

Wie kann der Effekt des Substrataufschlusses am Beispiel Enzymeinsatz bewertet werden?

Dr.-Ing. Liane Müller



Stand der Technik

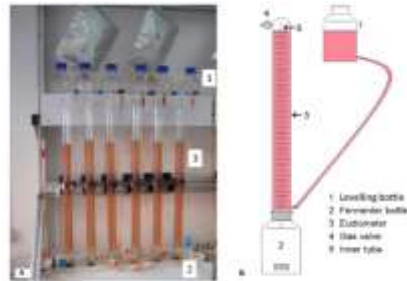


- **Bereits viele nationale und internationale Projekte zur Desintegration insb. Enzymzugabe**
- **Namenhafte Vertreiber von Additiven haben auch Enzyme im Portfolio (Miavit, Schaumann, DSM, ASA u.v.m.)**
- **Versprochene Effekte variieren:**
 - Beschleunigung des Abbaus von langsam bzw. schwer abbaubaren Substraten (z.B. Cellulose)
 - verringerte Viskosität/ Reduzierung von Schwimmdecken
 - Prozessstabilisierung
 - (verstärkter) Einsatz alternativer Substrate im Biogasprozess
 - Gesteigerte Gasproduktion
- **Eindeutiger wissenschaftlicher Nachweis bisher nicht möglich**
- **Beobachtungen sind widersprüchlich**



Demonstrating more efficient enzyme production to increase biogas yields - Grant Agreement n. 720714

Stand der Technik

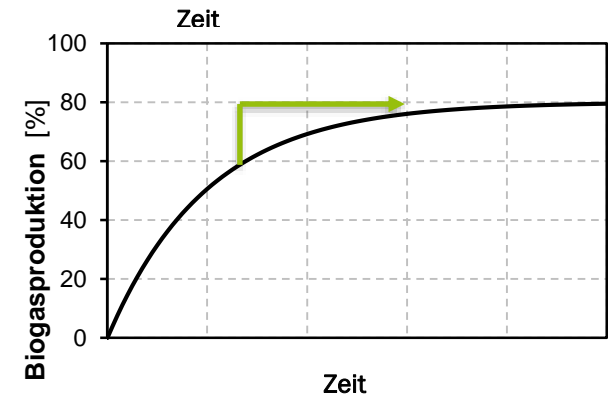
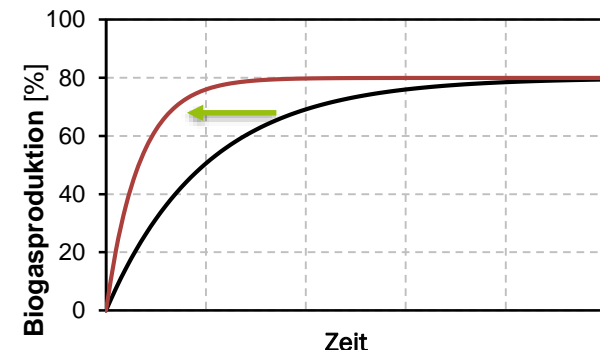
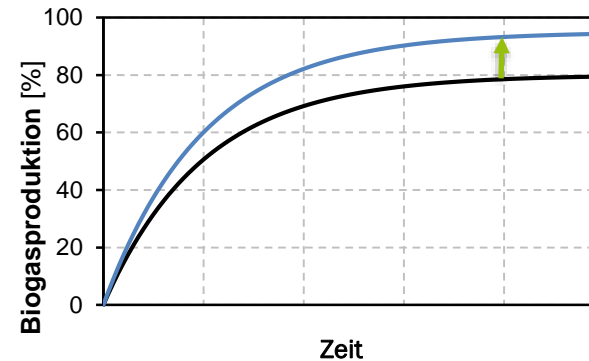


Maßstab	Batch-Tests	quasi-kontinuierliche Reaktoren im Labor	Praxis
Berichtete Effekte	Anstieg des CH ₄ -Potentials bei der Vergärung von Maissilage, Roggenschrotsilage, Rindermist und Futterresten (Quiñones et al. 2009)	Erhöhte Biogasproduktion und erhöhter CH ₄ -Gehalt bei Maissilage, Roggenschrotsilage, Rindermist, Grassilage (Quiñones et al. 2011)	Gesteigerte Biogasbildung bei 30 Praxisanlagen (Gerhardt) 30% Leistungssteigerung (150 kW-Anlage mit Rindergülle, Maissilage, Rasenschnitt) und Viskositätssenkung (500 kW-Anlage mit Rinderfestmist) [Gerhardt und van den Heuvel 2009]
	Gärrest einer großtechnischen Anlage + Enzyme → kein Einfluss auf CH ₄ -Bildung (Brulé et al. 2011)	Kein Einfluss auf Biogasbildung oder Viskosität von 5 z.T. kommerziellen Produkten bei der Vergärung von Maissilage (Binner et al. 2011)	Keine eindeutigen Effekte in 10 Biogasanlagen (FNR-Projekt BiogasEnzyme - Heiermann et al. 2014)

Effekte einer enzymatischen Desintegration



- **Erhöhung des genutzten Anteils an fermentierbarer organischer Trockensubstanz (FoTS)**
- **Beschleunigung des Abbaus an FoTS**
- **Verbesserung rheologischer Eigenschaften des Gärmediums**
- Senkung der Scheinviskosität
- Bessere Durchmischung
- Reduktion von Schwimmschichten
- Verringerung von Totzonen



Herausforderungen beim Nachweis möglicher Effekte



- **Auswahl des Testsystems**
- Nachweis auf Biogasprozess
 - Batch-Tests
 - Quasi-kontinuierliche Reaktoren im Labor
 - Großtechnische Biogasanlagen
- Änderung der rheologischen Eigenschaften
 - Labormaßstab
 - Großtechnischer Prozess
- **Art und Wirkungsweise der Enzyme**
- **Applikation und Dosierung der Präparate**

Herausforderungen beim Nachweis möglicher Effekte



Auswahl des Testsystems

Batch-Tests	quasi-kontinuierliche Reaktoren im Labor	Praxis
Biogasbildungspotential (Kinetik) Übertragbarkeit?	Biogasertrag (Potential und Kinetik) Übertragbarkeit?	Biogasertrag, (Potential, Kinetik, Rheologie) Präzision Messung?
Kein Nachweis auf Einflüsse der Viskosität	Großer Versuchsaufwand → vergleichende Versuche mit Mehrfachbestimmung	Einhaltung gleich bleibender Versuchsbedingungen (Substratzusammensetzung und Qualität)
Keine kontinuierlichen Effekte nachweisbar (→ diskontinuierliches System)	Meist optimale Prozessbedingungen (Durchmischung, HRT, B_R)	ungenügende Messtechnik erschwert Nachweis (Ausstattung, Messpunkte)
Andere oTS-Verhältnisse als im kontinuierlichen Prozess	Kein direkter Nachweis auf Reduzierung von Schwimmdecken möglich (ideale Durchmischung)	Ungünstige Verfahrensbedingungen (unzureichende Durchmischung, Toträume)

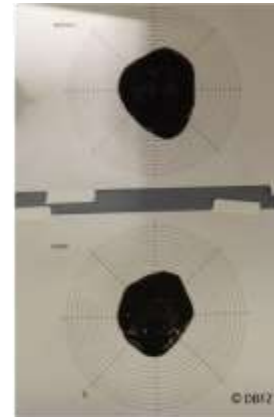
→ mögliche Effekte liegen meist im Fehlerbereich der Messtechnik



Demonstrating more efficient enzyme production to increase biogas yields - Grant Agreement n. 720714

Herausforderungen beim Nachweis möglicher Effekte

- Vereinfachte labortechnische Untersuchungsansätze (z.B. Auslaufbehälter, geneigte Ebene) für newtonsche Medien
→ für Gärreste ungeeignet



- Untersuchungen im Rotationsviskosimeter werden durch Faseranteile erschwert, gesiebte Proben repräsentieren keine praxisrelevanten Aussagen (u.a. in Hreiz et al. 2017)

Herausforderungen beim Nachweis möglicher Effekte



Art/Wirkungsweise und Applikation der Enzyme

- **Für die vorliegenden Prozessbedingungen geeignete Enzympräparate (pH- und Temperatur-Optima)**
- **Je nach Zugabeort liegen unterschiedliche Reaktionsbedingungen und -zeiten vor (Hydrolyse/Vorgrube, Fermenter, Nachgärer)**
- **Stabilität gegenüber Inhibitoren und mikrobiellen Abbau**
- **Wirtschaftlichkeit beeinflusst Enzymdosierung**
- zu gering dosiert → keine Effekte
- zu hohe Dosierung → ggf. Effekte, hohe Beschaffungskosten, ggf. negative Prozessbeeinflussung
- **Biogaspotential der Enzympräparate wird meist nicht berücksichtigt (Zuschlagstoffe als Stabilisator)**

Horizon 2020 Projekt - DEMETER



- **Förderprogramm: H2020 - BBI-JU-2015**
- **Konsortium bestehend aus:**
 - Enzymhersteller
 - Vermarkter von Additiven
 - Biogasanlagenhersteller
 - Biogasanlagenbetreiber
 - Consultingunternehmen
 - Forschungsinstitut
- **Projektlaufzeit: 01.08.2016 - 31.07.2019**
- **Website: <http://www.demeter-eu-project.eu/>**

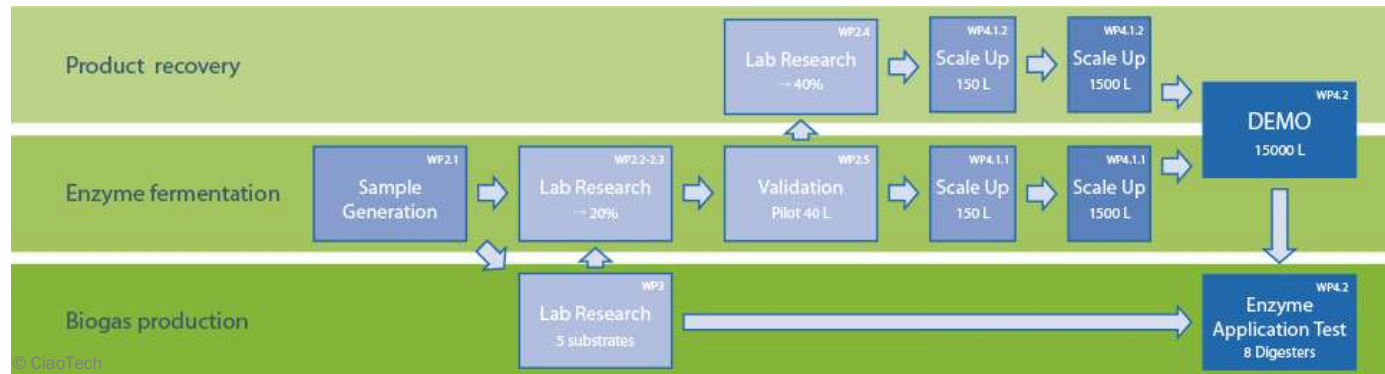


Demonstrating more efficient enzyme production to increase biogas yields - Grant Agreement n. 720714

Ziele und Vorgehensweise im H2020-Projekt DEMETER

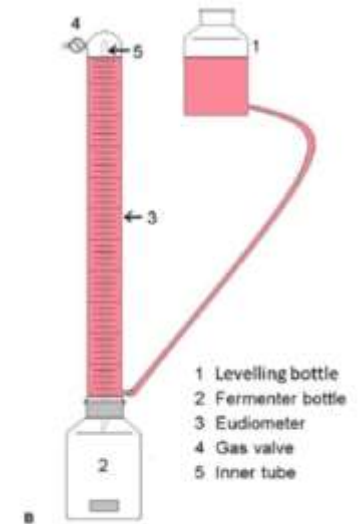
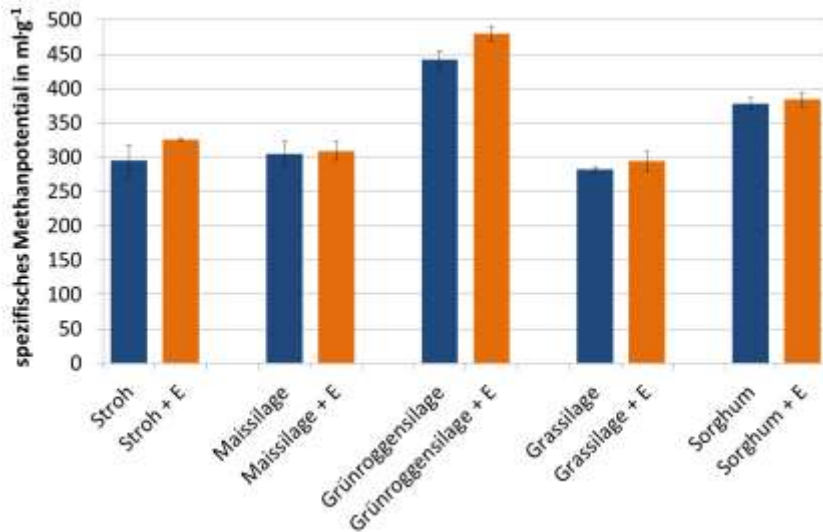


- **Vielversprechendes Enzym C1 für den Biogasprozess aus Fermentation von *Myceliophthora thermophila* C1**
- **Ziele:**
 1. Optimierung und Ertragssteigerung der Enzymherstellung
 2. Scale-up der Enzymproduktion auf 15.000 Liter
 3. Test des Enzymproduktes im Biogasprozess mittels Labor- und Praxisversuchen



Ergebnisse

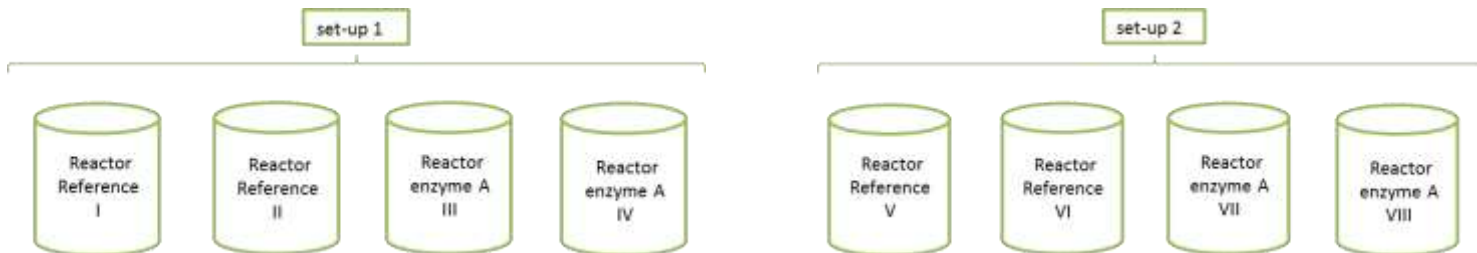
Batch-Tests



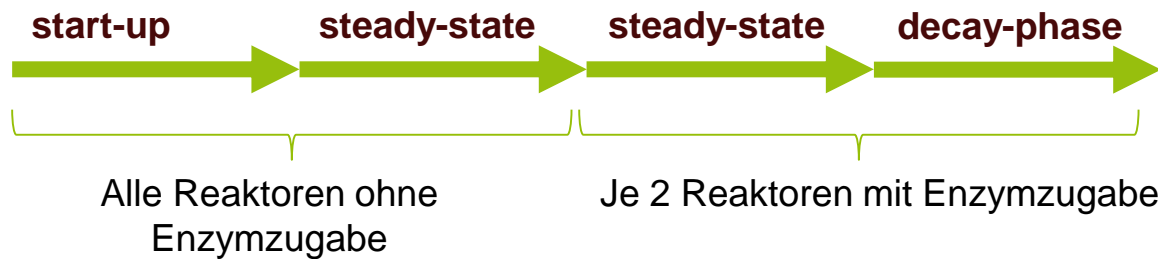
	Stroh	Stroh+C1	Mais-silage	Mais-silage+C1	Grünroggen-silage	Grünroggen-silage+C1	Gras-silage	Gras-silage+C1	Sorghum	Sorghum+C1
k in d ⁻¹	0,11	0,12	0,16	0,19	0,28	0,30	0,11	0,13	0,18	0,20

Quasi-kontinuierliche Gärversuche

HRT	40 d
B_R	$3.5 \text{ g} \cdot (\text{l} \cdot \text{d})^{-1}$
Hauptsubstrat	Stroh (set-up 1) Grünroggensilage (set-up 2)
Co-Substrat	Rindergülle

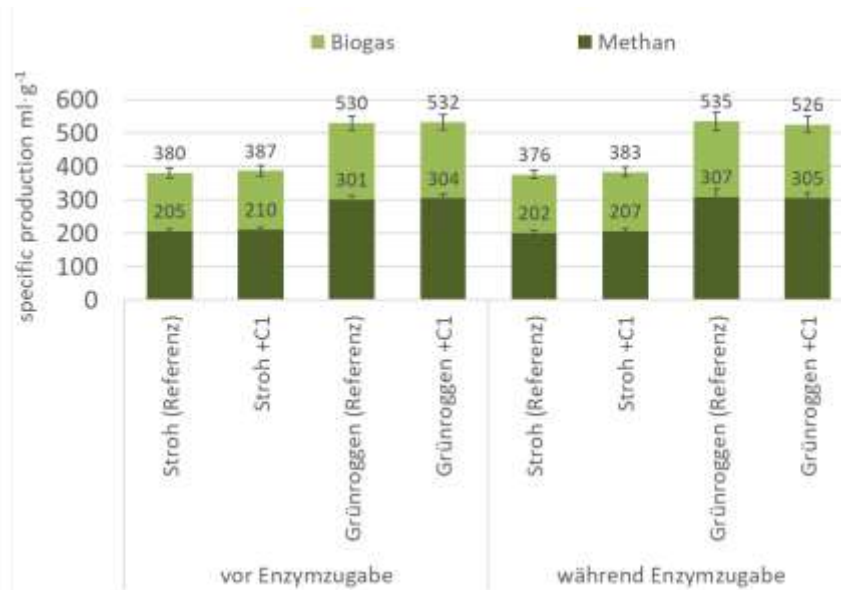


Quasi-kontinuierliche Gärversuche



	Stroh (Referenz)		Stroh + C1		Grünroggensilage (Referenz)		Grünroggensilage + C1	
	ohne	während	ohne	mit	ohne	während	ohne	mit
pH	7.5 ± 0.0 (n=25)	7.5 ± 0.0 (n=14)	7.5 ± 0.0 (n=25)	7.5 ± 0.0 (n=14)	7.6 ± 0.0 (n=28)	7.6 ± 0.1 (n=29)	7.6 ± 0.0 (n=26)	7.6 ± 0.1 (n=29)
FOS in g·l⁻¹	2.2 ± 0.2 (n=25)	2.1 ± 0.1 (n=12)	2.0 ± 0.2 (n=25)	2.0 ± 0.1 (n=12)	2.1 ± 0.2 (n=27)	2.2 ± 0.1 (n=26)	2.1 ± 0.1 (n=27)	2.1 ± 0.1 (n=26)
NH₄-N in g·l⁻¹	2.1 ± 0.2 (n=13)	2.1 ± 0.1 (n=12)	2.1 ± 0.2 (n=13)	1.9 ± 0.1 (n=6)	2.5 ± 0.1 (n=14)	2.4 ± 0.1 (n=14)	2.5 ± 0.1 (n=14)	2.3 ± 0.1 (n=14)

Quasi-kontinuierliche Gärversuche



➔ Trotz sehr guter vergleichbarer Versuchsbedingungen keine Effekte auf Biogasbildung, FoTS-Abbau und Kinetik

FoTS-Abbau in %	Referenz 1	Referenz 2	+ C1 1	+ C1 2
Stroh	72.1	70.9	72.2	70.7
Grünroggensilage	82.7	83.7	83.7	83.7

Ergebnisse



Großtechnische Versuche an der FBGA

	3.1.0 (+C1)	3.2.0 (Referenz)
Reaktortyp	Rührkessel	
Rührsystem	Zentrales Rührwerk	
Substrate	Sorghumsilage + Rindergülle	
B_R in $\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$	5,0	
HRT in d	~25	
Enzymzugabe	26.06.2018 – 01.10.2018 (97 days, ~4 HRT)	



Großtechnische Versuche an der FBGA

- Auf Biogasbildung keine Effekte nachweisbar
- Prozessbiologische Parameter zeigen keine Unterschiede → stabiler Biogasprozess
- Untersuchungen zum Enzymeinfluss auf Viskosität → Rohrviskosimeter

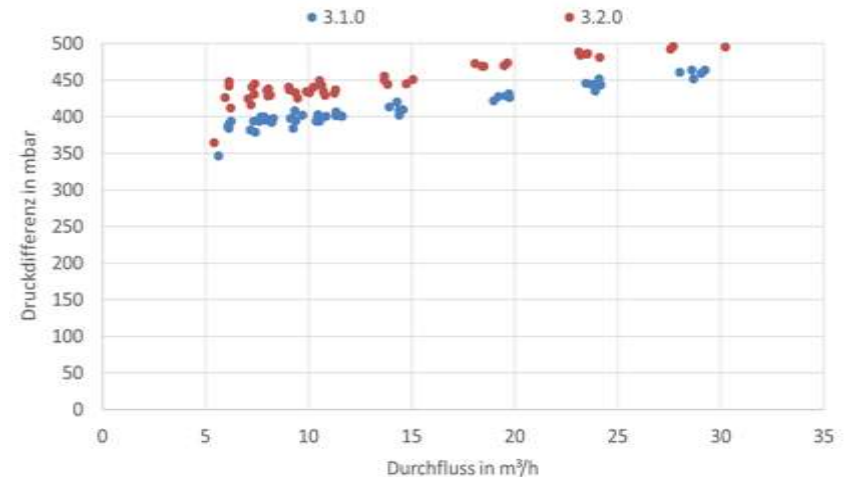


Ergebnisse



Großtechnische Versuche an der FBGA

- **Reaktor mit Enzymzugabe (3.1.0)**
zeigte immer eine geringere
Druckdifferenz
- **Effekt der Enzymzugabe**
- **Weitere Untersuchungen erforderlich**



Abschluss



- **Enzymeffekte auf Gasbildung (Potential und Kinetik) im Labor (Batch und kontinuierlicher Versuch) nicht signifikant nachweisbar**
- **Großtechnische Versuche zeigten Einfluss auf Viskosität**

Hinweise für Untersuchungen:

- **Enzymeinsatz sollte nie gleichzeitig mit weiteren Änderungen am Biogasprozess erfolgen → Ursache Wirkung nicht eindeutig zuordbar**
- **Test sollte immer unter konstanten Bedingungen (Substrate, B_R , HRT) über einen längeren Zeitraum (z.B. 2x HRT) stattfinden oder im Parallelversuch (wenn möglich)**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Liane Müller

liane.mueller@dbfz.de

Tel.: 0341-2434-418

**DBFZ Deutsches
Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH**

Torgauer Straße 116

D-04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112

E-Mail: info@dbfz.de

www.dbfz.de

Literaturquellen



Binner, Roman; Menath, Veronika; Huber, Harald; Thomm, Michael; Bischof, Franz; Schmack, Doris; Reuter, Monika (2011): Comparative study of stability and half-life of enzymes and enzyme aggregates implemented in anaerobic biogas processes. In: *Biomass Conv. Bioref.* 1 (1), S. 1–8. DOI: 10.1007/s13399-010-0002-y.

Brulé, Mathieu; Vogtherr, Jochen; Lemmer, Andreas; Oechsner, Hans and Jungbluth, Thomas (2011): Effect of enzyme addition on the methane yields of effluents from a full-scale biogas plant. In: *Landtechnik* (1), S. 50–52

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses

Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) (2009): LfL-Schriftenreihe Band 15/2009. Do hydrolytic enzymes enhance methane formation of agricultural feedstock?

Matthias Gerhardt, Vincent Pelenc, Marcus Bäuml: Der Einsatz hydrolytischer Enzyme in der landwirtschaftlichen Biogasproduktion: Ergebnisse aus der Praxis

Monika Heiermann, Sebastian Eschenbacher, Matthias Wawra, Arno Cordes, Liane Müller, Jörg Kretschmar, Stefan Dröge (2014): Verbundvorhaben: Untersuchungen und Bewertung zum Einsatz von Enzymen in Biogasanlagen auf deren Wirksamkeit und deren Wirkungsweise sowie zur Veränderung des Verfahrensablaufs im Labor-, Technikum- und Praxisanlagen-Maßstab. BiogasEnzyme. Hg. v. FNR Endbericht. Online verfügbar unter https://www.tib.eu/de/suchen/download/?tx_tibsearch_search%5Bdocid%5D=TIBKAT%3A849717582&tx_tibsearch_search%5Bsearchspace%5D=tn&cHash=2366798496937151eeba16427dfecb1b#download-mark

Quiñones, Teresa Suárez; Plöchl, Matthias; Budde, Jörn; Heiermann, Monika (2011): Enhanced Methane Formation through Application of Enzymes. Results from Continuous Digestion Tests. In: *Energy Fuels* 25 (11), S. 5378–5386. DOI: 10.1021/ef2009343.

Rainier Hreiz, Nouceiba Adouani, Denis Fünfschilling, Philippe Marchala, Marie-Noëlle Pons (2017): Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry. In: *Chemical Engineering Research and Design* (119), S. 47–57. Online verfügbar unter <https://dbfz-sps01.leipzig.dbfz.de/PWA/P3240001/Messdaten/Literaturquellen/Rheological%20characterization%20of%20raw%20and%20anaerobically%20digested%20cow%20slurry.pdf>

Wolfgang Rudolph (2014): Enzyme - Umstrittene Powerdrinks. In: *Biogas Journal* (3), S. 56–60



Demonstrating more efficient enzyme production to increase biogas yields - Grant Agreement n. 720714