einer Container-Biogasanlage untersucht. In den Technikumsversuchen wurde bei einer Verweilzeit von 40 Tagen und von 20 Tagen keine Hemmung des anaeroben Abbaus festgestellt. Eine Anreicherung organischer Säuren konnte im Versuchszeitraum ebenfalls nicht beobachtet werden, der pH-Wert lag zwischen 7,2 und 7,5.

In den Versuchen mit der Container-Biogasanlage zeigte sich ein differenziertes Bild, bei einer Verweilzeit von 20 Tagen kam es zu einer starken Versäuerung und damit zu einer Hemmung des anaeroben Abbaus. Der CSB- und oTS-Abbau lagen bei zirka 12 % bzw. 23 %. Dadurch ergab sich ein niedriger spezifischer Biogasertrag von 169 NI/kg_{oTS}, die Biogasqualität war mit zirka 30 Vol.-% CH₄ und 70 Vol.-% CO₂ vergleichsweise schlecht.

Die thermische Verwertbarkeit der festen Pressrückstände wurde jeweils in einer Mulden- und in einer Rostfeuerung sowie in einem Hackschnitzelkessel untersucht. Aufgrund des hohen TS-Gehaltes der festen Pressrückstände konnte in allen Versuchen ein stabiles Verbrennungsverhalten erzielt werden. Damit konnte gezeigt werden, dass eine weitere Konditionierung des Pressrückstandes, z.B. durch Pelletierung, bei entsprechend hohen TS-Gehalten nicht nötig ist. Die Integration einer Pelletpresse ist nicht erforderlich, was sowohl Kosten spart als auch die Energiebilanz verbessert. Die Verbrennung des Mischbrennstoffs Biotreber / Fichtenhackschnitzel in einer Rostfeuerung konnte ebenfalls störungsfrei durchgeführt werden. Dabei wurden Mischungen mit einem Wassergehalt von 13 %, 15 %, 18 % und 24 % eingesetzt. Bei konstanter Brennstoffzufuhr hat sich der steigende Wassergehalt erst beim Einsatz der Mischung 4 bemerkbar gemacht, in dem die Wärmeleistung um zirka 4 kW gesunken ist. Eine Kondensatbildung in der Feuerung konnte nicht festgestellt werden.

Bei den Standardemissionskenngrößen (CO, gasförmige Kohlenstoffverbindungen und Staub) wurde kein Nachteil gegenüber konventionellem Hackschnitzelbrennstoff festgestellt. Bei den

NO_x-Emissionen kam es dagegen mit einem steigenden Anteil von Biertrebern zu mehr als einer Verdoppelung. Für die Mischung 1 (10 % BTG) konnte zu jeder Zeit ein Wert von 400 mg/Nm³ (bei 13 % O₂) unterschritten werden. Dieser Wert kann als Orientierung dienen, er sollte – je nach behördlicher Einschätzung von Biertrebern als Brennstoff – gemäß den Vorgaben der Technischen Anleitung Luft (TA-Luft) von 2002 bei genehmigungspflichtigen Anlagen mit Stroh oder strohähnlichen Biomassebrennstoffen unterschritten werden. Höhere Mischungsanteile ließen sich aber gegebenenfalls auch durch Verwendung spezieller Feuerungstechniken mit Abgas-Rezirkulation oder mit ausgeprägten Reduktionszonen im Verbrennungsbereich realisieren.

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die thermische Verwertung von Biertrebern in Beimischung zu Holzhackschnitzeln in einer Vorschubrostfeuerung technisch gut realisierbar ist. Die Biertreber sollten im Vorfeld aber auf einen Wassergehalt herunter getrocknet werden, der mit dem der beizumischenden Holzhackschnitzel vergleichbar ist. Hierzu würde sich z.B. bereits vorhandene Prozesswärme gut eignen.

Nach dem Abschalten der Anlage konnten keinerlei Ablagerungen oder Verschlackungen im Feuerraum festgestellt werden. Die zurück bleibende Asche war feinkörnig und konnte ohne Probleme mit den Fördereinrichtungen der Feuerung ausgetragen werden.

Hydrothermale Lösungen

Im Rahmen von Laborversuchen wurde untersucht, inwieweit mit Hilfe einer chemisch-thermischen Behandlung der Biertreber deren lignocellulosen Strukturen gelöst bzw. aufgeschlossen werden können. Dadurch war eine Abtrennung der frei gelegten cellulosen Fragmente der Fasern möglich. Bei den Versuchen wurde die chemisch-thermische Behandlung der Biertreber sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei einem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Ausgleichsdruck untersucht. Im Anschluss wurden die Proben in ihren festen und ihren flüssigen Anteil getrennt.

Die chemisch-thermische Behandlung der Biertreber mit Natronlauge führte sowohl zu einem Aufschluss der lignocellulosen Strukturen als auch zu einer Lösung der Protein- und Fettfraktion. Die größte pH-Absenkung während der Aufschlüsse wurde dabei bei einer Laugenkonzentration von 10 %, bezogen auf das aufzuschließende Material, sowie bei Temperaturen zwischen 160°C und 170°C über 60 Minuten festgestellt. Bei der anschließenden mikroskopischen Auswertung der festen Rückstände konnte festgestellt werden, dass die Fasern durch die alkalische Behandlung gut frei gelegt worden waren.

Die Versuche auf Basis von Essigsäure zeigten insgesamt bessere Ergebnisse. So führte unter anderem ein Versuch mit 0,044 mol Essigsäure pro Gramm Biertreber trocken und 0,008 mol Salzsäure pro Gramm Biertreber trocken bei einer atmosphärischen Kochung am Rückflusskühler bereits nach 30 Minuten zu einer vollständigen Freilegung der Fasern.

Reine Ameisensäure hingegen ist als Aufschlussreagenz unbrauchbar. Beim Aufschluss mit Ameisensäure und einer geringen Menge an Salzsäure konnten bessere Ergebnisse erzielt werden.

Bereits durch den Einsatz von 0,01 mol Salzsäure pro Gramm Biertreber trocken kann die Struktur der aus den Biertrebern frei gelegten Fasern positiv beeinflusst werden. Die Enden der frei gelegten Fasern sind dadurch zerfranst, was für eine mögliche spätere Weiterverwendung der Fasern von Vorteil sein kann. Durch die zerfranst Enden können die Fasern im Verbund besser zusammen halten.

Zwischen den Proben aus einem Maischefilter und denen aus einem Läuterbottich lassen sich weder für den Aufschluss noch für die Länge der Fasern signifikante Unterschiede feststellen. Alle gewonnenen Fasern sind Kurzfasern ($< 0,35$ mm). Die Fasern aus Biertrebern besitzen damit vergleichbare Längen wie die Fasern aus Stroh oder anderen Einjahrespflanzen. Die Annahme, dass die Biertreber aus dem Maischefilter die kürzesten Fasern besitzen, lässt sich nicht bestätigen.

Die Fermentationsversuche mit den Resten der Aufschlussflüssigkeiten zeigten, dass die Methangasausbeute aller untersuchten Proben im Vergleich zu gängigen Biogassubstraten sehr gut ist, ebenso der Gesamtgasertrag. Die anaerobe Fermentation von Biertrebern ist aufgrund langer Verweilzeiten zum jetzigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich. Es hat sich allerdings gezeigt, dass nach einem chemisch-thermischen Aufschluss der lignocellulösen Strukturen und einem Abtrennen der cellulösen Fasern durch Filtration in den flüssigen Rückständen der Biertreber lediglich leicht abbaubare Fraktionen zurück bleiben. Bereits nach zirka 12 Tagen ist daher eine nahezu vollständige Umsetzung möglich. Der Fermentationsverlauf dieser flüssigen Rückstände entspricht dem von Gülle. Die Mikroorganismen mussten sich demnach nicht an das Gärmedium und die Umgebungsbedingungen anpassen.

Die untersuchten Biertreberfasern weisen einen durchschnittlichen Splittergehalt von 5,8 % auf. Weiterhin fällt ein niedriger Fibrillierungsindex der Fasern auf. Fibrillen verstärken die Bindungskräfte zwischen den Fasern. Die geprüften Festigkeitsparameter Zugfestigkeit (Reißlänge), Berstfestigkeit, E-Modul und Spaltfestigkeit nehmen mit steigender Einsatzmenge der aus den Biertrebern gewonnenen Fasern gegenüber den Fasern aus reinem Altpapier ab. Trotz eines negativen Einflusses des aus den Biertrebern gewonnenen Fasermaterials auf die Zugfestigkeit ergibt sich somit ein Potenzial als Volumenbildner, um so die Biegesteifigkeit zu steigern.

Auch wenn bei einigen Versuchen Salzsäure als Katalysator verwendet wurde, ist der chemisch-thermische Aufschluss der Biertreber dennoch eine umweltfreundliche Methode zur Freilegung der in den Biertrebern enthaltenen Fasern und zur späteren Abtrennung, um für den flüssigen Rückstand eine sinnvolle Biogasfermentation zu ermöglichen. Die in den Biertrebern enthaltenen Fasern sind deutlich leichter aus ihrem Verbund zu lösen als vergleichbare Fasern aus z.B. Stroh, was auf Vorlösungen während des Mälzungs- und Maischeprozesses zurück zu führen ist. Aufgrund der in den Biertrebern enthaltenen Fette und Proteine sowie wegen der feinen Partikel kommt es allerdings zu Verlusten der Aufschlussflüssigkeit. Das aus den Biertrebern gewonnene Fasermaterial ist zwar vergleichsweise kurz, aber durch die erwünschte Eigenschaft, dass es beim Trocknen aufquillt, besitzt es einen Wert als Füllmaterial.

7 Literaturverzeichnis

Ács Norbert [et al.] Bioaugmentation of biogas production by a hydrogen-producing bacterium [Artikel] // Bioresource Technology. - 2015.

Aguiar André und Ferraz André Effects of exogenous calcium or oxalic acid on Pinus taeda treatment with the white-rot fungus Ceriporiopsis subvermispora [Artikel] // International Biodeterioration & Biodegradation. - 2012. - S. 88–93.

Anugwom I. [et al.] In quest for the optimal delignification of lignocellulosic biomass using hydrated, SO₂ switched DBU MEASIL switchable ionic liquid [Artikel] // Chemical Engineering Journal. - 2016. - S. 256–264.

Aschaffenburg Aktiengesellschaft für Zellstoff- und Papierfabrikation in Verfahren zur Gewinnung der das sogenannte Lignin bildenden Stoffe aus zellulosehaltigen Materialien [Patent] : 83 396. - Österreich, 1921.

Aschaffenburg Aktiengesellschaft für Zellstoff- und Papierfabrikation Verfahren zur Gewinnung der das sogenannte Lignin bildenden Stoffe aus Holzarten [Patent] : 309 551. - Deutschland, 1916.

Badve Mandar P. [et al.] Hydrodynamic cavitation as a novel approach for delignification of wheat straw for paper manufacturing [Journal] // Ultrasonics Sonochemistry. - 2014. - S. 162–168.

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) Biogasausbeuten verschiedener Substrate [Online]. - 2015. - Januar 2014. - http://www.lfl.bayern.de/iba/energie/049711/?sel_list=26%2Cb&strsearch=&pos=left.

Beckhoff J Nährstoffgehalt und Qualität von Trebersilagen [Journal] // Brauwelt. - 1986. - 126. - S. S. 498 - 501.

Behmel Uwe Mehrstufige Methanisierung von Brauereireststoffen [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 1993.

Berg Alex Aufschluss und Bleiche von Kiefernholz (Pinus sylvestris L.) nach dem Acetosolv-Verfahren [Buch]. - Hamburg : Universität Hamburg, 1989.

Blechsmidt J. Taschenbuch der Papiertechnik [Buch]. - Dresden : Carl Hanser Verlag, 2009. - ISBN: 978-3-446-41967-4.

Böhmke B. und Bischofsberger W. Anaerobtechnik- Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm [Buch]. - Berlin : Springer Verlag, 1993. - ISBN-10: 3540564101 .

Bolder Georg Ein Beitrag zur Massendurchsatz- und Temperaturführung des Extruders [Buch]. - Technische Hochschule Aachen : [s.n.], 1984.

Bos J.H. und Veenstra P. Das Papierbuch Handbuch der Papierherstellung [Buch]. - Houten : Wolters-Noordhoff Verlag, 2006. - ISBN 10: 90-01-40258-5.

Braun André Unterlagen zur Vorlesung "Rheologie". - Wissenschaftszentrum Weihenstephan Freising : Technische Universität München, Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik, 2013.

Brecht und Holl frankpti [Online]. - 2014. - 01. 12 2014. - <http://www.frankpti.com>.

Breitmaier Eberhard Organische Chemie [Buch]. - Stuttgart : Thieme, 2001.

Brockhaus R. und Förster G. Essigsäure In Ullmans Enzyklopedie der Technischen Chemie [Buch]. - Weinheim : Verlag Chemie, 1976. - Bd. 11.

Buchmayr M. [et al.] Experimental investigation of the primary combustion zone during staged combustion of wood-chips in a commercial small-scale boiler [Journal] // Biomass and Bioenergy. - 2015. - S. 356–363.

Budde Jörn [et al.] Energy balance, greenhouse gas emissions, and profitability of thermobarical pretreatment of cattle waste in anaerobic digestion [Artikel] // Waste Management. - 2016.

Bundeministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Juristisches Informationssystem für die Bundesrepublik Deutschland [Online]. - 2007. - 7. 12 2012. - <http://www.bmu.de/abfallwirtschaft/downloads/doc/1955.php>..

Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit [Online]. - 2011a. - 07. 12 2012. - http://www.bmu.de/luftreinhalung/ta_luft/doc/2594.php..

Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit [Online]. - 2011b. - 07. 12 2012. - http://www.bmu.de/luftreinhalung/ta_luft/doc/2594.php.

Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit [Online]. - 2009. - 07. 12 2012. - <http://www.bmu.de/luftreinhalung/doc/4784.php>..

Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit Deutsches Ressourceneffizienzprogramm [Online]. - 2012. - 22. 10 2014. -

http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/progress_bf.pdf;

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Juristisches Informationssystem für die Bundesrepublik Deutschland [Online]. - 2011. - 7. 12 2012. - http://www.bmu.de/luftreinhaltung/ta_luft/doc/2594.php..

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Juristisches Informationssystem für die Bundesrepublik Deutschland [Online]. - 01. 06 2007. - 07. 12 2012. - <http://www.bmu.de/abfallwirtschaft/downloads/doc/1955.php>..

Carl Roth Carl Roth [Online]. - 2013. - 19. 01 2013. - <http://www.carlroth.com/catalogue/catalogue.do;jsessionid=BFD1F8604022F9C46A6CF99A0D033850?favOid=0000000000007ba200020023&act=showBookmark&lang=de-ch&market=CH>.

Chun-Yung Huang [et al.] Isolation and characterization of fish scale collagen from tilapia (*Oreochromis* sp.) by a novel extrusion–hydro-extraction process [Journal] // Food Chemistry. - 2016. - S. 997–1006.

Cybulska Iwona [et al.] Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates [Journal] // Applied Energy. - 2016.

Cybulska Iwona [et al.] Organosolv fractionation of palm tree residues [Journal] // The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015. - 2015. - S. 742 – 747.

Dara S.M. Ghasimi [et al.] Comparative analysis of the digestibility of sewage fine sieved fraction and hygiene paper produced from virgin fibers and recycled fibers [Artikel] // Waste Management. - 2016.

Deutscher Brauer Bund e.V. [Online]. - 2013. - 5. 8 2013. - <http://www.brauer-bund.de>.

Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ) Methoden zur Bestimmung von Technologiekennwerten, Gestehungskosten und Klimagaseffekten von Vorhaben im Rahmen des BMU-Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung" [Buch]. - Leipzig : [s.n.], 2013.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 14774-3: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes – Ofentrocknung – Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben; Deutsche Fassung EN 14774-3 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2009.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 14775: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes; Deutsche Fassung EN 14775 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 14918: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Heizwertes; Deutsche Fassung EN 14918 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2009.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 15103: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung der Schüttdichte; Deutsche Fassung EN 15103 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2009.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 15104: feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff – Instrumentelle Verfahren; Deutsche Fassung EN 15104 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2011.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 15289: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor; Deutsche Fassung EN 15289 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2011.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 303-5: Heizkessel für feste Brennstoffe, hand- und automatisch beschickte Feuerungen, Nenn-Wärmeleistungen bis 300 kW; Begriffe, Anforderungen, Prüfungen und Kennzeichnung [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 1999.

Deutsches Institut für Normung DIN EN 304: Heizkessel – Prüfregelein für Heizkessel mit Ölzerstäubungsbrennern [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2004.

Deutsches Institut für Normung DIN EN ISO 17294-2: Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen; Deutsche Fassung EN ISO 17294 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2004.

Dietz Dr. Wolfram und Schütt Dr. Fokko Schütt Einsatz aufgeschlossener Biertreber in Papier [Bericht]. - [s.l.] : Papiertechnische Stiftung München, 2013.

Dietz Dr. Wolfram, Schütt Dr. Fokko und Dorna Dr. Christina Ersatz klassischer Faserstoffe durch biogene Reststoffe [Artikel] // Wochenblatt für Papierfabrikation. - 4 2014. - S. 200-205.

Dominiak Katarzyna ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Substituentenverteilung in Cellulosexanthogenaten [Buch]. - Berlin : Technische Universität Berlin, 2010.

Dorfner Anaylsenergebnisse [Buch]. - [s.l.] : Dorfner Anzaplan, 2013-2015.

Ede R. M. und Brunow G. Formic acid/ peroxyformic acid pulping, Part.1, Reactions of aryl ether model compounds with formic acid. [Journal] // Nord Pulp. Pap. Res. J. . - 1988. - 3 : Bd. 3. - S. 119-123.

Evangelista Roque L. [et al.] Dehulling of coriander fruit before oil extraction [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2015. - S. 378–384.

Evon Ph. [et al.] Direct extraction of oil from sunflower seeds by twin-screw extruder according to an aqueous extraction process: Feasibility study and influence of operating conditions [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2007. - S. 351–359.

Evon Ph. [et al.] Extraction of oil from jatropha seeds using a twin-screw extruder: Feasibility study [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2013. - S. 33–42.

Fan L. und Gharpuray M. Cellulose Hydrolysis [Buch]. - New York : Springer, 1987. - ISBN: 978-3-642-72577-7 .

Faulstich Martin Prof. Dr. Optimierte energetische Nutzung eines nassen Abfalls (Biertreber) durch Kombination biologischer, mechanischer und thermischer Verfahren [Bericht] / Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie ; Technische Universität München. - 2012. - FKZ-Nr.: 03KB038 .

Fengel D und Wegener G WOOD Chemistry, Ultrastructure, Reactions [Buch]. - Berlin New York : Walter de Gruyter, 1984.

Fengel Dietrich und Wegener Gerd Wood [Buch]. - [s.l.] : Verlag Kessel, 2003. - ISBN 3935638-39-6.

Fischer Elmar [et al.] Wirkungs- und Nutzungsgrade der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle [Artikel] // VGB PowerTech. - 2015.

Franke Werner Norm DIN 54357: Prüfung von Zellstoff. Bestimmung der Kappa-Zahl [Buchabschnitt] // Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff, Band 1 chemische und mikrobiologische Verfahren. - [s.l.] : Springer, 1991.

Franke Werner Norm DIN 54358 Prüfung von Zellstoff - Herstellung von Laborblättern für physikalische Prüfungen - Rapid-Köthen-Verfahren [Buchabschnitt] // Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff, Band 1 chemische und mikrobiologische Verfahren. - [s.l.] : Springer, 1991.

Funk Florian Harburg-Freudenberger Maschinenbau GmbH, Fachgespräch zu Seiherschneckenpressen [Interview]. - Januar 2014.

Gierer J. The reaktions of Lignin during pulping [Journal] // Svensk Papperstidning 18. - 1970. - S. 571-596.

Gierer J. und Noren I. Über die Reaktionen des Lignins bei der Sulfatkochung [Journal] // Acta Chem. Scand 16. - 1962. - S. 1713-1729.

Gierer J. Chemistry of delignification [Journal] // Wood Science and Technology. - 1985. - Bd. 19. - S. 289-312.

Gierer J. The chemistry of delignification. A general concept [Journal]. - [s.l.] : Holzforschung München, 1982. - Holzforschung. - S. 43-51.

Gong J. Schwefeldreies IDE-Zellstoffherstellungsverfahren: Entwicklung eines Konzeptes zur Online-Prozessüberwachung mittels Infrarot-Spektroskopie und Vergasung der Ablaugen zur Energie- und Stoffrückgewinnung [Buch]. - München : Technische Universität München, 2003.

Grepmeier M. Dissertation. Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 2002.

Gruber E Grundlagen der Zellstofftechnologie. Vorlesungsskriptum zum Lehrgang "Papiertechnik" an der Dualen Hochschule Karlsruhe [Buch]. - Karlsruhe : Duale Hochschule Karlsruhe, 2011.

Gumz W Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik, 3. Auflage [Buch]. - Berlin : Springer Verlag, 1962.

Guntamatic Guntamatic [Online]. - 2015. - 19. 06 2015. - <http://www.guntamatic.com/home/>.

Habermehl Naturstoffchemie [Buch]. - Berlin : Springer Lehrbuch, 1992.

Heitner C, Dimmel D und Schmidt J Lignin and Lignans: Advances in Chemistry [Buch]. - [s.l.] : St Lucie Pr, 2010. - ISBN-10: 1574444867.

Hellwig E Zum Abbrand von Holzbrennstoffen unter Berücksichtigung der zeitlichen Abläufe [Buch]. - Freising : Dissertation an der Technischen Universität München, Institut für Landtechnik, 1988.

Herdle L.E. Partially acetylated cellulose - Its properties and potential applications [Journal] // TAPPI. - 1965. - 48 : Bd. 7. - S. 103-107.

Herfellner Thomas Anaerobe Hydrolyse und Methanisierung fester, flüssiger und pastöser organischer Produktionsrückstände aus Brauereien [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 2011.

Hernández-Hernández H.M. [et al.] Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study [Artikel] // Industrial Crops and Products. - 2016.

Herrmann Heinz Schneckenmaschinen in der Verfahrenstechnik [Buch]. - Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1972.

Hoegger P. Enzymes in Wood Degradation in: Wood Production, Wood Technologie, and Biotechnological Impacts [Buch]. - Göttingen : Universitätsverlag Göttingen, 2007. - ISBN: 978-3-940344-11-3.

Höll Karl Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung [Buch]. - [s.l.] : Walter de Gruyter, 2002.

Homann Th. [et al.] Die mechanische Fest-Flüssig-Trennung mittels Seiherschneckenpressen in der Speiseölinindustrie [Artikel] // Fette Seifen Anstrichmittel. - 1978. - S. 146-149.

Huron Maïté [et al.] Impact of delignification on the morphology and the reactivity of steam exploded wheat straw [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2016. - S. 104-109.

Kamijo Y., Sugino Mitsuhiro und Miyanishi Takanori Fiber Morphologies and Sheet Properties of Hardwood Thermomechanical Pulp [Artikel] // JAPAN TAPPI JOURNAL. - 2015.

Karl J Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt [Buch]. - [s.l.] : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012. - ISBN-10: 3486708856.

Kartika I. Amalia, Pontalierb P.Y. und Rigal L. Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: Screw configuration and operating condition effects [Journal] // Bioresource Technology. - 2006. - S. 2302–2310.

Karuna Narsappa Nagula und Aniruddha Bhalchandra Pandit Process intensification of delignification and enzymatic hydrolysis of delignified cellulosic biomass using various

process intensification techniques including cavitation [Journal] // *Bioresource Technology*. - 2016. - S. 162–168.

Kepplinger W. Der Einsatz von Biertreber in einem Brauereiverbund. [Journal] // *Brauwelt* Nr. 6. - 2008. - S. 120-125.

Kettunen Pentti O. Wood Structure and Properties [Buch]. - Uetikon Zuerich : Trans Tech Publications Ltd, 2006.

Knuth M, Homann Th und Krupp GmbH Verfahren und Vorrichtung zur Ölgewinnung aus gereinigten Ölfrüchten und Ölsaaten [Patent]: 2915538 : Offenlegungsschrift. - Deutschland, 23. 10 1980.

Kommission zur Reinhaltung der Luft (KRDL) VDI 2066, Blatt 1: Messen von Partikeln; Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung; Übersicht, 11/2006 [Buch]. - Berlin : Beuth Verlag, 2006.

Koster I.W. und Koomen E. Ammonia inhibition of the maximum growth rate (μ_m) of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures [Journal] // *Applied Microbiology and Biotechnology*. - 1988. - Bd. Vol. 28. - S. 500-505.

Kratzert M Herstellung von Kunststoffen - Viskoseverfahren. Lern- und Lehrhilfen. FU Berlin [Online]. - 2013. - 19. 01 2013. - <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/viskosyn.htm>.

Kraume M. Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Grundlagen und apparative Umsetzungen [Buch]. - Berlin, Heidelberg, New York, : Springer Verlag ISBN: 3-540-40105-9., 2004.

Kretschmer Sylvia Untersuchungen zur Verkürzung der Verweilzeit bei der Hydrolyse von Cellulose und bei der anaeroben Fermentation lignocellulosehaltiger Lebensmittelreststoffe am Beispiel von Biertrebern [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 1997.

Kroiss H. und Svoldal K. Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen [Buch]. - Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2005. - ISBN: 978-3-540-06850-1.

Kundu Chandan [et al.] Bioethanol production from oxalic acid-pretreated biomass and hemicellulose-rich hydrolysates via a combined detoxification process [Journal] // *Fuel*. - 2015. - S. 129–136.

Kundu Chandan, Lee Hong-Joo und Lee Jae-Won Enhanced bioethanol production from yellow poplar by deacetylation and oxalic acid pretreatment without detoxification [Journal] // Bioresource Technology. - 2015. - S. 28–35.

Kunze Wolfgang Technologie Brauer und Mälzer [Buch]. - [s.l.] : Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei; Auflage: 10., neu überarb. Auflage, 2011. - ISBN-10: 392169065X.

Laftah Waham Ashaier und Rahman Wan Aizan Wan Abdul Pulping Process and the Potential of Using Non-Wood Pineapple Leaves Fiber for Pulp and Paper Production [Artikel] // Journal of Natural Fibers. - 2015.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung [Buch]. - [s.l.] : Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1991. - Bd. 7.

Lasselsberger L Verbrennungstechnik - Rahmenbedingungen Holzfeuerungen [Online]. - 2015. - 22. 06 2015. - <https://www.yumpu.com/de/holzfeuerungen>.

Launhardt T Umweltrelevante Einflüsse bei der thermischen Nutzung fester Biomasse in Kleinanlagen, Dissertation [Buch]. - Freising : Technischen Universität München, 2002.

Lee Jae-Won [et al.] Scale-up study of oxalic acid pretreatment of agricultural lignocellulosic biomass for the production of bioethanol [Journal] // Bioresource Technology. - 2011. - S. 7451–7456.

Lehner Ralph Dissertation. Aufschluss von Aspenholz (*Populus tremula* L. *Populus tremuloides* Michx.) nach dem FORMACELL- Verfahren [Buch]. - Hamburg : Universität Hamburg, 1998.

Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie Referenzwerte für den Versuchskessel [Bericht]. - Straubing : [s.n.], 2014.

Leusden Carl Otto Über die Betriebsweise der Arbeitszone einer Schneckenpresse bei der Förderung einiger plastischer grobkeramischer Rohstoffe, Dissertation [Buch]. - Technische Hochschule München : [s.n.], 1965.

Maizirwan Mel [et al.] Simulation Study for Economic Analysis of Biogas Production from Agricultural Biomass [Artikel] // Conference and Exhibition Indonesia - New, Renewable Energy and Energy Conservation (The 3rd Indo-EBTKE ConEx 2014). - 2014.

Marutzky R Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten. Habilitationsschrift [Buch]. - Braunschweig : Wilhelm-Klauditz-Institut, Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Holzforschung., 1991. - Schriftenreihe „WKI-Berichte“, 30 .

Marutzky R Moderne Feuerungstechnik zur energetischen Verwertung von Holz und Holzabfällen [Buch]. - Düsseldorf : Springer-VDI-Verl, 1997. - ISBN: 3-18-990028-0 .

Marutzky R und Seeger K Energie aus Holz und anderer Biomasse [Buch]. - [s.l.] : DRW-Verlag, 1999. - ISBN 3871813478, 9783871813474 .

Mayer Wolfgang Alto Verwertung von Trebern zur Herstellung von Isolier- und Dämmstoffen [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 1998.

McCarty P. und Baugh K. Autohydrolysis for Increasing Methane Yields from Lignocellulosic Materials [Journal] // Fuel Gas Developments. CRC Series in Bioenergy. - 1983. - S. 94-72.

Meskat W. Der Fließ- und Entlaugungsvorgang einer Alkalicellulosefaser-Suspension in einer Schneckenpresse [Artikel] // Chemie-Ingenieur-Technik. - 1962. - S. 742-748.

Meyer-Pittroff R., Eisner Peter und Russ Winfried Skript Technische Thermodynamik [Buch]. - [s.l.] : AG Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, 2011.

Meyer-Pittroff Roland Die energetische Verwertung von Biertrebern [Journal] // Brauwelt. - 1988. - 128. - S. S. 1156 - 1179.

Mohd Azizi C. Y. [et al.] Simulation of palm oil expression in screw press using computational fluid dynamics: Laying the foundation [Journal] // Control Conference (ASCC), 2015 10th Asian. - 2015. - S. 1-6.

Mortimer C. und Müller U. Chemie, Das Basiswissen der Chemie [Buch]. - [s.l.] : Thieme, 2014. - ISBN-10: 3134843110.

Muladi S Aufschluss und Bleiche von Fichtenholz nach dem Acetosolv-Verfahren [Buch]. - Hamburg : Universität Hamburg, 1992. - Dissertation.

Müller Susanne Möglichkeit der Verwendung von flüssigem Ammoniak bei der Herstellung und Aktivierung von Chemiezellstoffen [Buch]. - Stuttgart : Universität Stuttgart, 2004.

Narziß Ludwig und Back Werner Abriss der Bierbrauerei [Buch]. - [s.l.] : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 7. aktualis. u. erw. Auflage, 2004. - ISBN: 3527310355.

Narziß Ludwig und Back Werner Die Bierbrauerei: Band 2: Die Technologie der Würzebereitung [Buch]. - [s.l.] : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Auflage: 8. überarb. u. erg. Auflage, 2009. - ISBN: 3527325336.

Nascimento Graça [et al.] Use of sesame oil cake (*Sesamum indicum* L.) on corn expanded extrudates [Artikel]. - 2012. - S. 434–443.

Nor Mazlana Main [et al.] Suitability of Coir Fibers as Pulp and Paper [Artikel] // “ST26943”, 2nd International Conference on Agricultural and Food Engineering, CAFEi2014”. - 2014.

Obernberger I Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente. Habilitationsschrift. [Buch]. - Graz : Abteilung für Grundlagen am Institut für Verfahrenstechnik der TU Graz, 1997. - Schriftenreihe „Thermische Biomassenutzung“, 1 .

Oleszek Marta [et al.] Comparison of biogas production from wild and cultivated varieties of reed canary grass [Artikel] // *Bioresource Technology*. - 2014.

Pareek Nidhi, Gillgren Thomas und Jönsson Leif J. Adsorption of proteins involved in hydrolysis of lignocellulose on lignins [Journal] // *Bioresource Technology*. - 2013. - S. 70-77.

Pesta Gunther Weihenstephaner Biogasertragstest WBT nach VDI 4630. - Atres-group : [s.n.], 2014.

Pratima Bajpai Refining of Recycled Fibres [Artikel] // *Recycling and Deinking of Recovered Paper*. - 2014.

Rapid-Köthen frankpti [Online]. - 2014. - 01. 12 2014. - <http://www.frankpti.com>.

Raß Michael Zur Rheologie des biogenen Feststoffs unter Kompression am Beispiel geschälter Rapssaat, Dissertation [Buch]. - Universität Gesamthochschule Essen : [s.n.], 2001.

Reinartz Maschinenfabrik GmbH & Co KG Schneckenpresse, Gebrauchsmuster [Patent] : G 92 07 096.5 : Gebrauchsmuster / Hrsg. CoKG Maschinenfabrik Reinartz GmbH & Co KG. - Deutschland, 8. 10 1992.

Reinhardt Christian Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie [Buch]. - Weinheim : Verlag Chemie, 1973. - ISBN: 3-527-25534-6.

Riedl E und Janiak C Anorganische Chemie (de Gruyter Studium) [Buch]. - [s.l.] : Walter de Gruyter Verlag, 2011. - 8..

Rivera Jorge Arenales [et al.] Thermal degradation of paper industry wastes from a recovered paper mill using TGA. Characterization and gasification test [Artikel] // Waste Management. - 2016.

Roth Margarete Aufschlüsse von Buchenholz mit wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln [Buch]. - Karlsruhe : Universität Karlsruhe, 1984.

Ruß Winfried Möglichkeiten zur Verwertung der Reststoffe Treber, Kieselgurschlamm und Altetiketten bei der Herstellung von Asphalt und Ziegeln [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 1995.

Santos J.C. und Antunes F.A.F. Chapter 9 – Biomass Pretreatment With Oxalic Acid for Value-Added Products [Journal] // Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery. - 2016. - S. 187–208.

Schacht Mathias Vergleichende Untersuchungen zur Zellstoffbleiche mit chlorhaltigen und chlorfreien Bleichmitteln [Buch]. - Darmstadt : Technische Universität Darmstadt, 2001.

Scharf Peter Energieversorgung eines Brauereibetriebes mit Brauereireststoffen [Buch]. - Freising : Technische Universität München, 1993.

Schein Christian Zum kontinuierlichen Trennpresen biogener Feststoffe in Schneckenometrien am Beispiel geschälter Rapssaat [Buch]. - Uni Duisburg-Essen : [s.n.], 2002.

Scherer P.A. Biogastechnik- Grundlagen und Besonderheiten der anaeroben Prozeßführung [Buch]. - Berlin : EF Verlag für Energie und Umweltschutz, 1989.

Schlegel Dietrich Zur Förderung wandgleitender plastischer Materialien in Schneckenmaschinen, Habilitationsschrift [Buch]. - Technische Hochschule Aachen : [s.n.], 1982.

Schneider F.H. und Khoo D. Trennpresen - Versuch einer Bestandsaufnahme experimenteller Arbeiten [Artikel] // Fette Seifen Anstrichmittel. - 1986. - S. 329-340.

Schneider F.H. und Raß M. Trennpresen geschälter Rapssaat - Zielsetzung und verfahrenstechnische Probleme [Artikel] // Fett/Lipid, VCH Verlagsgesellschaft Weilheim. - 1997. - S. 91-98.

Schürch C The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin [Journal] // Journal of the American Chemical Society. - 1952. - Bde. 5061 - 5067. - S. 74.

Schütz F und Knackstedt W Cellulosechemie [Buch]. - 1942.

Schwarzenbach G. Die Acidität der schweren Halogenkohlenstoffe und der Perchlorsäure in Essigsäure als Lösungsmittel [Journal] // Helvetica Chemie Act. - 1953. - 7 : Bd. 42. - S. 2343-2355.

Segal L. und Creely J.J. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer [Journal] // Textile Research Journal. - 1959. - S. 786 - 794.

Seyfried [et al.] Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern. 2. Arbeitsbericht des ATV Fachausschusse 7.5 Technologische Beurteilungskriterien zur anaeroben Abwasserbehandlung [Artikel] // Korrespondenz Abwasser, Abfall 1993 (40), Nr. 2. - 1993. - S. 217-223.

Shimada K. Condensation reaktions of softwood and hardwood lignin model compounds under organic acid cooking conditions. [Journal] // J. Wood Chem. Technol. . - 1997. - 1,2 : Bd. 17. - S. 57-72.

Silva Juliana Cristina da, Oliveira Rubens Chaves de und Neto Armando da Silva Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties [Artikel] // International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials. - 2013.

Singh J. und Bargale P.C. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression [Artikel] // Journal of Food Engineering. - 2000. - S. 75–82.

Singh R. [et al.] A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential [Journal] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2014. - S. 713–728.

Sipahi Saglam Eray Synthese und Charakterisierung spezieller Cellulose-Pfropfcopolymerer [Buch]. - Darmstadt : Technische Universität Darmstadt, 2003.

Sohn A.W. und Lenel P.O. Das Papier 3 109 [Buch]. - 1949.

Sriti Jazia [et al.] Extraction of coriander oil by twin-screw extruder: Screw configuration and operating conditions effect [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2012. - S. 355–360.

Struschka M Holzverbrennung in Feuerungsanlagen - Grundlagen, Emissionen, Entwicklung schadstoffarmer Kachelöfen [Buch]. - Düsseldorf : Verein Deutscher Ingenieure., 1993. - Schriftenreihe „VDI-Fortschrittsberichte“, Reihe „Umwelttechnik“, 108 .

Surmann P. Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2. Methoden. [Buch]. - Nürnberg : Springer Verlag, ISBN: 3- 540-52688- 9 Band 2., 1991.

Tokarskia Stanislaw [et al.] Comparative assessment of the energy effects of biomass combustion and co-firing in selected technologies [Journal] // Energy. - 2015. - S. 24–32.

Tschirner Ulrike Untersuchungen zum Ligninabbau in wässrig-organischen Lösungsmitteln [Buch]. - Karlsruhe : Universität Karlsruhe, 1984.

TUM, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie Demonstrationsanlage zur kombinierten Treberverbrennung/-vergärung am Standort einer Brauerei, Projektantrag "Demotreber" FZJ-303-1791-019 [Bericht]. - Straubing : [s.n.], 2011.

TUM, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie Optimierte Energetische Nutzung eines nassen Abfalls (Biertreber) durch Kombination biologischer, mechanischer und thermischer Verfahren, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben [Bericht]. - Straubing : [s.n.], 2012.

Uitterhaegen Evelien [et al.] New Renewable and Biodegradable Fiberboards from a Coriander Press Cake [Journal] // Journal of Renewable Materials. - Journal of Renewable Materials : [s.n.], 2016. - S. 225-238.

Vandenbossche Virginie [et al.] Suitability assessment of a continuous process combining thermo-mechano-chemical and bio-catalytic action in a single pilot-scale twin-screw extruder for six different biomass sources [Journal] // Bioresource Technology. - 2016. - S. 146–153.

Vanderghem C. [et al.] Optimization of formic/acetic acid delignification of Miscanthus × giganteus for enzymatic hydrolysis using response surface methodology [Journal] // Industrial Crops and Products. - 2012. - S. 280–286.

Verein Deutscher Ingenieure (VDI) Vergärung organischer Stoffe [Bericht]. - [s.l.] : VDI-Richtlinie 4630, 2006.

Vicente E.D. [et al.] Emissions from the combustion of eucalypt and pine chips in a fluidized bed reactor [Journal] // Journal of Environmental Sciences. - 2016. - S. 246–258.

Ward J.A. Processing High Oil Content Seeds in Continuous Screw Presses [Journal]. - Journal of the American Oil Chemists' Society : [s.n.], Juni 1976. - S. 261-264.

Warnatz J, Maas U und Dibble R.W Verbrennung [Buch]. - [s.l.] : Springer Verlag, 2001. - ISBN-10: 3642626580.

Welter Heinz-Josef Untersuchungen zur Rheologie dispers-plastischer Materialien und zu deren Fließverhalten in flachen Schneckenkanälen, Dissertation [Buch]. - Technische Hochschule Aachen : [s.n.], 1985.

Werner Hans Das Betriebsverhalten der zweiwelligen Knetscheiben-Schneckenpresse vom Typ ZSK bei der Verarbeitung von hochviskosen Flüssigkeiten, Dissertation [Buch]. - Technische Universität München : [s.n.], 1975.

Wheatley Andrew und Hobson P. N. Anaerobic Digestion: modern Theory and Practice [Buch]. - London, New York : Elsevier Applied Science, 1993.

White James L. und Potente Helmut Screw Extrusion [Buch]. - München : Carl Hanser Verlag, 2013.

Willems P. und Kuipers N.J.M. A consolidation based extruder model to explore GAME process configurations [Artikel] // Journal of Food Engineering 90. - 2009. - S. 238-245.

Xiaohui Ju, Courtnee Grego und Xiao Zhang Specific effects of fiber size and fiber swelling on biomass substrate surface area and enzymatic digestibility [Artikel] // Bioresource Technology. - 2013.

Yinxin Z, Jishi Z und Yi M Preparation and Application of Biochar from Brewery's Spent Grain and Sewage Sludge [Journal] // The Open Chemical Engineering Journal. - 2015. - S. 14-19.

Zajíc J., Volhejn E. und Jirousek A. Abhängigkeit der Radialdrücke in der Schneckenpresse von den technologischen Bedingungen beim Rapssamenpressen [Artikel] // Fette Seifen Anstrichmittel. - 1986. - 6 : Bd. 88. - S. 231-238.

Zanker Gerald, Kepplinger Werner und Pecher Christian Incineration of Solid Food Waste: A Projekt about Spent Grain [Buchabschnitt] // Utilization of BY-Products and Treatment of Waste in the Food Industry / Buchverf. Russ Winfried und Oreopoulou Vasso. - [s.l.] : Springer, 2007.

8 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
%	Prozent
\dot{Q}	Leistung
\dot{m}	Massenstrom
°	Grad
°C	Grad Celsius
a	Jahr
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BimSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
BTG	Biertreber gepresst
c	Konzentration
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d	Tag
FiHS	Fichtenhackschnitzel
FISH	Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung
FWL	Feuerungswärmeleistung
g	Gramm

Ges.-C	Flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen
GV	Glühverlust
GWP	Global Warming Potential
h	Stunde
HHS	Holz hackschnitzel
H _o	Oberer Heizwert
H _u	Unterer Heizwert
H _z	Herz
J	Joule
K	Kelvin
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
l	Liter
L	Länge
m	Meter
m	Masse
M	Molare Masse
M	Drehmoment
Mass.-%	Massenprozent
Mio.	Millionen
Mol	SI- Einheit der Stoffmenge

n	Stoffmenge
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NEL	Nettoenergiewert Laktation
N-	Norm-
NWL	Nennwärmeleistung
oTS	Organische Trockensubstanz
P	Leistung
p	Druck
Pa	Pascal
PAK	Polyzyklische aromatische Verbindungen
ppm	Parts per Million
PTS	Papiertechnische Stiftung in München
s	Sekunde
SME	Spezifische mechanische Energieeinleitung
t	Zeit
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TFZ	Technologie- und Förderzentrum
THG	Treibhausgas
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz

U	Umdrehung
U_{ax}	Axiale Schneckenvorschubgeschwindigkeit
V	Volumen
VDI	Verband deutscher Ingenieure
Vol.-%	Volumenprozent
WBT	Weihenstephaner Biogasertragstest
wf	wasserfrei
WZW	Wissenschaftszentrum Weihenstephan
α	Axialer Förderwirkungsgrad
γ	Scherrate
ϵ_{Press}	Kritische Presseffizienz
η	Wirkungsgrad
ϑ	Temperatur
ρ	Dichte
τ	Schubspannung
Ω	Förderverhältnis
ω	Winkelgeschwindigkeit

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 „Cellulose-Molekül / Cellobiose-Einheit“ (Kettunen, 2006).....	11
Abbildung 2-2 „Wasserstoffbrücken in Cellulose“ (Kettunen, 2006).....	12
Abbildung 2-3 „Grundbausteine von Lignin“ (Kettunen, 2006).....	13
Abbildung 2-4 „Mögliches Strukturschema von Lignin“ (Kettunen, 2006).....	14
Abbildung 2-5 „Allgemeine Trocknungsvarianten“ (Kraume, 2004).....	16
Abbildung 2-6 „Anordnungsmöglichkeiten von Seihersstäben“ (Schein, 2002).....	20
Abbildung 2-7 „Druckverlauf in Schneckenpressen“ (Schein, 2002).....	21
Abbildung 2-8 „Gestaltungsvarianten von Schneckenwellen“ (Schein, 2002).....	22
Abbildung 2-9 „Nucleophile Additions- und Eliminierungsreaktionen von Chinonmethid in Abhängigkeit des pH-Wertes“ (Fengel, et al., 1984).....	44
Abbildung 2-10 „Spaltung von β -O-4 Bindungen“ (Gierer, 1982).....	45
Abbildung 2-11 „Kondensationsreaktionen in alkalischen Lösungen“ (Gierer, 1985).....	46
Abbildung 2-12 „Kondensationsreaktionen in sauren Lösungen“ (Gierer, 1970).....	47
Abbildung 2-13 „Mechanismus der sauren Hydrolyse von glykosidischen Bindungen“ (Fengel, et al., 1984).....	48
Abbildung 3-1 Versuchsstand der Seiherschneckenpresse. Bauteile: 1. Vorratsbehälter, 2. Dosierschnecke, 3. Einlauf, 4. Presskammer, 5. Presskammer Austrag, 6. Elektromotor/Keilriemen, 7. Sammelbecken, 8. Sammelbehälter.....	63
Abbildung 3-2 Schneckenwelle der Versuchspresse mit den jeweiligen Sektionen für den Einbau der unterschiedlichen Segmente.....	64
Abbildung 3-3 Biogasreaktor im Technikumsmaßstab.....	66
Abbildung 3-4 Vorlagebehälter (links) und Container-Biogasanlage (rechts). Bauteile: 1. Rührwerk, 2 und 3. Schlauch, 4. Exzentrerschneckenpumpe, 5. Nassfermenter, 6. Trommelgaszähler.....	67
Abbildung 3-5 Rahmen für die CSB-Bilanzierung mit den berücksichtigten Stoffströmen im Zu- und Ablauf.....	71
Abbildung 3-6 Prinzip-Skizze einer Muldenfeuerung.....	74

Abbildung 3-7 Prinzip-Skizze einer Rostfeuerung	75
Abbildung 3-8 Schematische Darstellung des Versuchsstandes für Aufschlüsse unter Überdruck. Bauteile: 1. Manometer, 2. Temperatur- / Drucksensor, 3. Edelstahlbecher, 4. Probe mit Aufschlussflüssigkeit, 5. Glashülse, 6. Magnetrührer, 7. Heizmantel.....	86
Abbildung 3-9 Schematische Darstellung des Versuchsstandes zur anaeroben Hydrolyse der flüssigen Rückstände. Bauteile: 1. Glasstandflasche, 2. Rührfisch, 3. Magnetrührer, 4. Temperatursensor, 5. 6. Glasröhre mit Glaskapillare, 7. Schlauch, Rotilabo, 8. Glasflasche, 9. Sperrflüssigkeit, 10. Ventil, 11. Tedlar Gasbeutel, 12. Olive mit Septum.....	92
Abbildung 4-1 Wassergehalt der gepressten Biotreber in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den Wassergehalt bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.	100
Abbildung 4-2 Effizienz der Schneckenpresse in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen die Presseeffizienz bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.	101
Abbildung 4-3 Chemischer Sauerstoffbedarf der Presswasser-Expulsate in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den chemischen Sauerstoffbedarf bei einer Drehzahl von jeweils 10, 12, 15 und 20 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.	102
Abbildung 4-4 Austrag des in den Biotrebern in Form von Protein enthaltenen Stickstoffs während des Pressvorgangs in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Balken zeigen jeweils bei einer Drehzahl von 10,1 und 20,1 Umdrehungen pro Minute den in den gepressten Biotrebern verbleibenden, den in das Presswasser überführten sowie die daraus resultierende relative Reduktion des Gehalts an Stickstoff in den Presstrebern.....	103
Abbildung 4-5 Biotreber Massenstrom (Mittelwert aller entsprechenden Versuchsreihen) durch die Seiherschneckenpresse in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den Massenstrom bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.	104
Abbildung 4-6 Eingebachte Pressleistung in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen die eingebachte Leistung bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung.....	105

- Abbildung 4-7 Eingesetztes Drehmoment in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen das eingesetzte Drehmoment bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung. 106
- Abbildung 4-8 Spezifische mechanische Energieeinleitung in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen die spezifische mechanische Energieeinleitung bei einer Drehzahl von jeweils 10, 15, 20 und 25 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung..... 106
- Abbildung 4-9 Erreichte Δ TS-Werte der Versuche unter Verwendung eines Presszylinders mit einer Geometrie entsprechend Konfiguration 1. Die Datenpunkte zeigen die Δ TS-Werte der Proben mit den Versuchsnummern 1 bis 9, die im Laufe des Versuchslaufes entnommen wurden, im Verhältnis zu einer frischen Biertreber-Probe mit Standardabweichung. 109
- Abbildung 4-10 Erreichte Δ TS-Werte der Versuche unter Verwendung eines Presszylinders mit einer Geometrie entsprechend Konfiguration 2. Die Datenpunkte zeigen die Δ TS-Werte der Proben mit den Versuchsnummern 1 bis 7, die im Laufe des Versuchslaufes entnommen wurden, im Verhältnis zu einer frischen Biertreber-Probe mit Standardabweichung. 110
- Abbildung 4-11 Erreichte Δ TS-Werte der Versuche unter Verwendung eines Presszylinders mit einer Geometrie entsprechend Konfiguration 6. Die Datenpunkte zeigen die Δ TS-Werte der Proben mit den Versuchsnummern 1 bis 5, die im Laufe des Versuchslaufes entnommen wurden, im Verhältnis zu einer frischen Biertreber-Probe mit Standardabweichung. 111
- Abbildung 4-12 Biertreber Massenstrom durch die Seiherschneckenpresse (Konfiguration 6) in Abhängigkeit von der Drehzahl der Schneckenpresse. Die Datenpunkte zeigen den Massenstrom bei einer Drehzahl von jeweils 9, 12, 15, 18, 20 und 22 Umdrehungen pro Minute mit Standardabweichung..... 112
- Abbildung 4-13 Verbrennung eines pelletierten Pressrückstandes von gepressten Biertrebern mit einem TS-Gehalt von zirka 60 %. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde, dem Vorofen, der Nachbrennkammer sowie im Rauchgas während der Muldenfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 1..... 126
- Abbildung 4-14 Verbrennung eines pelletierten Pressrückstandes von gepressten Biertrebern mit einem TS-Gehalt von zirka 77 %. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde, dem Vorofen, der Nachbrennkammer sowie im Rauchgas während der Muldenfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 2..... 127

Abbildung 4-15 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 1.....	130
Abbildung 4-16 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 2.....	131
Abbildung 4-17 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 30 Mass.-% Pressrückstand und 70 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 3.....	133
Abbildung 4-18 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 4.....	135
Abbildung 4-19 Verbrennung eines Brennstoffgemisches, bestehend aus 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzeln. Gezeigt sind die Temperaturverläufe in der Brennmulde sowie an drei unterschiedlichen Punkten im Brennraum während der Rostfeuerung in Abhängigkeit von der Zeit, Versuch 5.....	137
Abbildung 4-20 CO-Emission beim Einsatz von verschiedenen Brennstoffgemischen aus Birtrebern und Fichtenhackschnitzeln (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel (FiHS) als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Birtreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %).....	142
Abbildung 4-21 Ges.-C-Emissionen beim Einsatz von verschiedenen Brennstoffgemischen aus Birtrebern und Fichtenhackschnitzeln (FiHS) (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Birtreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %).....	142
Abbildung 4-22 Staubemissionen beim Einsatz von verschiedenen Gemischen aus Birtrebern, Fichtenhackschnitzeln (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel (FiHS) als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19	

Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Biertreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %).....	143
Abbildung 4-23 NO _x -Emissionen beim Einsatz von verschiedenen Gemischen aus Biertrebern, Fichtenhackschnitzeln (jeweils Mittelwert aus drei Messungen mit Spannweite) und reine Fichtenhackschnitzel (FiHS) als Vergleichsbrennstoff (Mittelwert aus 19 Messungen mit Spannweite). Gewichtsanteile Biertreber in Mischungen: 1 = 10 %, 2 = 25 %, 3 = 50 %, 4 = 75 %).....	144
Abbildung 4-24 Änderung des pH-Wertes der verwendeten Aufschlussflüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. Gezeigt sind vier Versuche, bei denen jeweils die identische Menge an aufzuschließenden Biertrebern mit einer identischen Menge an Aufschlussflüssigkeit (c(NaOH) = 10 %) bei einer Aufschlusstemperatur von 165°C jeweils 60, 45, 30 und 15 Minuten lang behandelt wurden, Probe S1.3, S1.4, S1.5, S1.6.	148
Abbildung 4-25 Exemplarisches Beispiel eines festen Rückstandes aus Biertrebern, die Probe hat eine Größe von ca. 7 auf 4 cm, Versuch S1.1.....	151
Abbildung 4-26 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Biertreber, Versuch S1.1	151
Abbildung 4-27 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von verschiedenen Aufschlussflüssigkeiten mit einer konstanten Konzentration von Ameisensäure, aber einer Reduzierung der Konzentration von Salzsäure, Probe M1.1, M2.1, M3.1	158
Abbildung 4-28 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von verschiedenen Aufschlussflüssigkeiten mit einer Reduzierung der Konzentration von Ameisensäure und einer Reduzierung der Konzentration von Salzsäure, Probe M13.1, M14.1.....	159
Abbildung 4-29 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten aus reiner Ameisensäure im Vergleich zu reiner Salzsäure, Probe M9.1, M10.1.....	159
Abbildung 4-30 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit einer Reduzierung der Gesamtsäurekonzentration von Ameisen- und Salzsäure, Probe M7.1, M8.1	161
Abbildung 4-31 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Biertrebern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit konstanter	

Konzentration von Essigsäure und einer Reduzierung der Konzentration von Salzsäure, Probe L1.1, L2.2, L3.1	162
Abbildung 4-32 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Birtreibern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit konstanter Konzentration von Salzsäure und einer Reduzierung der Konzentration von Essigsäure, Probe L5.1, L6.1	163
Abbildung 4-33 Faserlänge / Faserbreite mit Standardabweichung des aus den Birtreibern freigelegten Materials unter Verwendung von Aufschlussflüssigkeiten mit einer Reduzierung der Gesamtsäurekonzentration von Essig- und Salzsäure, Probe L7.1, L8.1.....	163
Abbildung 4-34 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser und Oxalsäure. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N02.1, N03.1, N04.1, N05.1 und N06.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.	165
Abbildung 4-35 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser, Ameisensäure und Oxalsäure. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N07.1, N09.1, N26.1, N24.1, N27.1, N11.1, N13.1, N01.1, N15.1, N25.1 und N08.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.....	165
Abbildung 4-36 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser, Essigsäure und Oxalsäure Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N14.1, N10.1, N16.1 und N12.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.	166
Abbildung 4-37 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus Wasser, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N22.1, N29.1, N20.1, N21.1, N28.1, N34.1, N33.1, N23.1, N30.1, N32.1 und N31.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.....	167
Abbildung 4-38 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen nahezu keine Lösung der lignocellulosen Strukturen stattgefunden hat. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N02.1, N03.1, N04.1 und N06.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.	168
Abbildung 4-39 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen nur ein sehr geringer Teil der lignocellulosen Strukturen gelöst wurde Die Balken zeigen die jeweilige	

prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N07.1, N09.1, N05.1, N22.1, N29.1, N10.1, N26.1, N24.1 und N27.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.	168
Abbildung 4-40 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen ein Großteil der lignocellulosen Strukturen gelöst wurde. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N20.1, N21.1, N28.1, N34.1, N16.1, N33.1, N12.1, N11.1, N13.1, N23.1 und N30.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.	169
Abbildung 4-41 Versuchsreihe N mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen molaren Anteilen von Wasser und Gesamtsäure, bei denen die gesamten lignocellulosen Strukturen gelöst wurden. Die Balken zeigen die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der bei den Versuchen N32.1, N31.1, N01.1, N15.1, N25.1, und N08.1 verwendeten Aufschlussflüssigkeiten.	169
Abbildung 4-42 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Birtreber, Versuch N8.1	171
Abbildung 4-43 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Birtreber, Versuch N25.1	171
Abbildung 4-44 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Birtreber, Versuch N31.1	172
Abbildung 4-45 Exemplarisches Beispiel einer mikroskopischen Aufnahme von aufgeschlossenem Birtreber, Versuch N15.1	172
Abbildung 4-46 Prozentualer Anteil unterschiedlicher Faserlängenfraktionen, Probe V21.1. Gezeigt sind die prozentualen Anteile der Faserlängenfraktion von 0,0–0,2 mm, 0,2–0,5 mm, 0,5–1,2 mm, 1,2–2,0 mm und 2,0–3,2 mm des aus den Birtrebern gewonnenen Probenmaterials.	175
Abbildung 4-47 Papierfestigkeit von Prüfblättern. Gezeigt sind die Verläufe der Reißlänge, der Berstfestigkeit, des E-Moduls sowie des Spaltf.Scott-Bond, gemessen über drei Beimischungen von 0 %, 10 % und 20 % des aus den Birtrebern unter den Versuchsbedingungen V21.1 freigelegten Materials zu Altpapierstoff.	177
Abbildung 4-48 Papiervolumen von Prüfblättern. Gezeigt sind die Verläufe der Dicke sowie des Flächengewichtes, gemessen über drei Beimischungen von 0 %, 10 % und 20 % des aus den Birtrebern unter den Versuchsbedingungen V21.1 freigelegten Materials zu Altpapierstoff.	178

Abbildung 5-1 Verbrennung verschiedener Brennstoffgemische mit der Rostfeuerung (Versuch 1: 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 2: 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 3: 30 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 4: 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzel; Versuch 5: 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzel). Gezeigt sind die bei den jeweiligen Verbrennungsversuchen ermittelten Mittelwerte der Emissionskennwerte (CO, NO _x , Gesamtstaub).....	195
Abbildung 5-2 Exemplarisches Beispiel für die Verwertung der flüssigen Rückstände, Probe 21.1. Gezeigt werden die Mittelwerte für die Erträge an Biogas und Methan in Abhängigkeit von der Zeit.	216

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 „Emissionsgrenzwerte TA-Luft“ (Bundesministerium für Umwelt, 2011b)	4
Tabelle 2-1 „Vergleich der Inhaltsstoffe von Gersten- und Weizentreber“ (Kretschmer, 1997)	8
Tabelle 2-2 „Partikelgrößen Biertreber“ (Narziß, et al., 2004)	8
Tabelle 2-3 „Elementaranalyse von Biertrebern“ (Scharf, 1993).....	9
Tabelle 2-4 „pH- und Temperaturbereiche von Glucanasen und Xylanasen“ (Hoegger, 2007)	27
Tabelle 2-5 „pH- und Temperaturbereiche von den Enzymen des Stärkeabbaus“ (Hoegger, 2007).....	28
Tabelle 2-6 „Enzyme des Fettabbaus“ (Hoegger, 2007)	29
Tabelle 2-7 „Enzyme des Proteinabbaus“ (Hoegger, 2007).....	29
Tabelle 3-1 Mess- und Kenngrößen im Zuge der Versuchsarbeiten an der Seiherschneckenpresse	61
Tabelle 3-2 Analysemethoden der Brennstoffeigenschaften (Dorfner, 2013-2015)	76
Tabelle 3-3 „Emissionsgrenzwerte TA-Luft“ (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2011).....	77
Tabelle 3-4 „Anlagentechnische Merkmale des Guntamatic Powerchip 20/30“ (Guntamatic, 2015).....	78
Tabelle 3-5 Brennstoffparameter und angewandte Prüfmethode für die Untersuchungen an den Ausgangs- und Versuchs-brennstoffen	79
Tabelle 3-6 Kontinuierlich erfasste Messgrößen und eingesetzte Messgeräte während der Verbrennungsversuche im Hackschnitzelkessel.....	82
Tabelle 3-7 „Technische Daten der Aufschlussapparatur „Modell IV“, Carl Roth“ (Carl Roth, 2013).....	87
Tabelle 3-8 Zusammensetzung der in dem Versuchsstand zur anaeroben Hydrolyse der flüssigen Rückstände verwendeten Sperrflüssigkeit	93
Tabelle 3-9 Korrekturfaktor (d) in Abhängigkeit von dem nach Formel 40 korrigierten Volumen des Verbrauchs an 0,1N KMnO ₄ Lösung (a) zur Berechnung des Kappa-Wertes	96

Tabelle 3-10 Kappa-Werte mit dem entsprechenden prozentualen Gehalt an Restlignin zur Beurteilung der Zellstoffhärte	97
Tabelle 4-1 Schneckendrehzahl der Hauptpresse mit der jeweils dazugehörigen prozentualen Antriebsleistung.....	99
Tabelle 4-2 Konfigurationen der Schneckenpresse mit den unterschiedlichen Maßen der jeweils verbauten Presszylinder	108
Tabelle 4-3 Charakterisierung des Presswassers sowie der unbehandelten Biertreber im Vergleich zu Literaturwerten (Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), 2015)	113
Tabelle 4-4 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 40 Tagen in der Technikumsanlage.....	115
Tabelle 4-5 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 40 Tagen in der Technikumsanlage.....	116
Tabelle 4-6 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Technikumsanlage.....	117
Tabelle 4-7 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Technikumsanlage.....	117
Tabelle 4-8 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 13 Tagen in der Technikumsanlage.....	119
Tabelle 4-9 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 13 Tagen in der Technikumsanlage.....	119
Tabelle 4-10 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Container-Biogasanlage	121
Tabelle 4-11 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 20 Tagen in der Container-Biogasanlage	122
Tabelle 4-12 Kenndaten zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 33 Tagen in der Container-Biogasanlage	123
Tabelle 4-13 Ergebnisse zur biologischen Verwertung der flüssigen Pressrückstände mit einer Verweilzeit von 33 Tagen in der Container-Biogasanlage	124
Tabelle 4-14 Versuch 1 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung.....	126

Tabelle 4-15 Versuch 2 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung.....	128
Tabelle 4-16 Analyse frischer Biertreber, entwässerter und getrockneter Pressrückstand (Dorfner, 2013-2015).....	129
Tabelle 4-17 Versuch 1 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 10 Mass.-% Pressrückstand und 90 Mass.-% Holzhackschnitzeln	130
Tabelle 4-18 Versuch 2 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 20 Mass.-% Pressrückstand und 80 Mass.-% Holzhackschnitzeln	132
Tabelle 4-19 Versuch 3 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 30 Mass.-% Pressrückstand und 70 Mass.-% Holzhackschnitzeln	134
Tabelle 4-20 Versuch 4 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 40 Mass.-% Pressrückstand und 60 Mass.-% Holzhackschnitzeln	136
Tabelle 4-21 Versuch 5 – Emissionswerte (CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , NO _x , Gesamtstaub) während der Muldenfeuerung mit 50 Mass.-% Pressrückstand und 50 Mass.-% Holzhackschnitzeln	138
Tabelle 4-22 Feuerungstechnische Kenngrößen (Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert) der untersuchten Brennstoffe	139
Tabelle 4-23 Elementarzusammensetzung der untersuchten Brennstoffe, Hauptelemente..	140
Tabelle 4-24 Elementgehalte der untersuchten Brennstoffe.....	140
Tabelle 4-25 Betriebsbedingungen (Luftüberschusszahl, Wärmeleistung, Abgastemperatur, feuerungstechnischer Wirkungsgrad) während der Emissionsmessungen (jeweils Mittelwert aus drei Messwerten)	145
Tabelle 4-26 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlichen Konzentrationen der Aufschlussflüssigkeit, der Temperatur, sowie der Aufschlusszeit	146
Tabelle 4-27 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Konzentration der Aufschlussflüssigkeit und konstanter Aufschlusstemperatur bei	

unterschiedlichen Aufschlusszeiten und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.3, S1.4, S1.5, S1.6	147
Tabelle 4-28 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Konzentration der Aufschlussflüssigkeit und konstanter Aufschlusstemperatur bei unterschiedlichen Aufschlusszeiten und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.1, S1.2.....	148
Tabelle 4-29 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Konzentration der Aufschlussflüssigkeit und konstanter Aufschlusszeit bei unterschiedlichen Aufschlusstemperaturen und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.6, S1.7, S1.8, S1.9	149
Tabelle 4-30 Versuchsreihen zur alkalischen Hydrolyse von Biertrebern mit konstanter Aufschlusstemperatur und konstanter Aufschlusszeit bei unterschiedlichen Konzentrationen und einer unterschiedlichen Abnahme des pH-Wertes (Δ pH) der Aufschlussflüssigkeit, Probe S1.2, S1.3.....	150
Tabelle 4-31 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Ameisensäure - Salzsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren	153
Tabelle 4-32 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Essigsäure - Salzsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren	154
Tabelle 4-33 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Ameisensäure - Essigsäure - Oxalsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren	154
Tabelle 4-34 Versuchsreihen zur sauren Hydrolyse von Biertrebern mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Essigsäure - Schwefelsäure) und Konzentration der in der Aufschlussflüssigkeit enthaltenen Säuren	156
Tabelle 4-35 Versuchsreihen zur Wiederverwertung der sauren Aufschlussflüssigkeit.....	157
Tabelle 4-36 Versuchsreihe M mit Aufschlussflüssigkeiten, bestehend aus unterschiedlichen Anteilen von Ameisensäure, Salzsäure und Wasser, bei denen kein vollständiger Aufschluss der lignocellulosen Strukturen stattgefunden hat	160
Tabelle 4-37 Quantitative Ergebnisse von Aufschlüssen verschiedener Biertreber (Hell, Weizen, Dunkel, Maischefilter)	174

Tabelle 4-38 Durchschnittliche Länge der aus verschiedenen Biertrebern (Hell, Weizen, Dunkel, Maischefilter) gewonnenen Fasern	175
Tabelle 4-39 Vergleich der aus Biertrebern gewonnenen Fasern (Probe V21.1) mit Fasern aus Altpapier (Bos, et al., 2006).....	176
Tabelle 4-40 Analyse der aus Biertrebern gewonnenen Fasern, Probe V21.1	176
Tabelle 4-41 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe V21.1 ...	179
Tabelle 4-42 Elementaranalyse der Hydrolyserückstände, Probe V21.1	180
Tabelle 4-43 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe N15.1 ...	181
Tabelle 4-44 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe N30.1 ...	181
Tabelle 4-45 Ergebnisse des anaeroben Abbaus der Hydrolyserückstände, Probe L8.1.....	181
Tabelle 5-1 Energiebilanz der biologischen Verwertung des Presswassers	192
Tabelle 5-2 Potenzial für die Einsparung von Treibhausgasen durch die biologische Verwertung des bei der Pressung von Biertrebern anfallenden Presswassers.....	193
Tabelle 5-3 Feuerungstechnische Kenngrößen (Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert) der untersuchten Brennstoffe	196
Tabelle 5-4 Elementgehalte der gepressten Biertreber im Vergleich zu Fichtenhackschnitzeln, alle Angaben in mg/kg, bezogen auf die Trockenmasse	197
Tabelle 5-5 Treibhausgaspotenzial (Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), 2013)	200
Tabelle 5-6 Energiebilanz bei der thermischen Verwertung der bei der Pressung von Biertrebern anfallenden festen Rückstände	201
Tabelle 5-7 Potenzial für die Einsparung von Treibhausgasen durch die thermische Verwertung der bei der Pressung von Biertrebern anfallenden festen Rückstände.....	202
Tabelle 5-8 Mittelwerte für Biogas- und Methanerträge (Scharf, 1993).....	215