

Abschlussbericht

Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung

November 2014

Dipl.-Ing. Wolfgang Köppel

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe

Dipl.-Wirt.-Ing. Ronny Eler

DBI - Gastechnologisches Institut gmbH (DBI-GTI), Freiberg

Dipl.-Ing. Janina Senner

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Essen

Dipl.-Geol. Joachim Kiefer

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1–3
53123 Bonn

T +49 228 91885
F +49 228 9188990
info@dvwg.de
www.dvgw.de

Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung

Abschlussbericht
DVGW-Förderkennzeichen G 1/08/10 A-D

Abschlussbericht

DVGW-F&E-Vorhaben G 1-08-10 A - D

Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung

gefördert durch den DVGW e. V.

Zuwendungsempfänger:

- ¹ *DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT (DVGW-EBI)
Engler-Bunte-Ring 1
D-76131 Karlsruhe*
- ² *Gas- und Wärme-Institut Essen e. V. (GWI)
Hafenstraße 101
D-45356 Essen*
- ³ *DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg (DBI-GTI)
Halsbrücker Straße 34
D-09599 Freiberg*
- ⁴ *DVGW – Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Straße 84
D-76139 Karlsruhe*

Bearbeiter:

*Dipl.-Ing. Wolfgang Köppel¹
Dipl.-Phys. Anna-Maria Wonneberger¹
Dipl.-Ing. Janina Senner²
M. Eng. Michael Buller²
Frederik Frankenhoff²
Dipl.-Wirt.-Ing. Ronny Erler³
Dipl.-Geol. Joachim Kiefer⁴
Dipl.-Ing. Thomas Ball⁴*

Karlsruhe, 26.09.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Management Summary	5
2	Einleitung	13
3	Potentialstudie von Abfall- und Reststoffströmen in Deutschland.....	16
3.1	Rechtliche Rahmenbedingungen	17
3.1.1	Das Energierecht.....	18
3.1.2	Das stoffstrombezogene Recht.....	27
3.1.3	Zusammenfassung der rechtlichen Rahmenbedingungen bezogen auf biogene Reststoffnutzung.....	33
3.2	Ist-Zustand: Abfall- und Reststoffströme in Deutschland.....	34
3.2.1	Erhebung Abfallentsorgungswirtschaft in Deutschland	34
3.2.2	Allgemeine Abfallentsorgungsanlagen in Deutschland.....	34
3.2.3	Erfassung organischer Reststoffe	39
3.3	Klassifizierung und Auswahl relevanter Reststoffgruppen.....	41
3.3.1	Auswahl geeigneter Reststoffströme auf Basis der Abfallverzeichnis Verordnung.....	43
3.3.2	Bildung von Reststoff-Clustern als Basis für die Potentialermittlung.....	50
3.4	Aufkommen, Verwertung und Potentiale organischer Reststoffe in Deutschland	51
3.4.1	Organische Abfälle aus der Biotonne	53
3.4.2	Garten- und Parkabfälle	61
3.4.3	Landschaftspflegematerial und Biotop	64
3.4.4	Reststoffe aus der Industrie	66
3.4.5	Speisereste und Marktabfälle.....	66
3.4.6	Rückstände aus der Fleischverarbeitung und Tierkörperbeseitigung.....	70
3.4.7	Rückstände aus der Biokraftstoffproduktion.....	70
3.4.8	Reststoffe aus der Alkohol-, Lebensmittel- und Getränkeindustrie..	71
3.4.9	Textilien.....	73
3.5	Fazit Potentialstudie	74

4	Experimentelle Untersuchungen.....	79
4.1	Untersuchungen zur Vergärung industrieller Reststoffe	79
4.1.1	Auswahl geeigneter industrieller Reststoffe	79
4.1.2	Biogasversuchsanlagen: 200l- & 2m ³ -Maßstab.....	81
4.1.3	Versuchsplan der Fermentationsversuche	82
4.1.4	Ergebnisse	84
4.1.5	Zwischenfazit industrieller Reststoffe	88
4.2	Untersuchungen zur Vergärung von organischen Abfällen	89
4.2.1	Mono-Vergärung von organischen Abfällen	89
4.2.2	Co-Vergärung der organischen Abfälle mit verschiedenen Substraten.....	93
4.2.3	Fazit Vergärung biogene Reststoffe und Abfälle	97
4.3	Untersuchungen zur Gasbeschaffenheit	98
4.3.1	Messaufbau und Messprogramm.....	98
4.3.2	Stichprobenanalysen.....	106
4.3.3	Langzeitmessungen Rohbiogas	130
4.3.4	Zusammenfassung der Rohbiogas-Messergebnisse	133
4.4	Untersuchung von Gärresten	136
4.4.1	Beprobte Biogasanlagen	136
4.4.2	Probenahme.....	137
4.4.3	Probenaufarbeitung.....	138
4.4.4	Analysenmethoden.....	139
4.4.5	Analysenergebnisse	148
5	Technologiescreening.....	195
5.1	Biogaserzeugung	195
5.1.1	Einteilung der Biogasverfahren	195
5.1.2	Beschreibung der verschiedenen Biogaserzeugungsverfahren	198
5.1.3	Auswahl der Verfahren.....	203
5.1.4	Aspekte der Co- und Monovergärung	204
5.1.5	Charakterisierung der betrachteten Substrate.....	205
5.2	Gasaufbereitung.....	212

5.2.1	Einleitung	212
5.2.2	Gasreinigung	214
5.2.3	Berücksichtigung problematischer Minorkomponenten	221
5.3	Gärrestaufbereitung und –verwendung	225
5.3.1	Ziele	229
5.3.2	Nutzungsarten	230
5.3.3	Verfahrenstechniken	231
5.3.4	Lagerung von Gärresten	232
5.3.5	Aufbereitungsverfahren für Gärreste	232
5.3.6	Gesamtdarstellung der Verfahren und Kosten	266
6	Systemanalyse und Bewertung des Gesamtsystems	268
6.1	Biogaserzeugung	268
6.1.1	Formulierung von Bewertungskriterien	268
6.1.2	Energiebilanz	271
6.1.3	Fazit	276
6.2	Gasaufbereitung: Abtrennung von Minorkomponenten	277
6.3	Gärreste: Betrachtung von Aufbereitungspfaden	287
7	Kernaussagen	293
8	Literatur	296

1 Management Summary

Durch die Einspeisung von Gasen aus regenerativen Quellen wie Biogas oder H_2 bzw. CH_4 aus Power-to-Gas-Anlagen in das Erdgasnetz können die spezifischen CO_2 -Emissionen bei der Nutzung von leitungsgebundenen gasförmigen Energieträgern gesenkt werden. Inzwischen speisen ca. 145 Anlagen Gase aus erneuerbaren Quellen in das Erdgasnetz ein, die etwa 1 % des Erdgasverbrauchs in Deutschland decken. Aus ökologischen, energetischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es wichtig, die gesamte Prozesskette von der Substratbereitstellung bis zur Einspeisung zu betrachten. Der DVGW bearbeitet die Themen ganzheitlich. Während gasseitig vor allem die Prozesskette von der Erzeugung über die Aufbereitung bis zur Einspeisung im Vordergrund steht, um geltende Gasbeschaffenheitsparameter und die Anforderungen der Gasnetzzugangsverordnung einzuhalten, werden wasserseitig der Aspekt einer sicheren und hygienischen Trinkwasserversorgung berücksichtigt. Hierzu gehören insbesondere der Boden- und Grundwasserschutz in Kontext mit dem Anbau von Energiepflanzen und der Ausbringung von Gärresten.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, die Potentiale und die Verwendbarkeit von kommunalen Abfall- (Biotonne) und industriellen Reststoffen als Substrate für die Biogasgewinnung sowie die besonderen Anforderungen bei der Aufbereitung zu Biomethan und die Nutzung der Gärreste unter wasserwirtschaftlicher Sicht zu bewerten. Die Erkenntnisse der einzelnen Untersuchungen sollen Hilfestellung geben, um die Erzeugung von Biogas aus Rest- und Bioabfallstoffen zur Einspeisung unter technologischen, ökologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten umsetzen und weiter ausbauen zu können.

Hierzu wurden in einem ersten Schritt die verfügbaren Reststoff- und Bioabfallpotentiale auf Basis von verfügbarer Literatur und Statistiken in Abstimmung mit dem DVGW-Forschungsvorhaben GW2 01 10 „Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland“ abgeschätzt. In einem zweiten Schritt wurden verfahrenstechnische Fragestellungen zur Fermentation, zur Aufbereitung von Biogas und zur Gärrestnutzung aus Rest- und Bioabfallstoffen theoretisch und experimentell untersucht.

Um die Daten aus der Literatur zu untermauern und zu ergänzen, wurden Fermentationsversuche mit verschiedenen Rest- und Abfallstoffen durchgeführt sowie an realen Biogasanlagen, die mit biogenen Abfall- und Reststoffen betrieben werden, Rohbiogase und Gärreste stichprobenartig analysiert. Ein wesentlicher Schwerpunkt bei der Bewertung der Gärreste war die Untersuchung auf gewässerschützende und somit ökologische Belange. Bei den Rohbiogasen ging es insbesondere um Spurenstoffe, die bei der Einspeisung und späteren Verwendung des eingespeisten Gases Probleme verursachen könnten.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Untersuchungen wurden die drei Prozessschritte (Fermentation, Biogas- und Gärrestaufbereitung) systemisch bewertet und optimierte Technologien beschrieben. Abschließend wurden Kernaussagen/Handlungsempfehlungen formuliert.

Im Weiteren werden die wichtigsten Ergebnisse der **Potentialanalyse** sowie der Untersuchungen zur **Fermentation**, zur **Gasaufbereitung** und zu den **Gärresten** zusammenfassend vorgestellt.

Potentialanalyse für den Einsatz von biogenen Reststoffen für die Biogas-erzeugung in Deutschland

Arbeitsschwerpunkte und Vorgehen

In dieser Studie wurden kommunale Abfälle, industrielle Reststoffe und Landschaftspflegematerial hinsichtlich ihrer technisch nutzbaren und verfügbaren Potentiale betrachtet. Es erfolgte ein Abgleich mit dem DVGW-Forschungsvorhaben GW 2 01 10 „Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland“.

Wesentliche Erkenntnisse

Die vom statistischen Bundesamt erfassten Abfallmengen, die für die Fermentation geeignet sind, belaufen sich auf ca. 13,8 Mio. t/a (≈ 873 Mio. m^3 CH_4), was ca. 9,4 Mass.-% der gesamten biogenen Reststoffe (s. Tabelle 1-1) entspricht. Hiervon wird jedoch schon ein Großteil biologisch behandelt (z.B. Fermentation und Kompostierung) oder verbrannt.

Tabelle 1-1: Für die Studie relevante Rest- und Abfallstoffe

	Fraktion	Massenanteil
fermentierbar und nicht aus der Landwirtschaft	„Biotop- und Landschaftspflegematerial (z.B. Gras)“, „Tierkörperverwertung“, „Rückstände der Lebensmittelindustrie“, „Abfallwirtschaft“ und „Fettabscheider“	9,4 Mass.-%
fermentierbar und aus der Landwirtschaft	Gülle, Feld- und Ernteresste	28,2 Mass.-%
fermentierbar und aus der Abwasserwirtschaft	Klärschlamm	2,2 Mass.-%
nicht fermentierbar	Ligninreiche Biomasse wie z.B. Holz, Stroh und Papier	60,2 Mass.-%

In dieser Studie konnte ein maximales für die Fermentation geeignetes technische Potential von 45,6 Mio. t/a ($\approx 3.050 \text{ Mio. m}^3 \text{ CH}_4$) ermittelt werden. Hiervon wird aber auch ein Großteil schon stofflich oder energetisch genutzt oder biologisch behandelt. Die Unterschiede zum statistischen Bundesamt sind darauf zurückzuführen, dass in der industriellen Reststoffentsorgung/-nutzung keine verpflichtenden Mengenmeldung besteht und daher wesentliche Stoffströme ohne Erfassung durch das statistische Bundesamt weiterverarbeitet werden und somit nicht in den Statistiken einfließen. Nach Abzug aller nicht zur Verfügung stehenden Stoffströme kann jedoch nur ein noch verfügbares Potential von 1,34 Mio. t ($\approx 88 \text{ Mio. m}^3 \text{ CH}_4$) abgeleitet werden. Zusätzlich könnten noch ca. 90 % (10 % werden schon fermentiert) der erfassten Bioabfallmengen (= 3,5 Mio. t/a $\approx 259 \text{ Mio. m}^3 \text{ CH}_4$) aus der Kompostierung einer Fermentation zugeleitet werden. Ein weiteres Potential von ca. 1 Mio. t ($\approx 74 \text{ Mio. m}^3 \text{ CH}_4$) ist zu erkennen, wenn Landkreise, die bisher noch keine Biotonne haben, diese einführen würden. Zusammen wäre dann ein noch vorhandenes minimales Potential von ca. 5,8 Mio. t (ca. $421 \text{ Mio. m}^3 \text{ CH}_4$) zu generieren.

Fazit

- Ein wesentlicher Anteil der biogenen Abfall- und Reststoffe wird bereits genutzt. Eine Nutzung in der Fermentation ist häufig wirtschaftlich nicht umsetzbar.
- Das Potenzial der Bioabfälle und Reststoffe ist im Vergleich zu nachwachsenden Rohstoffen deutlich geringer.
- Das Hauptpotential stellt der gesammelte Bioabfall dar. Allerdings wird er momentan hauptsächlich in der Kompostierung verarbeitet.

Neue Erkenntnisse bei der Fermentation von biogenen Reststoffen

Arbeitsschwerpunkte und Vorgehen

In dieser Studie wurde zum einen die Vergärbarkeit biogener Reststoffe experimentell und theoretisch untersucht und zum anderen die verfügbare Anlagentechnik auf die spezifischen Anforderungen biogener Reststoffe hin überprüft. Die Auswahl der biogenen Reststoffe erfolgte auf Basis der in dieser Studie ermittelten Potenziale und auf Basis der wirtschaftlichen Potentiale des DVGW-Forschungsvorhabens GW2 01 10 „Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland“. Für die Vergärung einer Bioabfallfraktion wurde realer Bioabfall aus einer realen Biogasanlage verwendet und separat als Referenz sowie mit Co-Substraten (Klärschlämme und in Ballungszentren vorkommende biogenen Reststoffe) vermischt vergoren.

Wesentliche Erkenntnisse

Die Vergärungsversuche ergaben, dass die Vergärung der biogenen Reststoffe und Abfälle erwartungsgemäß möglich ist und dass sie auf denselben Verfahren wie die

Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen basiert. Unterschiedlich zu nachwachsenden Rohstoffen ist, dass die Abfall- und Reststoffe hygienisiert werden müssen, dass bei biogenen Abfällen ein erhöhter Inertanteil abgeschieden werden muss und dass bei Monovergärungen eine Zugabe von Nährstoffen notwendig werden kann.

Bei der Vergärung von biogenen Abfällen hat die Zumischung von Co-Substraten einen erheblichen Einfluss auf die Biogasbildungsrate, die Methankonzentration und die Biogasproduktion. Insbesondere schon teilweise abgebaute Biomasse wie Belebtschlamm aus kommunalen Kläranlagen oder stickstoffreiche Biomasse wie Grünschnitt können die spezifische Methanerzeugung um bis zu 75 % verringern. Andererseits können Co-Substrate wie Speisereste die spezifische Methanerzeugung auf ca. 130 % anheben. Auffällig ist, dass der Methananteil bei reinem Bioabfall mit 72 Vol.-% üblicherweise höher liegt als der bei Bioabfall mit Co-Substraten (54 - 70 Vol.-%). Halogene wurden nur im Biogas von Co-Vergärungen von Primärschlamm und Belebtschlamm zusammen mit Biomüll gefunden. Für die Auslegung einer Fermentation und einer Aufbereitungstechnologie sind daher Vorversuche zu empfehlen, um das Reaktorkonzept für eine optimale Ausnutzung der im Substrat enthaltenen chemischen Energie auswählen zu können. Bei der Trockenvergärung werden überwiegend das Pfropfenstrom- und das Perkulationsverfahren angewendet. Die Nassvergärung wendet hauptsächlich das Durchflussspeicherverfahren an.

Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Nassvergärung gegenüber der Trockenvergärung flexibler in Hinblick auf die möglichen einsetzbaren Substrate ist. Energetisch betrachtet ergibt sich, dass das Perkulationsverfahren unabhängig vom Substrat eine ca. 22 % niedrigere Energieausbeute aufweist als das Pfropfenstromverfahren. Dies ist im Wesentlichen bedingt durch den geringeren Abbau der Biomasse. Der geringere Eigenstrombedarf des Perkulationsverfahrens kompensiert dabei nicht den geringeren Biomasseabbau. Das Speicherdurchflussspeicherverfahren weist gegenüber dem Pfropfenstromverfahren einen etwas geringeren Biomasseabbaugrad und einen geringfügig höheren Eigenstrombedarf auf, so dass die Energieausbeute um ca. 4 % niedriger liegt.

Fazit

- Die Fermentation von Abfall- und Reststoffen ist unter Beachtung der Nährstoffsituation bei der Fermentation problemlos möglich. Gärversuche sollten zur Auslegung einer Biogasanlage im Vorfeld durchgeführt werden, um den Nährstoffbedarf zu ermitteln und die Biogasausbeuten bei der Mitvergärung von Co-Substrate abschätzen zu können.
- Co-Substrate können einen wesentlichen Einfluss auf die Biogasausbeute von Abfallanlagen haben.
- Die Technologie zur Fermentation ist vorhanden.
- Die Nassfermentation kann flexibel auf unterschiedliche Substrate eingestellt werden.

- Die Reaktoren mit Propfenströmung und die Durchflussspeicherverfahren sind energetisch deutlich besser als die Perkolationsverfahren.

Besonderheiten bei der Gasaufbereitung

Arbeitsschwerpunkte und Vorgehen

Um eine Gasaufbereitung zur Einspeisung in ein öffentliches Gasnetz auslegen zu können, ist die Kenntnis der Rohbiogaszusammensetzung notwendig. Bisher sind kaum Daten über Minorkomponenten in Abfall- und Reststoffanlagen bekannt. Daher wurden Reststoff- und Abfallanlagen beprobt und für das Gasnetz problematische Minorkomponenten identifiziert. Auf Basis der ermittelten Konzentrationen der problematischen Minorkomponenten wurde anschließend die Reinigungsleistung der verfügbaren Aufbereitungstechnologie untersucht. Die erfolgversprechendsten Technologien wurden zu einer Prozesskette kombiniert und die Kosten abgeschätzt.

Wesentliche Erkenntnisse

Die Rohbiogase von Abfall- und Reststoffanlagen weisen einen Methangehalt in der bekannten Größenordnung von 60 - 70 Vol.-% auf. Im Vergleich zu Rohbiogasen nachwachsender Rohstoffe konnten erhöhte Konzentrationen der Minorkomponenten Merkaptane, BTEX und Kohlenwasserstoffe (> C₄) identifiziert werden.

- Trotz einer Grobentschwefelung durch Luftzufuhr wurden Schwefelverbindungen in allen Rohbiogasen gefunden. Insbesondere die Merkaptanschwefelkonzentration war bei Bioabfallanlagen (4 - 5 mg/m³) deutlich höher als bei Reststoffanlagen (Ø ca. 1 mg/m³).
- Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) konnten bei allen Substratklassen nachgewiesen werden. Bei Abfallanlagen wurden Konzentrationen von bis zu 4,5 mg/m³ festgestellt. Reststoffanlagen wiesen teilweise sehr hohe Konzentrationen von bis zu 211 mg/m³ auf.
- Kohlenwasserstoffe (> C₄) konnten bei Reststoff- und Abfallanlagen mit bis zu ca. 11.000 mg/m³ gefunden werden (NawaRo-Anlagen < 15 mg/m³).

Weitere untersuchte Minorkomponenten waren Silizium-, Chlor- und Fluor-Verbindungen. Die Siliziumgehalte lagen jedoch in der Regel < 5 mg/m³ und somit kleiner der Empfehlung in dem DVGW Arbeitsblatt G 262. Da Siloxane nach momentanen Kenntnisstand nur über das Substrat eingebracht werden, ist hier dennoch insbesondere bei Reststoffen darauf zu achten, dass verunreinigte Substrate vermieden werden oder eine Siloxanentfernung vorzusehen ist. Der Gesamt-Chlor- und Gesamt-Fluor-Gehalt lag in der Regel für alle Anlagen auf geringem Niveau bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Somit konnten höhere Kohlenwasserstoffe und Merkaptane und im Einzelfall Siloxane als wesentliche potentiell problematische Gasbegleitstoffe identifiziert werden. Merkaptane und Kohlenwasserstoffe können die Geruchscharakteristik des Biogases

stark verändern, was zu einem Sicherheitsrisiko bei der Leckageidentifikation führen kann. Ferner können Kohlenwasserstoffe bei der adsorptiven Entschwefelung und Siloxanentfernung die Poren belegen und somit negativ beeinflussen sowie nach der Einspeisung in Transportleitungen auskondensieren. Die Merkaptane können den Schwefelgehalt so erhöhen, dass die im DVGW-Arbeitsblatt G 260 geforderten Grenzwerte nicht mehr eingehalten werden. Die herkömmlichen Verfahren und insbesondere das Membranverfahren können damit überfordert sein. Somit müssen je nach enthaltener Minorkomponente weitere Prozessschritte wie z.B. Aktivkohlefilter, Tieftemperaturabscheider oder Wäscher hinzugefügt werden, um eine sichere Abscheidung zu gewährleisten. Sinnvoll erscheint eine Kombination von Aminwäscher und Tieftemperaturabscheider. Der zusätzliche Aufwand bei dieser Kombination zur sicheren Abscheidung der problematischen Komponenten Siloxane, Merkaptane, BTEX und höhere Kohlenwasserstoffe ist mit einem Mehraufwand von < 0,1 Cent/kWh zu veranschlagen.

Fazit

- Die Technologie zur Abtrennung problematischer Minorkomponenten aus Biogas bedarf noch weiterer Entwicklung, um eine hohe Effizienz zu erreichen.
- Merkaptane, Siloxane und Kohlenwasserstoffe größer C_4 müssen für die Auslegung und für den Betrieb der Gasaufbereitung grundsätzlich beachtet werden. Andere Minorkomponenten können je nach eingesetztem Substrat auftreten.
- Vor der Auslegung einer Aufbereitungsanlage ist eine genaue Kenntnis der Rohbiogaszusammensetzung und der Schwankungsbreiten notwendig.
- Es wurde Entwicklungsbedarf bei der Aufbereitungstechnologie identifiziert, um die zusätzliche Kosten im Vergleich zur Aufbereitung von Biogas aus NawaRo-Anlagen deutlich unter 0,1 Cent/kWh halten zu können.
- Aufgrund stark unterschiedlicher und nicht immer klar zu definierenden Substrate (Bioabfall und Reststoffe) sollten regelmäßige Gasmessungen auf Minorkomponenten durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass keine problematischen Stoffe in das Erdgasnetz eingetragen werden.

Nutzung von Gärresten aus biogenen Reststoffen

Arbeitsschwerpunkte und Vorgehen

Da kaum wasserwirtschaftlich relevante Daten zur Beurteilung potenzieller Gefährdungen durch die Ausbringung von Gärresten aus der Fermentation von biogenen Reststoffen vorhanden sind, wurden Stichproben an Rest- und Abfallanlagen genommen. Auf Basis dieser Daten wurden Technologien zur Gärrestaufbereitung und zur Entfernung von Problemstoffen analysiert. Abschließend wurden geeignete Aufbereitungsketten aufgestellt und Stoffströme und Energiebilanzen betrachtet und bewertet. Hierbei wurde sowohl die stofflichen als auch die energetische Nutzung betrachtet.

Wesentliche Erkenntnisse

Gärreste sollen im Sinne der Kreislaufwirtschaft als Dünger auf die Felder gegeben werden. Daher ist es wichtig, dass Gärreste keine zusätzlichen Schadstoffe in Boden, Gewässer oder Grundwasser überführen. In den durchgeführten Stichprobenuntersuchungen (keine statistische Auswertung) konnten u.a. Schwermetalle, organische Spurenstoffe, Arzneimittelrückstände, hormonell wirksame Stoffe, Weichmacher und Mikroorganismen detektiert werden. Explizite Grenzwerte aus technischen Regeln, Gesetzen und Verordnungen für Gärreste waren selten anwendbar.

Die gefundenen Spurenstoffe verteilen sich unterschiedlich je nach Löslichkeitsverhalten in der Flüssig- und Festphase der Gärreste. Dies lässt vermuten, dass leicht lösliche Stoffe eher mobilisiert und in Gewässer oder ins Grundwasser verfrachtet werden können. Aber auch durch z.B. pH-Wert-Änderungen im Boden können schwer lösliche Stoffe (z.B. Schwermetalle) aus der Festphase mobilisiert werden.

Bei diesem Forschungsvorhaben sind die folgenden Schadstoffe in den Stichproben aufgefallen. Die anderen untersuchten Komponenten waren ansonsten eher unauffällig:

- Die Schwermetalle übertrafen in realen Anlagen aufgrund der Verdünnung durch schwermetallarme Substrate im Gegensatz zu Monochargen (Cd, Cu, Ni, Zn) nur sehr selten die Grenzwerte der Bioabfallverordnung.
- Di-(2-ethylhexyl)phtalat liegt nach jetzigem Kenntnisstand in der Flüssigphase mit teilweise ca. 1.900 µg/L hoch. Allerdings kann momentan keine Aussage über die Verfrachtung in Oberflächengewässern (Grenzwert der Obflächengewässerverordnung: 1,3 µg/L) oder Grundwässern gemacht werden.
- Die Konzentrationen der PAKs sind im Vergleich mit heranziehbareren Zielwert um Faktor 4 zu hoch.
- Die Konzentration von Nonylphenol (hormonell wirksamer Stoff) war in der Flüssigphase teilweise hoch (Faktor 40 höher als der Grenzwert mit 50 mg/kg (TS) für Oberflächengewässer). Eine Aussage über die Mobilisierung und über einen anwendbaren Grenzwert kann momentan nicht getätigt werden. In der Festphase war der Wert dagegen deutlich niedriger als der Grenzwert.
- Bisphenol A wurde mit bis zu 1.100 µg/L in der Flüssigphase nachgewiesen. Ein Grenzwert oder Anhaltswert existiert nicht.
- Pathogene Mikroorganismen konnten nur einmal nachgewiesen werden.

Um die Transportfähigkeit der Gärreste zu erhöhen, können diese relativ einfach in Fest- und Flüssigphase aufgetrennt werden und so auf einer größeren Fläche ausgebracht werden. Eine Separierung der Schadstoffe kann dadurch nur bedingt erreicht werden, da die Schadstoffe sich sehr unterschiedlich in Wasser lösen. Z.B. bleiben die Schwermetalle in der Festphase während die organischen Spurenstoffe eher in der Flüssigphase zu finden sind. Allerdings sind Technologien auf dem Markt, um Inhaltsstoffe aus dem Wasser zu separieren, so dass das Wasser gereinigt in

den Vorfluter abgeleitet werden kann. Ferner sind Technologien auf dem Markt, mit denen wichtige Spurenstoffe wie Phosphor rückgewonnen werden können.

Die thermische Nutzung ist als nicht stoffliche Nutzung gesetzlich nicht favorisiert, kann jedoch erforderlich sein, wenn höher belastete Gärreste genutzt werden sollen. Bei der Verbrennung bzw. Vergasung stehen je nach Brennwert des Gärrestes bis zu 50 % der chemischen Energie des Gärrestes als thermische Energie nach Abzug der für die Trocknung notwendigen thermischen Energie zur Verfügung. Ferner muss für eine Gesamtenergiebilanzierung die elektrische Energie für die Vortrocknung noch eingerechnet werden, die jedoch sehr stark von dem Trocknungsverfahren abhängt. Dies bedeutet, dass nur ein geringer Anteil von 20 - 40 % effektiv für eine Nutzung zur Verfügung steht.

Fazit

- Bei der Ausbringung von Gärresten können unterschiedliche Grenzwerte aus der Düngemittelverordnung, der Bioabfallverordnung und der Klärschlammverordnung Anwendung finden. Dies führt zu unklaren Zuständen. Die Grenzwerte sollten harmonisiert werden.
- Für mehrere Stoffe sind keine anwendbaren Grenzwerte definiert. Für Ausbringung unter Beachtung wasserwirtschaftlicher Belange sollten Grenzwerte definiert werden.
- Gärreste können aufgrund der Vielfalt von eingesetzten Substraten unterschiedlichste Schadstoffe aufweisen. Diese sind vor einer Ausbringung zu identifizieren, zu quantifizieren und zu bewerten. Eine Hilfestellung gibt die DVGW-BGK-Information „Eignung von Gärprodukten aus Biogasanlagen für die landbauliche Verwertung in Trinkwasserschutzgebieten für Grundwasser“ vom 19. Juni 2013. In dieser Information sind die Ergebnisse des vorliegenden Forschungsvorhabens eingeflossen.
- Eine Abschätzung des Abbaus bzw. der Mobilisierung der Schadstoffe im Boden ist in diesem Projekt nicht möglich gewesen. Hier besteht somit weiterer Untersuchungs- und Forschungsbedarf.
- Die Schwankungsbreite der Schadstoffkonzentrationen im Gärrest ist bedingt durch die unterschiedlichen Substrate sehr hoch. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um statistische Aussagen bzgl. Mittelwerte und Schwankungsbreiten treffen zu können.
- Eine Gärrestaufbereitung besteht zum Stand heute maximal aus einer Fest-Flüssig-Trennung.
- Die definierte Entfernung von Schadstoffen aus den Gärresten muss noch erforscht und entwickelt werden.
- Eine thermische Nutzung von insbesondere stark kontaminierten Gärresten ist möglich und kann einen signifikanten Beitrag zum Wärmehaushalt des Gesamtsystems liefern.

2 Einleitung

Die fermentative Erzeugung von Biogas mit anschließender Aufbereitung und Einspeisung ins Erdgasnetz stellt eine zukunftsfähige Alternative zur Erzeugung elektrischer Energie am Ort der Biogasanlage dar.

Wie in Abbildung 2-1 zu erkennen ist, hat sich die Anzahl der Biogasanlagen und die installierte elektrische Leistung vom Jahre 2006 bis heute mehr als verdoppelt.

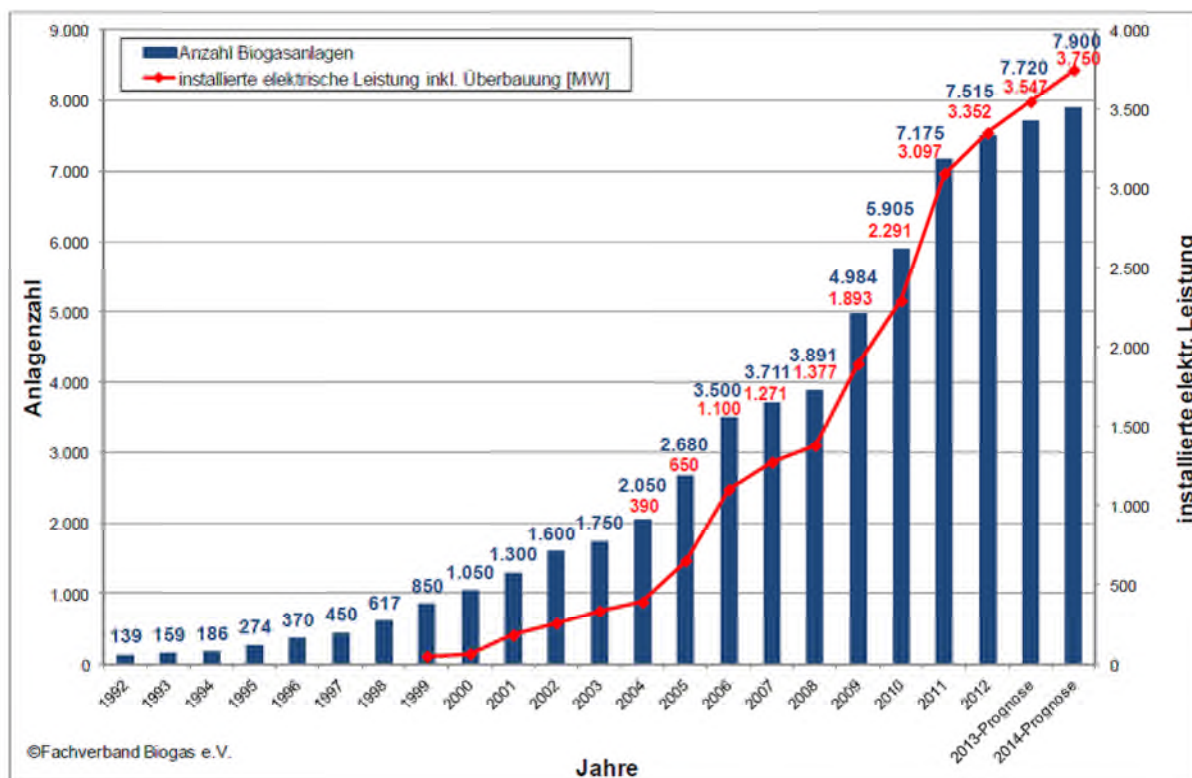


Abbildung 2-1: Entwicklung der Anzahl der Biogasanlagen und der gesamten installierten elektrischen Leistung (Stand 11/2013) [1]

waren wurden in den etwa 7.800 Biogasanlagen in Deutschland rund 95 Mass.-% nachwachsende Rohstoffe (NawaRo) und Gülle. Die restlichen 5 Mass.-% waren überwiegend Bioabfall (4 Mass.-%) und industrielle und landwirtschaftliche Reststoffe (1 Mass.-%) [[1]]. Die etwa 145 Einspeiseanlagen sind weitestgehend NawaRo- und güllebasiert [5]. Um einer erneuten Diskussion der Flächenkonkurrenz bzgl. Lebensmittelanbau vorzubeugen und das Ziel der Bundesregierung zu erfüllen, bis 2030 10 Mrd. m³ Biogas in deutsche Erdgasnetze einzuspeisen [6], müssen zusätzliche Potentiale wie z. B. Rest- und Abfallstoffe erschlossen werden.

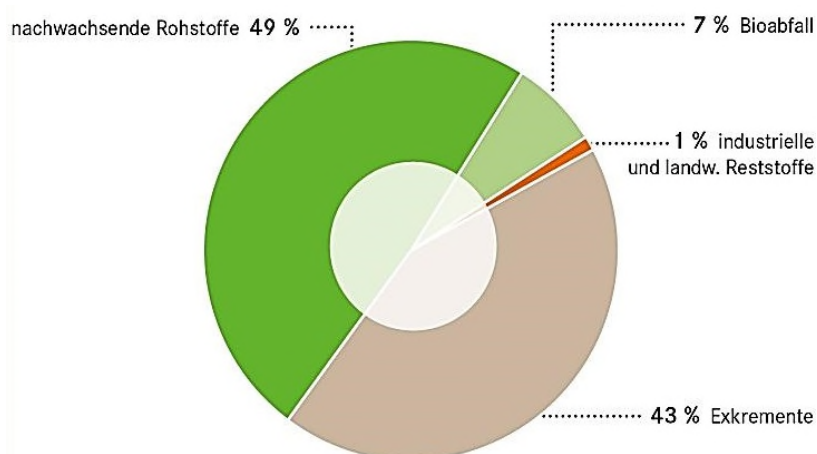


Abbildung 2-2: Massebezogener Substrateinsatz in Biogasanlagen [1]

Ziel des beantragten Forschungsvorhabens war es daher, die Potentiale und die Verwendbarkeit von kommunalen und industriellen Rest- und Abfallstoffen als Substrate für die Biogasgewinnung und die besonderen Anforderungen bei der Aufbereitung zu Erdgassubstitut zu erfassen, zu vergleichen und zu bewerten.

Hierzu werden zunächst die verfügbaren Reststoff- und Bioabfallpotenziale abgeschätzt. Im Anschluss werden verfahrenstechnische Fragestellungen zur Erzeugung und Aufbereitung zur Einspeisung von Biogas aus Rest- und Bioabfallstoffen geklärt. Hierbei sind die Minorkomponenten von besonderem Interesse.

Um eine ganzheitliche Betrachtung der Biogaseinspeisung auf Basis von Rest- und Bioabfallstoffen zu erarbeiten, sollen auch die bei der Fermentation anfallenden Gärreste auf ökonomische, ökologische und gewässerschützende Aspekte hin untersucht werden. In einem ersten Schritt sollen daher stichprobenartig Gärreste analysiert und bewertet sowie durch Literaturangaben ergänzt werden.

Die Erkenntnisse der Prozessschritte sollen schlussendlich dazu dienen die Einspeisung von Biogas aus Rest- und Bioabfallstoffen technisch und ökologisch sinnvolle gestalten zu können.

Das Projekt war in 4 Arbeitspakete gegliedert:

AP I: Potentialanalyse

Analyse des Potentials und der momentanen Verwertung von u. a. kommunalen Abfällen, industriellen Reststoffen und Landschaftspflegematerial sowie von der Verwertungsentwicklung in Deutschland.

AP II: Experimentelle Untersuchungen

Innerhalb des APs werden Fermentationsuntersuchungen mit dem Ziel die Biogasproduktion für die in AP I ermittelten Potentiale des stark inhomogenen Abfalls und der Reststoffe durchgeführt.

Ferner soll in AP II die Biogaszusammensetzungen und insbesondere Minorkomponenten von voraussichtlich zwei Abfallvergärungsanlagen (AVA) und von zwei Reststoffanlagen mit industriellen und gewerblichen Reststoffen analysiert werden.

Des Weiteren sollen Gärreststichproben auf Schadstoffe, humanpathogene bzw. wassergefährdende problematische Mikroorganismen untersucht werden, um die bisher unzureichende Datenbasis zu verbessern und Aussagen über z. B. eine zwingend notwendige Aufbereitung vor der Ausbringung von Gärresten insbesondere in Wasserschutzgebieten treffen zu können.

APIII Technologiescreening

In AP III werden Technologiescreenings zur Fermentation, zur Gasaufbereitung und zur Gärrestaufbereitung und -verwertung durchgeführt.

APIV: Systemanalyse und Bewertung des Gesamtsystems

Ein Schwerpunkt liegt auf der Bewertung der Nachhaltigkeit mit einer optimalen Nutzung der Gärreste (als Dünger, Rohstoff für die Industrie oder Ersatzbrennstoff) sowie insbesondere den aus wasserwirtschaftlicher Sicht erforderlichen Vorgaben für die Aufbereitung der Gärreste.

3 Potentialstudie von Abfall- und Reststoffströmen in Deutschland

Die fermentative Erzeugung von Biogas mit anschließender energetischer Nutzung oder mit nachfolgender Aufbereitung und Einspeisung ins Erdgasnetz sind zukunftsfähige und sinnvolle Möglichkeiten zur Nutzung regenerativer Energieressourcen. 2013 werden von den etwa 7800 Biogasanlagen (BGA) [5] in Deutschland, der größte Anteil der Anlagen mit nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo), Gülle und teilweise zusätzlich mit Co-Substraten betrieben. Organische und kommunale Abfälle werden in mehr als 85 Vergärungsanlagen behandelt. Dabei handelt es sich sowohl um reine Bioabfall- oder Speiseabfallvergärungsanlagen als auch um Anlagen, die Gemische einsetzen bzw. organische Abfälle als Co-Substrat. Abbildung 3-1 zeigt einige Standorte in Deutschland [1].

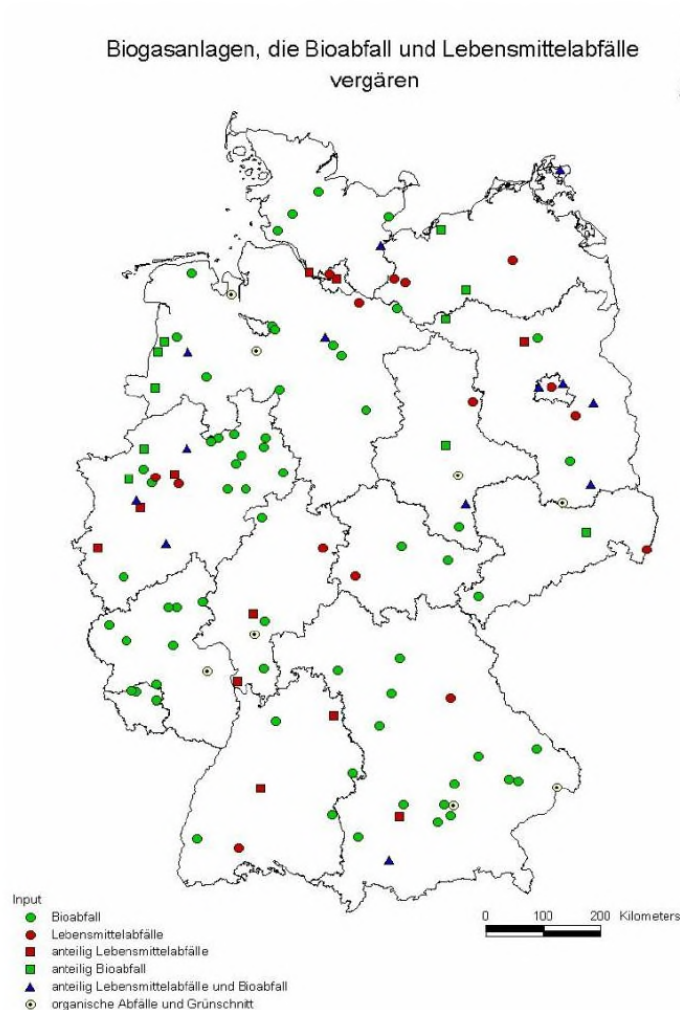


Abbildung 3-1: Bioabfall- und Speiseabfallvergärungsanlagen in Deutschland [1]

Darüber hinausgehende Zahlen über Anlagen die betriebsinterne Rest- und Nebenstoffe aus ihrer eigenen Produktion direkt verwerten sind nicht bekannt.

Die Mitte 2014 betriebenen 1450 Biogas-Einspeiseanlagen [5] sind weitestgehend NawaRo- und güllebasiert. Um einer erneuten Diskussion der Flächenkonkurrenz bzgl. Lebensmittelanbau vorzubeugen und das Ziel der Bundesregierung zu erfüllen, bis 2030 10 Mrd. m³ Biogas in deutsche Erdgasnetze einzuspeisen, sollen zusätzliche Potentiale wie z. B. Rest- und Abfallstoffe zur Erweiterung des Substratangebotes erschlossen werden.

Daher wird nachfolgend das Potential und die momentane Verwertung von u. a. kommunalen Abfällen, industriellen Reststoffen und Landschaftspflegematerial sowie die Verwertungsentwicklung in Deutschland analysiert werden. Darüber hinaus werden die rechtlichen Rahmenbedingungen beleuchtet, die bei dem Einsatz kommunaler und industrieller Rest- und Abfallstoffe -für den Einsatz in Vergärungsanlagen- tangiert werden.

Die Betrachtung bezieht sich auf die Herkunftsbereiche „Industrie“ und „Kommunen“, da die landwirtschaftlichen Reststoffe weitgehend unproblematisch erfasst und eingesetzt werden können. Für den potentiellen Einsatz von Abfallstoffen aus Industrie und Kommunen werden die Schnittstellen zwischen Abfallwirtschaft und Energieerzeugung, in Hinblick auf den rechtlichen Rahmen, die aktuellen Erfassungs- und Verwertungssysteme, sowie die technische Umsetzbarkeit und mögliche Schadstoffbelastung bei der Vergärung- bzw. Ausbringung nachfolgend dokumentiert.

3.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

An die stoffliche und energetische Verwertung, von biogenen Rest- und Abfallstoffen, wird eine Vielzahl an gesetzlichen Anforderungen gestellt. Die stoffstromspezifischen Bestimmungen gewährleisten eine schadlose und effiziente Einführung und Verteilung der Mengenströme in die Wirtschaftskreisläufe. Die energierechtlichen Bestimmungen dienen der Förderung und Optimierung der Nutzungsprozesse.

Das Jahr 2012 brachte sowohl energie- als auch abfallrechtlich einige Neuerungen. Fast alle Gesetz und Verordnungen wurden zwischen 2010 bis 2012 novelliert und lagen zum Zeitpunkt der Projektbearbeitung lediglich als Entwurfsfassung vor. Die Abbildung 3-2 zeigt die betrachteten Gesetze im Überblick.

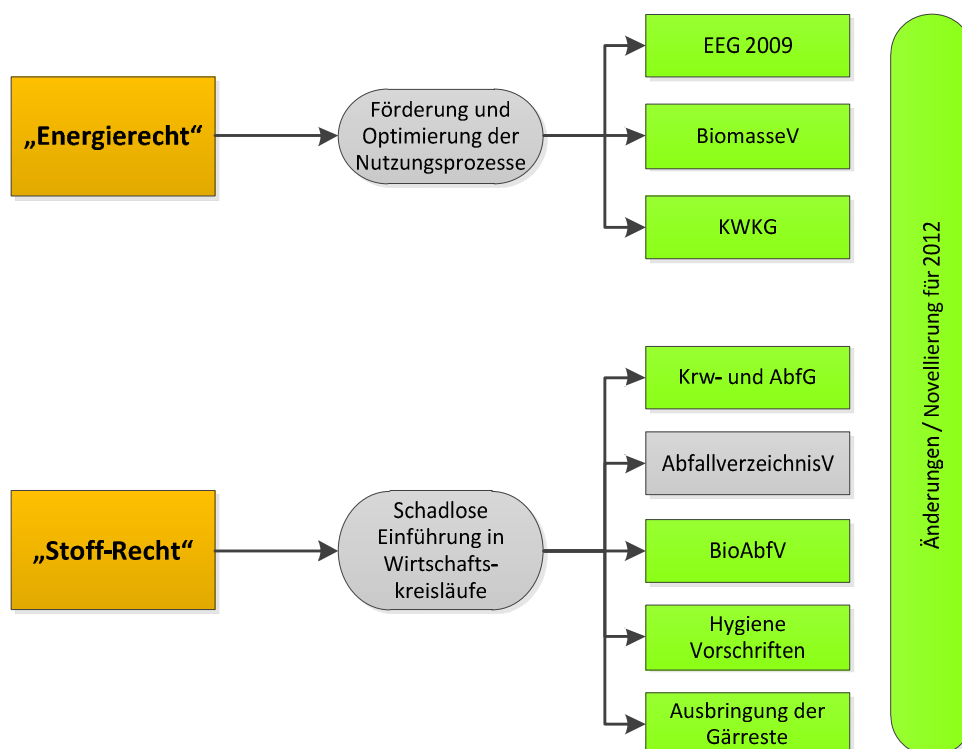


Abbildung 3-2: Überblick Novellierungen rechtlicher Rahmenbedingungen

Die maßgeblichsten Auswirkungen werden sicherlich aus der Novellierung des Erneuerbaren Energien-Gesetzes (Vergütung für Einsatz von Biomasse und ausgewählte Abfallstoffe), der Novellierung des Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetzes (Verbesserung von Erfassung von Wertstoffströmen) und durch die Verordnung zur Änderung der Bioabfallverordnung, der Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung und der Düngemittelverordnung (BioAbfVuaÄndV) resultieren.

3.1.1 Das Energierecht

Die Bundesregierung hat am 28. September 2010 ein umfassendes Energiekonzept beschlossen, das den Weg in das Zeitalter der erneuerbaren Energien weist. Hierfür soll der Anteil der erneuerbaren Energien im Stromsektor kontinuierlich ausgebaut werden. Das Energiekonzept sieht eine Erhöhung des Anteils der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch bis 2020 auf mindestens 35 Prozent vor. Bis 2030 strebt die Bundesregierung einen Anteil von 50 Prozent an, 2040 sollen es 65 Prozent sein und 2050 80 Prozent. Dies soll einen zentralen Beitrag dazu leisten, dass die CO₂-Emissionen Deutschlands im Vergleich zu 1990 bis 2020 um 40 Prozent und bis 2050 um mindestens 80 Prozent gesenkt werden [9].

Die Erreichung dieser Ziele setzt voraus, dass der Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland konsequent weiter vorangetrieben wird und nachhaltig und effizient erfolgt. Durch die Einführung entsprechender Rahmenbedingungen z.B. EEG und KWKG und deren ständige Anpassung seit dem Jahr 2000 bis heute wird die

gesetzliche Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in ihrer langen Entwicklungslinie konsequent fortgeführt. Die Abbildung 3-3 zeigt die Entwicklung der Stromerzeugung durch Erneuerbare Energien zwischen den Jahren 1990 und 2010.

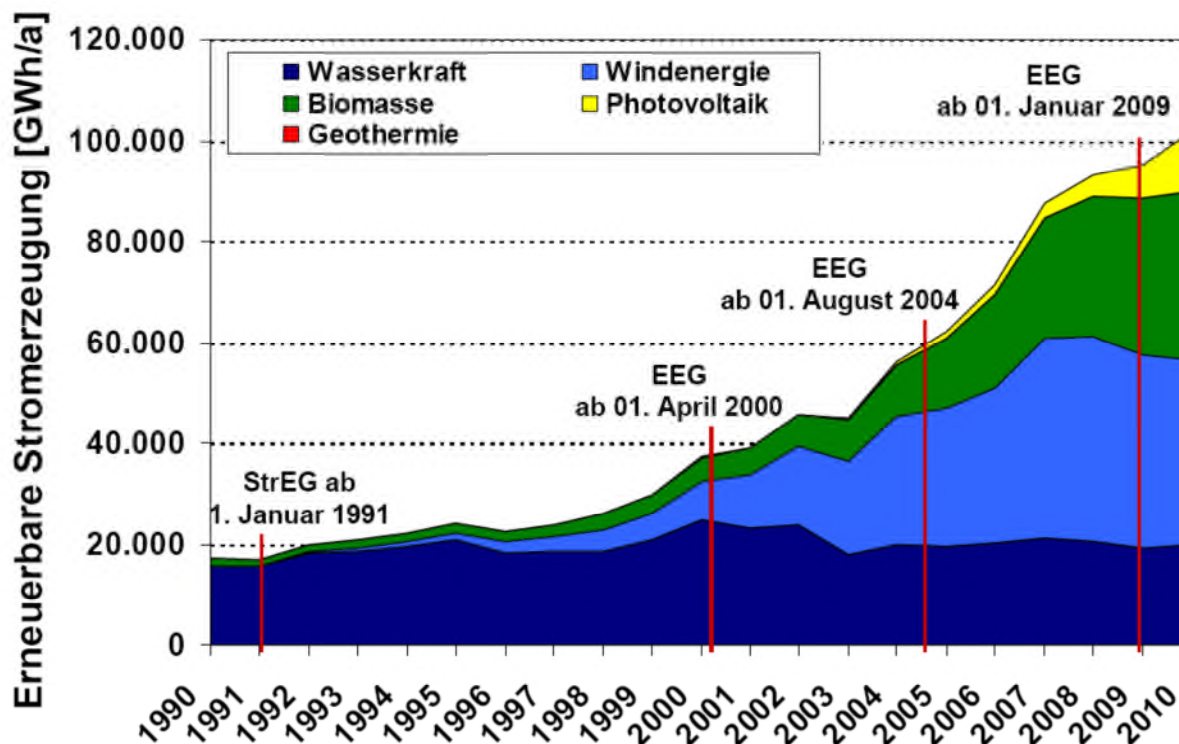


Abbildung 3-3: Ausbau erneuerbarer Energien im Strommarkt [8]

Nachfolgend werden die wichtigsten Gesetze und Verordnungen, die die Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen bzw. Biomasse zur Biogaserzeugung bzw. nachfolgender Stromerzeugung regeln und fördern, kurz erläutert.

3.1.1.1 Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien

Das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) regelt die Abnahme und die Vergütung von erzeugtem Strom aus erneuerbaren Energiequellen. Mit der Entscheidung des Bundesrates am Freitag den 8. Juli 2011 ist das Gesetzgebungsverfahren des EEG 2012 [9] abgeschlossen worden. Die aktuelle Fassung (EEG 2012) trat am 01.01.2012 in Kraft und löst damit die bisher geltende EEG Fassung von 2009 ab.

Ziel des Gesetzes ist die Förderung des Ausbaus der erneuerbaren Energien zur Stromerzeugung als zentrales Element für Klima- und Umweltschutz sowie die nachhaltige Entwicklung und die Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien an der Stromversorgung entsprechend den Zielen der EU und Deutschlands. Unter das EEG fallen unter anderem Wasserkraft, Windenergie, Solare Strahlungsenergie (Photovoltaik), Geothermie und Energie aus Biomasse. Anlagebetreiber erhalten 20 Jahre lang eine festgelegte Vergütung für ihren regenerativ erzeugten Strom, wäh-

rend die Netzbetreiber zu dessen vorrangiger Abnahme verpflichtet werden (§ 21 und § 8 Abs. 1). Die Vergütungssätze sind nach Technologien und Leistungsklassen differenziert. Die Vergütung für neu installierte Anlagen sinkt jährlich um einen bestimmten Prozentsatz (Degression).

Die EEG Version von 2012 unterscheidet sich maßgeblich von der Vorgängerversion von 2012. Bei den früheren Gesetzesnovellen waren immer auch die Alt- bzw. Bestandsanlagen von den Gesetzesänderungen mitbetroffen. Das wird dieses Mal nicht der Fall sein. Durch die Neufassung des EEG sollten die Regelungen zur Einspeisevergütung durch den Wegfall des komplexen Boni-Systems grundlegend vereinfacht werden. Die bisherigen Aufschläge für den Einsatz von NawaRo, Gülle, Wärmeverwertung durch Kraft-Wärme-Kopplung, neuartiger Technologien (Technologiebonus) und Emissionsminderung (Formaldehydbonus) bestehen in der bisherigen Form für Neuanlagen nicht mehr. Lediglich der Gasaufbereitungsbonus findet noch Anwendung. Stattdessen sind die bisherigen Voraussetzungen zum Erhalt der Boni nun zwingend erforderlich, um die neu fixierte Grundvergütung zu erhalten [10].

Zusätzlich zu der Grundvergütung wird je nach Substrateinsatz eine zusätzliche Vergütung gewährt. Hierzu werden Substrate in zwei „Einsatzstoffvergütungsklassen“ eingeteilt, die im Anhang der gerade erst novellierten BiomasseVO (in den Anlagen 1-3) geregelt sind. Darüber hinaus regelt das EEG 2012 die Vergütung von Anlagen die Bioabfälle vergären (beim Einsatz von durchschnittlich 90 % der Masse aus Bioabfällen (= biologisch abbaubare Abfälle, gemischte Siedlungsabfälle von Hausmüll und getrennt erfassten Bioabfällen sowie Marktabfällen mit den Abfallschlüsselnummern 20 02 01, 20 03 01 und 20 03 02) [10].

Nachfolgend sind in Tabelle 3-1 die Vergütungssätze für die Stromerzeugung aus Biomasse nach EEG 2012 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass eine Vergütung erst ab erstmaliger Stromerzeugung des Generators aus erneuerbaren Energien startet und auf eine Vergütungsdauer von 20 Jahre begrenzt ist.

Tabelle 3-1: Vergütungs- und Bonisätze für Strom aus Biomasse (EEG 2012) [9]

Leistung in kW _{el}	Grundvergütung in ct/kWh ^{a/b)}	Einsatzstoffvergütungsklasse I in ct/kWh ^{b)}	Einsatzstoffvergütungsklasse II in ct/kWh ^{b)}	Vergütung Vergärung von Bioabfällen in ct/kWh ^{a/g)}
< 75	25,0 ^{a/c)}			
< 150	14,3	6	8	16
< 500	12,3	6	8	16
< 750	11	5,0 / 2,5 ^{d)}	8,0 / 6,0 ^{e)}	14
< 5000	11	4,0 / 2,5 ^{d)}	8,0 / 6,0 ^{e)}	14
< 20.000	6	-	-	14
Leistung in kW _{el}	Gasaufbereitungsbonus ^{a/g)} in ct/kWh			
< 75 bis < 20.000	3 ct/kWh bis 700 m ³ /h 2 ct/kWh bis 1.000 m ³ /h 1 ct/kWh bis 1.400 m ³ /h	} Nennleistung der Gasaufbereitungsanlage		

Die Vergütungen sind an Vorgaben (a-g) gebunden, die nachfolgend nach [9] erläutert werden:

- a) Die Grundvergütung, die Vergütung der Güllekleinanlagen (25 ct/kWh), die Vergütung für Anlagen zur Vergärung von Bioabfällen sowie der Gasaufbereitungsbonus unterliegen der Degression. Diese beträgt 2 % pro Jahr. Anlagen, die 2013 oder später in Betrieb genommen werden, erhalten eine entsprechend niedrigere Vergütung. So erhält eine Güllekleinanlage, die 2013 in Betrieb genommen wird, „nur“ mehr 24,5 ct/kWh, eine Anlage zur Vergärung von Bioabfällen, die 2013 in Betrieb genommen wird, „nur“ mehr 15,68 ct/kWh oder ein Biomethan-BHKW, das 2013 in Betrieb genommen wurde, nur mehr 2,94 ct/kWh (Aufbereitungsanlage mit unter 700 m³/h). Die nachfolgende Tabelle enthält die Grund Vergütung für Strom aus Anlagen, die 2013 bzw. 2014 in Betrieb genommen werden:

Tabelle 3-2: Grundvergütung für Strom aus Anlagen Inbetriebnahme 2013/2014 [9]

Leistungsklasse	≤ 75 kW	≤ 150 kW	≤ 500 kW	≤ 750 kW	≤ 5.000 kW	≤ 20.000 kW
2013	14,01 ct/kWh	14,01 ct/kWh	12,05 ct/kWh	10,78 ct/kWh	10,78 ct/kWh	5,88 ct/kWh
2014	13,73 ct/kWh	13,73 ct/kWh	11,81 ct/kWh	10,56 ct/kWh	10,56 ct/kWh	5,76 ct/kWh

- b) Der Vergütungsanspruch besteht in der genannten Höhe nur, wenn und solange
1. mindestens
 - a) 25 Prozent bis zum Ende des ersten auf die erstmalige Erzeugung von Strom in der Anlage folgenden Kalenderjahres und danach
 - b) 60 Prozent des in dem jeweiligen Kalenderjahr in der Anlage erzeugten Stroms in Kraft-Wärme-Kopplung nach Maßgabe der Anlage 2 zum EEG 2012 erzeugt wird; hierbei wird im Fall der Stromerzeugung aus Biogas die Wärme in Höhe von 25 Prozentpunkten des in Kraft-Wärme-Kopplung erzeugten Stroms zur Beheizung des Fermenters an gerechnet, oder
 2. der Strom in Anlagen erzeugt wird, die Biogas einsetzen, und zur Erzeugung des Biogases in dem jeweiligen Kalenderjahr durchschnittlich ein Anteil von Gülle von mindestens 60 Masseprozent eingesetzt wird.
Der Vergütungsanspruch besteht ferner in der genannten Höhe nur, wenn die Anlagenbetreiberin oder der Anlagenbetreiber durch eine Kopie eines Einsatzstoff-Tagebuchs mit Angaben und Belegen über Art, Menge und Einheit sowie Herkunft der eingesetzten Stoffe den Nachweis führt, welche Biomasse eingesetzt wird und, dass keine anderen Stoffe eingesetzt werden, und für Strom
 1. aus Anlagen, die Biogas einsetzen, nur, wenn der zur Erzeugung des Biogases eingesetzte Anteil von Mais (Ganzpflanzensilage), CCM, Lieschkolbenschrot) und Getreidekorn einschließlich Körnermais in jedem Kalenderjahr insgesamt höchstens 60 Masseprozent beträgt,
 2. aus Anlagen, die Biomethan nach § 27c Absatz 1 (aus dem Erdgasnetz) einsetzen, soweit der Strom in Kraft-Wärme-Kopplung nach Maßgabe der Anlage 2 zu diesem Gesetz erzeugt wird,
 3. aus Anlagen, die flüssige Biomasse einsetzen, nur für den Stromanteil aus flüssiger Biomasse, die zur Anfahr-, Zünd- und Stützfeuerung notwendig ist. Flüssige Biomasse ist Biomasse, die zum Zeitpunkt des Eintritts in den Brenn- oder Feuerraum flüssig ist.
- c) Gilt nur bei Vor-Ort-Verstromung und beim Einsatz von mindestens 80 Masseprozent Gülle (= Rindergülle/-festmist, Schweinegülle/-festmist, Pferdemist, Schafmist, Ziegenmist) im Durchschnitt des jeweiligen Kalenderjahres. Zudem darf die installierte Leistung am Standort der Anlage zur Erzeugung von Biogas insgesamt höchstens 75 kW betragen. Maßgeblich ist die am Standort der Biogaserzeugungsanlage installierte Leistung und nicht die Bemessungsleistung (= eingespeiste kWh/Jahresstunden). Die Vergütung kann für Strom aus Anlagen mit einer installierten Leistung grösser 75 kW am Standort der Biogaserzeugung nicht anteilig geltend gemacht werden. Die Vergütung kann nicht mit anderen Vergütungen der Tabelle kombiniert werden und unterliegt der Degression (siehe a)).

- d) Die Absenkung auf 2,5 ct/kWh gilt nur für Strom aus Rinde oder Waldrestholz, das nicht der Definition von Nr. 25 der Anlage 2 der BiomasseV entspricht.
- e) Die Absenkung auf 6 ct/kWh gilt für Strom aus Gülle im Sinne der Nummern 3, 9, 11 bis 15 der Anlage 3 der Biomasseverordnung (= Geflügelmist/-trockenkot, Rindergülle/ -festmist, Schweinegülle/-festmist, Pferdemist, Schafmist, Ziegenmist).
- f) Gilt nur für Strom aus Anlagen, die im Kalenderjahr durchschnittlich mindestens 90 Masseprozent Bioabfälle im Sinne der Abfallschlüsselnummern 20 02 01 (biologisch abbaubare Abfälle), 20 03 01 (gemischte Siedlungsabfälle) und 20 03 02 (Marktabfälle) einsetzen und die Einrichtungen zur anaeroben Vergärung der Bioabfälle unmittelbar mit einer Einrichtung zur Nachrotte der festen Gärrückstände verbunden sind und die nachgerotteten Gärrückstände stofflich verwertet werden. Die Vergütung kann nicht mit anderen Vergütungen der Tabelle kombiniert werden und unterliegt der Degression (siehe a)). Anlagen, die vor dem 1. Januar 2012 in Betrieb genommen worden sind und die Bedingungen erfüllen, können die "Bioabfallvergütung" in Anspruch nehmen.
- g) Der Anspruch auf den Gasaufbereitungs-Bonus nach § 27c Absatz 2 besteht für Strom, der in Anlagen mit einer Bemessungsleistung bis einschließlich 5 MW erzeugt wird, soweit das Gas nach § 27c Absatz 1 eingespeist und vor der Einspeisung in das Erdgasnetz aufbereitet wurde und nachgewiesen wird, dass folgende Voraussetzungen eingehalten wurden:
 - 1.) Methanemissionen in die Atmosphäre bei der Aufbereitung von höchstens 0,2 Prozent,
 - 2.) ein Stromverbrauch für die Aufbereitung von höchstens 0,5 kWh pro Normkubikmeter Rohgas,
 - 3.) Bereitstellung der Prozesswärme für die Aufbereitung und die Erzeugung des Deponie-, Klär oder Biogases aus erneuerbaren Energien, Grubengas oder aus der Abwärme der Gasaufbereitungs- oder Einspeiseanlage ohne den Einsatz zusätzlicher fossiler Energie und
 - 4.) eine Nennleistung der Gasaufbereitungsanlage von höchstens 1.400 Normkubikmetern aufbereitetem Deponiegas, Klärgas oder Biogas pro Stunde.

3.1.1.2 Biomasseverordnung

Die Biomasseverordnung [11] trat im Mai 2001 in Kraft und regelt in Bezug auf das Erneuerbare-Energien-Gesetz, welche Stoffe als Biomasse gelten. Es werden gültige Stoffe, technische Verfahren zur Stromerzeugung und Umweltauflagen beschrieben.

Mit der am 30. Juni 2011 vom Deutschen Bundestag beschlossenen Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetzes, die am 8. Juli 2011 auch den Bundesrat passiert hat, wurde auch die Biomasseverordnung (BiomasseV) mit Wirkung zum 1. Januar 2012 umfassend geändert. In ihrer novellierten Fassung regelt die BiomasseV ab dem Jahr 2012 für den Anwendungsbereich des Erneuerbare-Energien-Gesetzes über die bisherigen Regelungsgegenstände hinaus auch, für welche Stoffe eine zusätzliche einsatzstoffbezogene Vergütung in Anspruch genommen werden kann, welche energetischen Referenzwerte für die Berechnung dieser Vergütung anzuwenden sind und wie die einsatzstoffbezogene Vergütung zu berechnen ist.

Nachfolgend werden die wichtigsten Punkte und Änderungen beschrieben.

Gemäß § 2 Abs.1 der Verordnung sind Energieträger aus Phyto- und Zoomasse sowie alle Folge- und Nebenprodukte Biomasse. Zu den Stoffen, die ohne Prüfung zur Biomasse zählen, gehören nach § 2 Absatz 2:

- Pflanzen und Pflanzenbestandteile,
- aus Pflanzen oder Pflanzenbestandteilen hergestellte Energieträger, deren sämtliche Bestandteile und Zwischenprodukte aus Biomasse im Sinne des Absatzes 1 erzeugt wurden,
- Abfälle und Nebenprodukte pflanzlicher und tierischer Herkunft aus der Land-, Forst- und
- Abfälle und Nebenprodukte tierischer Herkunft aus der Fischwirtschaft,
- Bioabfälle im Sinne von § 2 Nr. 1 der Bioabfallverordnung,
- Biomasse im Sinne des Absatzes 1, aus der durch Vergasung oder Pyrolyse Gas erzeugt wird und daraus resultierende Folge- und Nebenprodukte,
- im Sinne des Absatzes 1 erzeugte Alkohole, deren Bestandteile, Zwischen-, Folge- und Nebenprodukte aus Biomasse erzeugt wurden.

Der § 2 Abs. 3 beschreibt Stoffe, deren Eindeutigkeit auf Grund unterschiedlicher Fremdstoffgehalte nicht immer gegeben ist, aber dennoch zu Biomasse zählen. Zu diesen Stoffen gehören:

- Treibsel von Gewässer- bzw. Uferpflege
- durch anaerobe Vergärung erzeugtes Biogas, sofern zur Vergärung keine Siedlungsabfälle, kein Hafenschlick, Gewässerschlämme o.Ä., Tierkörper oder tierische Nebenprodukte verarbeitet worden sind (§ 3 Nr. 3,7,9).

Der § 3 gibt diejenigen Reststoffe wieder die im Sinne dieser Verordnung keine Biomasse darstellt.

- fossile Brennstoffe sowie daraus hergestellte Neben- und Folgeprodukte,
- Torf,
- gemischte Siedlungsabfälle aus privaten Haushaltungen sowie ähnliche Abfälle aus anderen Herkunftsbereichen einschließlich aus gemischten Siedlungsabfällen herausgelöste Biomassefraktionen,
- Altholz mit Ausnahme von Industrierestholz
- Papier, Pappe, Karton,
- Klärschlämme im Sinne der Klärschlammverordnung,
- Hafenschlick und sonstige Gewässerschlämme und -sedimente,
- Textilien,
- tierische Nebenprodukte im Sinne von Artikel 3 Nummer 1 der Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009
- Deponiegas,
- Klärgas.

Neu eingefügt wurde der Paragraph 2a der den Anspruch, die Berechnung und den Nachweis der Energieerträge anerkannter Biomasse regelt.

3.1.1.3 Kraft-Wärme-Kopplungs-Gesetz (KWKG)

Das Gesetz [12] dient der Erhaltung, der Modernisierung und dem Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung in Deutschland. Die Regelungen beziehen sich auf die Abnahme und die Vergütung von Kraft-Wärme-Kopplungsstrom (KWK-Strom) aus Kraftwerken mit KWK-Anlagen auf Basis von Steinkohle, Braunkohle, Abfall, Abwärme, Biomasse, gasförmigen oder flüssigen Brennstoffen, sofern die KWK-Anlagen im Geltungsbereich dieses Gesetzes gelegen sind. KWK-Strom, der nach dem Erneuerbare-Energien-Gesetz vergütet oder direkt vermarktet wird, fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Gesetzes.

Ursprünglich trat das Gesetz am 1. April 2002 in Kraft. Im Jahr 2008 wurde die erste größere Novellierung des Gesetzes beschlossen. Die KWKG-Novelle (KWKG 2009) trat am 1. Januar 2009 in Kraft. Im Mai 2012 wurde erneut eine Novellierung des KWKG vom Bundestag beschlossen (KWKG 2012). Kernpunkte der Novelle sind die Verbesserung der Förderung von KWK-Anlagen durch höhere KWK-Zuschlagsätze, flexiblere Laufzeitmodelle, Entbürokratisierung, neue Modernisierungsoptionen sowie eine neue Anlagenkategorie für Anlagen von 50 bis 250 kW elektrischer Leistung. Zudem wurde die Förderung von Wärme- und Kältespeichern sowie von Kältenetzen (zur Nutzung von Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung) erstmals in das KWKG-Gesetz aufgenommen [13].

KWK-Anlagen im Sinne dieses Gesetzes (§3) sind Feuerungsanlagen mit Dampfturbinen-Anlagen (Gegendruckanlagen, Entnahme- und Anzapfkondensationsanlagen) oder Dampfmaschinen, Gasturbinen-Anlagen (mit Abhitzeessel oder mit Abhitzeessel und Dampfturbinen-Anlage), Verbrennungsmotoren-Anlagen, Stirling-Motoren, Dampfmaschinen-Anlagen, ORC (Organic Rankine Cycle)-Anlagen sowie Brennstoffzellen-Anlagen, in denen Strom und Nutzwärme erzeugt werden.

Das KWKG verpflichtet Netzbetreiber zum Anschluss von KWK-Anlagen an ihr Netz, zur Aufnahme des in diesen Anlagen erzeugten Stroms und zur Vergütung eines ausgehandelten bzw. marktüblichen Preises zuzüglich eines gesetzlich festgelegten Zuschlages.

Die gesamte Vergütung setzt sich aus drei Hauptkomponenten zusammen:

- Vergütung nach üblichem Preis (Nach § 4 Abs. 3 Satz 2: „Als üblicher Preis gilt der durchschnittliche Preis für Baseload-Strom an der Strombörse EEX in Leipzig im jeweils vorangegangenen Quartal.“)
- Zuschlag zur Einspeisevergütung
- Vermiedene Netznutzungsentgelte, Zuschlag zur Einspeisevergütung (in Abhängigkeit vom lokal ansässigen Netzbetreiber kann der Entgeltungssatz variieren).

Die Höhe des Zuschlages der Vergütung für den durch KWK-Anlagen eingespeisten Strom ist abhängig von:

- der Leistung der Anlage
- dem Inbetriebnahme Datum
- der Modernisierung der Erzeugungsanlage und
- dem Datum des Antrags und der Zulassung (BAFA-Zulassung).

Durch die Novellierung des KWK-Gesetzes zum 01.01.2009 erhält der Anlagenbetreiber den KWK-Zuschlag nicht nur für den in das allgemeine Stromnetz ausgespeisten KWK-Strom, sondern ab 2009 auch für den selbstgenutzten Strom. Da der Text der KWKG-Novelle (§ 4 Abs. 3a) keine zeitliche Einschränkungen enthält, wird keine Unterscheidung zwischen KWK-Anlagen getroffen, die nach Inkrafttreten der Novelle in Betrieb genommen werden und denen, die davor in Betrieb genommen wurden.

Ende November 2011 wurde ein erster Referentenentwurf [15] zum KWK-Gesetz 2012 veröffentlicht. Zur Zeit der Projektbearbeitung liegt ein Entwurf vom 30.11.2011 vor. Die Grundstruktur des bisherigen KWK-Gesetzes von 2009 bleibt nahezu voll-

ständig erhalten. Die wichtigsten Veränderungen gemäß dem ersten Referentenentwurf werden im Folgenden stichpunktartig aufgelistet [13]:

- Klarere Regelung des Anlagenbegriffes beim Zubau
- Klarstellung des Verdrängungstatbestandes von Fernwärme auf KWK-Basis
- Förderung der Nachrüstung von Kondensationskraftwerken
- Wenig Anpassung der Fördersätze
- Pauschalierung der Zuschlagszahlungen für kleine KWK-Anlagen bis 2 kW
- Verringerung des Verwaltungsaufwandes für kleine KWK-Anlagen bis 20 kW
- Direktvermarktung von KWK-Strom

3.1.2 Das stoffstrombezogene Recht

3.1.2.1 Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz

Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) [15] trat am 27. September 1994 (letzte Änderung am 06.10.2011 BGBl. I S. 1986)) erstmalig in Kraft und bezweckt die Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen und die Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen.

Abfälle im Sinne dieses Gesetzes sind alle beweglichen Sachen, die unter die in Anhang I aufgeführten Gruppen fallen und deren sich ihr Besitzer entledigt, entledigen will oder entledigen muss. Abfälle zur Verwertung sind Abfälle, die verwertet werden; Abfälle, die nicht verwertet werden, sind Abfälle zur Beseitigung.

In § 5 und § 6 wird festgelegt, dass die stoffliche und energetische Verwertung von Abfällen höher einzustufen sind als deren Beseitigung. Unter diese Nutzung der Abfälle zur Erzeugung von Energie fallen auch biologische Umwandlungsverfahren bzw. biologische Behandlungsverfahren (KrW-/AbfG, Anhang II A und B Beseitigungs- und Verwertungsverfahren).

Am 28.10.2011 hat der Deutsche Bundestag eine Gesetzesnovelle, das Kreislaufwirtschaftsgesetz, beschlossen [16]. Das Kreislaufwirtschaftsgesetz dient damit der Umsetzung der EU-Abfallrahmenrichtlinie in deutsches Recht.

Der Schwerpunkt des Abfallrechts liegt nun stärker auf der Vorbereitung zur Wiederverwertung und dem Recycling. Abfallerzeuger und -besitzer müssen die beste ökologische Option für die jeweilige Abfallart wählen. Die getrennte Sammlung von Bioabfällen sowie von Papier-, Metall-, Kunststoff- und Glasabfällen wird ab 2015 zur Pflicht. Zukünftig wird die Hausmüllentsorgung vorrangig durch die Kommune abgesichert werden. Gewerbliche Sammlungen sind nur zulässig, wenn die Erfüllung der kommunalen Entsorgungsaufgabe nicht gefährdet wird.

3.1.2.2 Bioabfallverordnung

Die Bioabfallverordnung (BioAbfV) ist seit September 1998 [17] in Kraft und regelt die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden. Dazu zählen insbesondere die Anforderungen an die Behandlung und die Aufbringung.

Bioabfälle nach §2 Nr.1 sind Abfälle tierischer oder pflanzlicher Herkunft zur Verwertung, die durch Mikroorganismen, bodenbürtige Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können; hierzu gehören insbesondere die in Anhang 1 Nr. 1 genannten Abfälle.

In § 6 Absatz 2 werden Beschränkungen bzw. Verbote für das Ausbringen von Bioabfällen erläutert. Dort heißt es: „Das Aufbringen von Bioabfällen und Gemischen, die andere als in Anhang 1 Nr. 1 genannte Bioabfälle enthalten, bedarf der Zustimmung der zuständigen Behörde.“

Weitere Untersuchungen zur seuchen- und phytohygienische Unbedenklichkeit sind in Anlage 2 der BioAbfV festgelegt. Die seuchen- und phytohygienische Unbedenklichkeit von Produkten aus der biologischen Abfallbehandlung wird durch Prozess- und Produktprüfungen sowie durch Einhaltung eines Temperaturniveaus festgestellt.

Novellierung der Bioabfallverordnung (BioAbfV)

Die Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung - BioAbfV) von 1998 wurde aufgrund neuer und geänderter rechtlicher Vorschriften des EU-Rechts über tierische Nebenprodukte und des Düngerechts, Praxiserfahrungen seit Inkrafttreten der Verordnung und neuer Forschungsergebnisse zur Hygienisierung von Bioabfällen neu überarbeitet. Darüber hinaus sind Beschlüsse der 67. Umweltministerkonferenz vom 26./27.10.2006 und der Agrarministerkonferenz vom 29.09.2006 zu berücksichtigen. Nach Anhörung der beteiligten Kreise, Ressortabstimmung und Notifizierung bei der EU-Kommission hat das Kabinett der Änderungsverordnung zur Novellierung der BioAbfV am 21.09.2011 zugestimmt. Zur Zeit der Projektbearbeitung wird das Verordnungsvorhaben im Bundesrat im Rahmen des Zustimmungsverfahrens beraten.

Der Entwurf (Stand 06/2012) in Form einer Artikelverordnung beinhaltet die Novellierung der BioAbfV (Art. 1) sowie Anpassungen in der Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung (Art. 2) und der Düngemittelverordnung (Art. 3) [18]. Nach diesen und den bereits in der Vergangenheit erfolgten Änderungen der BioAbfV ist eine Neubekanntmachung der Verordnung in der aktuellen Fassung (Art. 4) vorgesehen.

Die Änderungen der BioAbfV beinhalten im Wesentlichen [19]:

- Neufassung der Liste der für eine Verwertung auf Flächen geeigneten Bioabfälle sowie geeigneten anderweitigen Materialien (Anhang 1) zur Anpassung an die Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 sowie an die Stofflisten der Düngemittelverordnung (DüMV).
- Neufassung der Vorgaben zur seuchen- und phytohygienischen Unbedenklichkeit (Anhang 2) auf der Grundlage des Überarbeitungsvorschlags einer beauftragten Experten-Arbeitsgruppe, wobei Forschungsergebnisse und Praxiserfahrungen insbesondere hinsichtlich Vergärungs-/Biogasanlagen einbezogen wurden. Damit gehen auch Erleichterungen für den Betrieb von Vergärungsanlagen einher.
- Aktualisierung der Vorgaben zur Analytik (Anhang 3) im Hinblick auf die genannten Normen, Methodenbücher und Merkblätter.
- Einführung eines einheitlichen Lieferscheins (Anhang 4 -neu-).
- Im verfügbaren Teil der BioAbfV Einarbeitung der Bestimmungen entsprechend den vorgenannten Änderungen. Darüber hinaus Umsetzung des Regelungsbedarfs aufgrund oben genannten UMK- und AMK-Beschlüsse, welche insbesondere zu einem Zustimmungserfordernis der zuständigen Behörde für die Abgabe bestimmter Bioabfälle zur Verwertung (vgl. § 9a) sowie bei den Regelungen zu den Dokumentations- und Nachweispflichten zu Erweiterungen (vgl. § 11) geführt haben. Bei den Dokumentations- und Nachweispflichten sind - wie bereits in der bislang geltenden BioAbfV - Erleichterungen für Mitglieder einer Gütegemeinschaft vorgesehen, um die Verwendung gütegesicherter Bioabfallkomposte, -gärrückstände und -gemische zu fördern.

Trotz des Umfangs der Änderungsverordnung, welcher hauptsächlich in der Neufassung der drei Anhänge begründet ist, bleiben die Struktur und die wesentlichen materiellen Anforderungen der BioAbfV unverändert. Die Neufassung tritt voraussichtlich im April 2013 in Kraft [20].

3.1.2.3 Hygienerechtliche Vorschriften

Werden bei der biologischen Behandlung tierische Nebenprodukten eingesetzt, sind insbesondere nachfolgende hygienerechtliche Vorschriften zu beachten [23]:

- EG-Hygiene-Verordnung (VO (EG) Nr. 1774/2002 vom 10.10.2002)
- EG-Verordnung zur Durchführung der EG-Hygieneverordnung (VO (EG) Nr. 181/2006 vom 01.02.2006)
- Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsgesetz (TierNebG v. 25.01.2004, zuletzt geändert 13.04.2006)
- Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung (TierNebV v. 27.07.2006, geändert 06.07.2007)

Die genannten hygienerechtlichen Vorschriften regeln die Zulassungsanforderungen für die hygienerelevante Materialien verarbeitende Behandlungsanlagen, Art, Beschaffenheit und Zusammensetzung der zugelassenen Einsatzstoffe sowie die Anforderungen an die weitere Verwendung der verbleibenden Reste .

Werden tierische Nebenprodukte durch thermische Verfahren behandelt oder mitbehandelt, bedarf diese Maßnahme der behördlichen Zulassung nach Art. 12 EGHygiene-Verordnung. Dabei sind insbesondere die hygienischen Anforderungen des Anhang IV Kapitel 1 Abs. 1 der EG-Hygieneverordnung zu beachten. Gleiches gilt nach Maßgabe des Art. 15 EG-Hygiene-Verordnung für stoffliche Verfahren der Kompostierung oder Vergärung. Von dieser besonderen Zulassung ausgenommen sind Anlagen, die ausschließlich Küchen- und Speiseabfälle verarbeiten (vgl. § 3 Abs. 1, § 13 Abs. 1 TierNebV). Diese Materialien sind gemäß Artikel 6 Abs. 2 g und Artikel 7 Abs. 1 und 4 der EG-Hygiene-Verordnung auch befreit von den besonderen europäischen hygienerechtlichen Anforderungen der Abholung/Sammlung, Beförderung und Lagerung sowie Behandlung in Biogas- und Kompostanlagen. Sämtliche Arten tierischer Nebenprodukte sind gemäß EG-Hygiene-VO in eine der nachfolgenden drei Risiko-Kategorien einzuordnen [23].

Materialien der Kategorie 1 (hohes Risiko)

- Mit Pflicht zur Vorbehandlung (besondere Drucksterilisation): z. B. Küchen- und Speiseabfälle von grenzüberschreitenden Beförderungsmitteln gemäß Art. 4 Abs. 1e EG-Hygiene-VO

Materialien der Kategorie 2 (mittleres Risiko)

- Mit Pflicht zur Vorbehandlung (Drucksterilisation): z. B. Körper von Schweinen, Geflügel, untaugliche Schlachtkörperteile
- Keine Pflicht zur Vorbehandlung: Gülle, Magen-Darminhalt, Milch und Kolostrium (sofern seuchenhygienisch unbedenklich)

Materialien der Kategorie 3 (geringes Risiko)

- Mit Pflicht zur Vorbehandlung (Pasteurisierung): Küchen- und Speiseabfälle, Rückstände aus der Lebensmittelproduktion (nicht aus grenzüberschreitenden Beförderungsmitteln), Schlachtkörperteile genusstauglicher Tiere, ehemalige Lebensmittel
- Keine Pflicht zur Vorbehandlung: bei Einsatz von ausschließlich Gülle mit Küchen- und Speiseabfälle. Als zulässige Einsatzstoffe in Vergärungsanlagen kommen im Regelfall ausschließlich Materialien der Kategorie 2 oder 3 in Betracht: Soweit allerdings bestimmte tierische Nebenprodukte der Kategorie 2 bzw. 3 verarbeitet werden, die nicht als Biomasse anerkannt sind, entfällt die EEG-Förderung (vgl. § 3 Nr. 9 b bis d BiomasseV). Die weitere Verwertung hygienerelevanter Gärreste in Form der Aufbringung auf Weideland ist gemäß Art. 22 Abs. 3 EG-Hygiene-VO ausschließlich für Gülle zulässig. Weitere bodenrelevante Einschränkungen sieht die EG-Hygiene-VO nicht vor. Allerdings

gestattet § 23 Abs. 1 TierNebV das Aufbringen von Fermentationsrückständen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich oder gärtnerisch genutzte (Acker-) Böden, wenn im Rahmen der Vergärung ausschließlich die in Anlage 4 TierNebV genannten tierischen Nebenprodukte als Ausgangsmaterial verarbeitet worden sind. Hierzu gehören neben Gülle, Magen- und Darm- sowie Panseninhalten, Milch und Kolostrum auch sonstiges ordnungsgemäß sterilisiertes Material der Kategorie 2 sowie die Materialien der Kategorie 3 gemäß Artikel 6 Abs. 1 der EG-Hygiene-VO.

Die Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung vom 27. Juli 2006 wurde zum 01.05.2012 im Zuge der Novellierung durch die Verordnung zur Änderung der Bioabfallverordnung, der Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung und der Düngemittelverordnung geändert [18].

3.1.2.4 Düngegesetz & Düngemittelverordnung

Das Düngegesetz trat am 09.01.2009 in Kraft und löste damit das bisher geltende Düngemittelgesetz vom 15. November 1977 (letzte Änderung 2006) ab. Das Gesetz bildet die Grundlage für den Vertrieb und die Anwendung von Düngemitteln und dient mit seinen Durchführungsverordnungen vorrangig einer Angleichung der in der Bundesrepublik Deutschland gültigen Vorschriften an einschlägige EU-Vorschriften.

Die „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln“ kurz DüMV-Düngemittelverordnung [22] vom 16.12. 2008 (letzte Änderung 14.12.2009) gilt für das Inverkehrbringen von Düngemitteln, die nicht als EG-Düngemittel bezeichnet sind, sowie von Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. Die Düngemittelverordnung vom 16. Dezember 2008 wurde zum 01.05. im Zuge der Novellierung durch die Verordnung zur Änderung der Bioabfallverordnung, der Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung und der Düngemittelverordnung geändert [18].

3.1.2.5 Abfallverzeichnisverordnung

Die Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung - AVV) vom 10. Dezember 2011 mit der letzten Änderung vom 15.07.2006 [21] gilt für:

1. die Bezeichnung von Abfall,
2. die Einstufung von Abfällen nach ihrer Gefährlichkeit.

Abfallarten im Abfallverzeichnis sind gefährlich, im Sinne des § 41 des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes, wenn sie eine oder mehrere der Kriterien nach § 3 Absatz 2 Nummer 1 bis 14 erfüllen. Sie sind mit einem Sternchen (*) im Abfallverzeichnis versehen. Die meisten Kriterien betreffen die Toxizität, einen niedrigen Flamm-

punkt oder erfassen gesundheitsschädliche Eigenschaften wie ätzende, reizende, krebserzeugende Wirkungen.

Zur Bezeichnung sind die Abfälle den im Abfallverzeichnis gekennzeichneten Abfallarten zuzuordnen. Die Bezeichnung erfolgt nach § 2 der AVV durch die Zuweisung eines Abfalls zu einer Abfallart, die mit einem sechsstelligen Abfallschlüssel bezeichnet ist. Die Zuweisung erfolgt nach Kapiteln (Stelle 1 und 2), Gruppen (Stelle 3 und 4) sowie Abfallarten (Stelle 5 und 6). Nachfolgend sind die 20 Hauptkapitel aufgeführt:

Tabelle 3-3: Abfallkapitel nach Abfallverzeichnisverordnung

1	Abfälle, die beim Aufsuchen, Ausbeuten und Gewinnen sowie bei der physikalischen und chemischen Behandlung von Bodenschätzen entstehen
2	Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und Fischerei sowie der Herstellung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln
3	Abfälle aus der Holzbearbeitung und der Herstellung von Platten, Möbeln, Zellstoffen, Papier und Pappe
4	Abfälle aus der Leder-, Pelz- und Textilindustrie
5	Abfälle aus der Erdölraffination, Erdgasreinigung und Kohlepyrolyse
6	Abfälle aus anorganisch-chemischen Prozessen
7	Abfälle aus organisch-chemischen Prozessen
8	Abfälle aus Herstellung, Zubereitung, Vertrieb und Anwendung (HZVA) von Beschichtungen (Farben, Lacken, Email), Klebstoffen, Dichtmassen und Druckfarben
9	Abfälle aus der fotografischen Industrie
10	Abfälle aus thermischen Prozessen
11	Abfälle aus der chemischen Oberflächenbearbeitung und Beschichtung von Metallen und anderen Werkstoffen; Nichteisen-Hydrometallurgie
12	Abfälle aus Prozessen der mechanischen Formgebung sowie der physikalischen und mechanischen Oberflächenbearbeitung von Metallen und Kunststoffen
13	Ölabfälle und Abfälle aus flüssigen Brennstoffen (außer Speiseöle, 05 und 12)
14	Abfälle aus organischen Lösemitteln, Kühlmitteln und Treibgasen (außer 07 und 08)
15	Verpackungsabfall, Aufsaugmassen, Wischtücher, Filtermaterialien und Schutzkleidung (a.n.g.)
16	Abfälle, die nicht anderswo im Verzeichnis aufgeführt sind
17	Bau- und Abbruchabfälle (einschließlich Aushub von verunreinigten Standorten)
18	Abfälle aus der humanmedizinischen oder tierärztlichen Versorgung und Forschung (ohne Küchen- und Restaurantabfälle, die nicht aus der unmittelbaren Krankenpflege stammen)
19	Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrieller Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen

3.1.3 Zusammenfassung der rechtlichen Rahmenbedingungen bezogen auf biogene Reststoffnutzung

Bei der Verwertung biogener Rest- und Abfallstoffe in Biogasanlagen zur Biogaserzeugung ist sowohl die Stoffstromseite aufgrund der Gärrestausrückführung, als auch die Energie Seite wegen finanzieller Förderung der Stromerzeugnisse besonders zu beachten.

Für die Vergütung des Stroms aus alternativen Energieressourcen ist die Auswahl der Substrate für die Biogaserzeugung entscheidend. Eine mögliche Bonifikation für den einspeisbaren Strom aus Biogas erfolgt formal auf zwei verschiedenen Wegen, in Abhängigkeit ob die vorgesehenen Substrate zur Erzeugung von Biogas als Biomasse nach dem EEG bzw. der Biomasseverordnung (oder genannte Bioabfälle der EEG Fassung von 2012) gelten oder nicht. Die Entscheidung ob die Vergütung nach EEG oder alternativ nach dem KWKG erfolgt, ist in Folge dessen abhängig von der Klassifizierung der verwertbaren Reststoffe. Neben der Vergütung des verstromten Biogases, sind auch Betriebsweisen und Gärrest-Handling abhängig von den eingesetzten organischen Input-Materialien.

Die Abbildung 3-4 zeigt einen schematischen Überblick über die Klassifizierung ausgehend von der gesetzlichen Rahmenbedingung und die daraus folgenden Konsequenzen der Vergütung und Gärrestausrückführung.

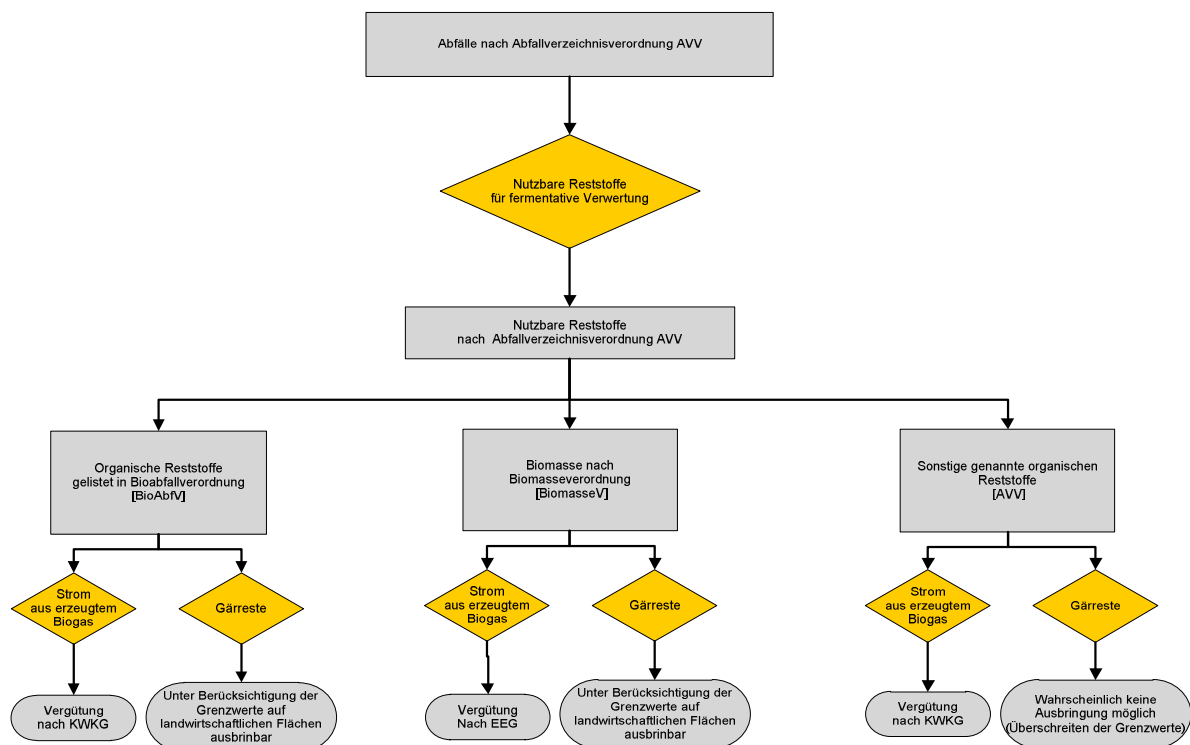


Abbildung 3-4: Gesetzliche Klassifizierung verschiedener fermentativ verwertbarer Reststoffströme

3.2 Ist-Zustand: Abfall- und Reststoffströme in Deutschland

3.2.1 Erhebung Abfallentsorgungswirtschaft in Deutschland

Auf Basis des Umweltstatistikgesetzes (UStatG) führen das Statistische Bundesamt und die Statistischen Ämter der Länder regelmäßige Erhebungen und Auswertungen der in Deutschland erfassten Abfallströme durch. Das Umweltstatistikgesetz [25] hat zum Ziel, die Umweltbelastungen durch Emissionen und die Stoffströme in den Umweltbereichen Abfall, Wasser und Luft, sowie die ökonomische Bedeutung des Umweltschutzes zu beschreiben.

Es werden Erhebungen in den vier Bereichen Abfall, Luft, Wasser sowie in der Umweltökonomie angeordnet. Inhaltlich werden die Erhebungsmerkmale in den § 3 bis 5 Umweltstatistikgesetz und die Auswahl der Befragten entsprechend § 18 UStatG angeordnet. Befragt werden u. a. die Betreiber von zulassungsbedürftigen Abfallentsorgungsanlagen jährlich nach Art, Herkunft und Verbleib der behandelten Abfälle. Alle zwei Jahre, jeweils in den geraden Jahren, werden darüber hinaus bestimmte Ausstattungsmerkmale bei den befragten Abfallentsorgungsanlagen erhoben [24].

Die Erhebung über die Abfalleinsammlung erfasst die im Rahmen der öffentlich-rechtlichen Entsorgung eingesammelten Haushaltsabfälle. Diese Befragung richtet sich in der Regel an die obersten Abfallbehörden der Länder, die die Daten den dort vorliegenden Siedlungsabfallbilanzen entnehmen. Darüber hinaus werden Erhebungen über gefährliche Abfälle, die Aufbereitung und Verwertung von Bau- und Abbruchabfällen sowie das Einsammeln von Verpackungen durchgeführt. Auskunftspflichtig sind die Landesumweltbehörden. Nachfolgend werden auszugsweise die Zahlen und Auswertungen aus dem Bereich der Abfallentsorgung aus dem Auswertungsjahr 2009 (Veröffentlichung Juli 2011) [24] genutzt.

3.2.2 Allgemeine Abfallentsorgungsanlagen in Deutschland

Die nachfolgenden Zahlen zeigen die Anlagenanzahl, die dort umgeschlagenen Mengen sowie die Kapazitätenauslastung der sich im Betrieb befindlichen, genehmigten Abfallentsorgungsanlagen in Deutschland. Die Abbildung 3-5 zeigt die Verteilung der Abfallentsorgungsanlagen nach [24] in Deutschland. Die hervorgehobenen Parteien zeigen Anlagen in denen die höchsten zu erwartenden Anteile organischen Materials behandelt werden.

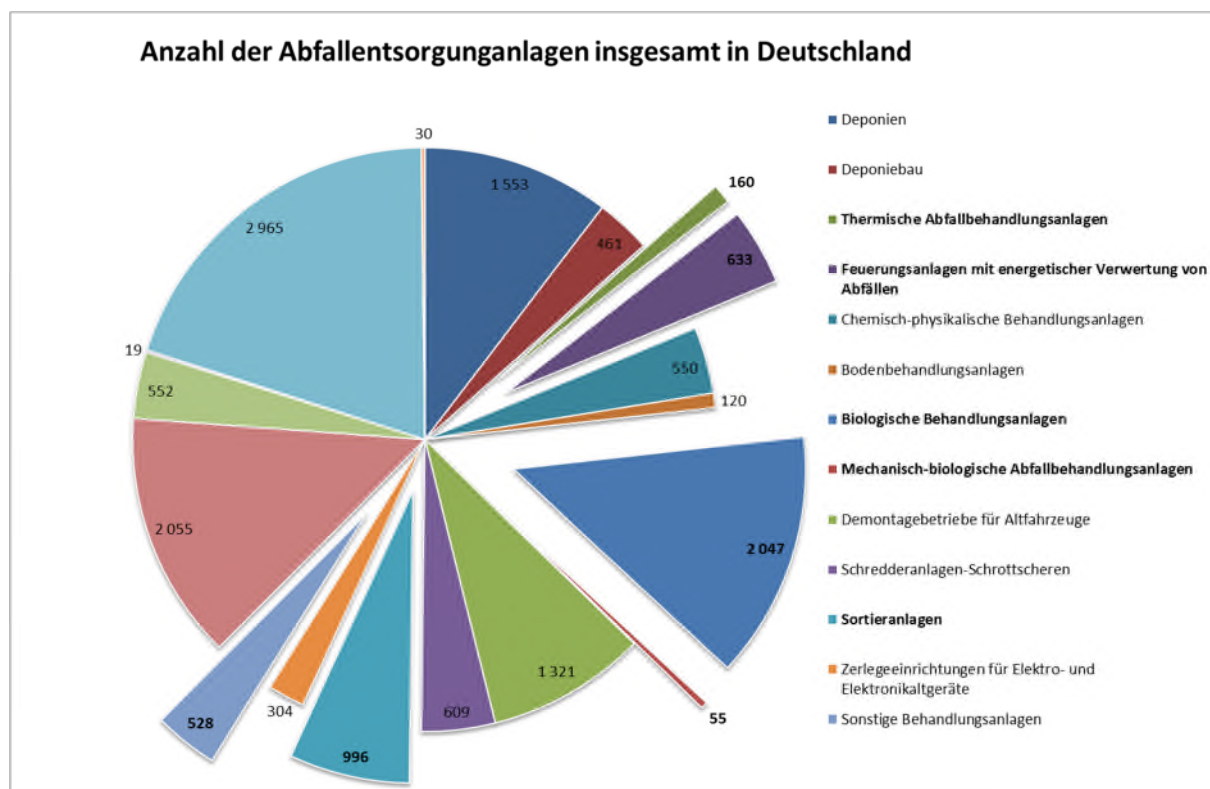


Abbildung 3-5: Verteilung der Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland

Nachfolgend werden die Anlagen, in denen organische Abfälle und Reststoffe zu- meist angeliefert, weiterverarbeitet, verwertet oder beseitigt werden kurz dargestellt.

Biologische Behandlungsanlagen nach [24]

Unter biologischer Behandlung wird einen gelenkter Abbau bzw. Umbau von biologisch abbaubaren organischen Abfällen durch aerobe (Verrottung) bzw. anaerobe (Faulung) Verfahren verstanden. Abfallentsorgungsanlagen in denen feste, flüssige oder gasförmige Abfälle aufbereitet werden (z. B. Biogasanlagen), sowie Abfallentsorgungsanlagen, in denen nativ-organische Abfälle in verwertbare Komposte umgewandelt werden (Anlagen zur Kompostherstellung). Biogasanlagen sind Anlagen, in denen mit Hilfe der Vergärung ein Teil der organischen Masse in biogenen Reststoffen zu energetisch nutzbarem Biogas umgewandelt wird.

Thermische Abfallbehandlungsanlagen nach [24]

Dies sind Anlagen zur teilweisen oder vollständigen Beseitigung von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen oder Gegenständen durch Verbrennen (z. B. Abfallverbrennungsanlagen), Anlagen zur thermischen Zersetzung brennbarer fester oder flüssiger Stoffe unter Sauerstoffmangel (Pyrolyseanlagen) sowie Anlagen zur Rückgewinnung von einzelnen Bestandteilen aus festen Stoffen durch Verbrennen (z. B. Anlagen zur Veraschung von Leiterplatten). Hauptzweck der thermischen Abfallbehandlungsanlage ist die Beseitigung des Schadstoffpotentials des Abfalls.

Feuerungsanlagen nach [24]

Dies sind Einrichtungen zur Erzeugung von Wärme durch Verbrennung von festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen. Sie dienen zur Dampferzeugung oder Erwärmung von Wasser oder sonstigen Wärmeträgermedien. Zweck des Einsatzes von Abfällen in einer Feuerungsanlage ist deren Verwertung als Brennstoff oder zu anderen Zwecken.

Sortieranlage nach [24]

Sortieranlagen sind Abfallentsorgungsanlagen, in denen gemischt erfasste Abfälle in Fraktionen, insbesondere zur Rückgewinnung verwertbarer Rohstoffe, getrennt werden.

Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen nach [24]

Dies sind Anlagen zur Aufbereitung oder Umwandlung von Hausmüll oder hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen durch eine Kombination mechanischer und anderer physikalischer Verfahren (z. B. Zerkleinern, Sortieren) mit biologischen Verfahren (Rotte, Vergärung). Hierzu zählt auch die Erzeugung von heizwertangereicherten Fraktionen.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die erfassten Reststoffmengen aus dem Jahr 2009 nach [24].

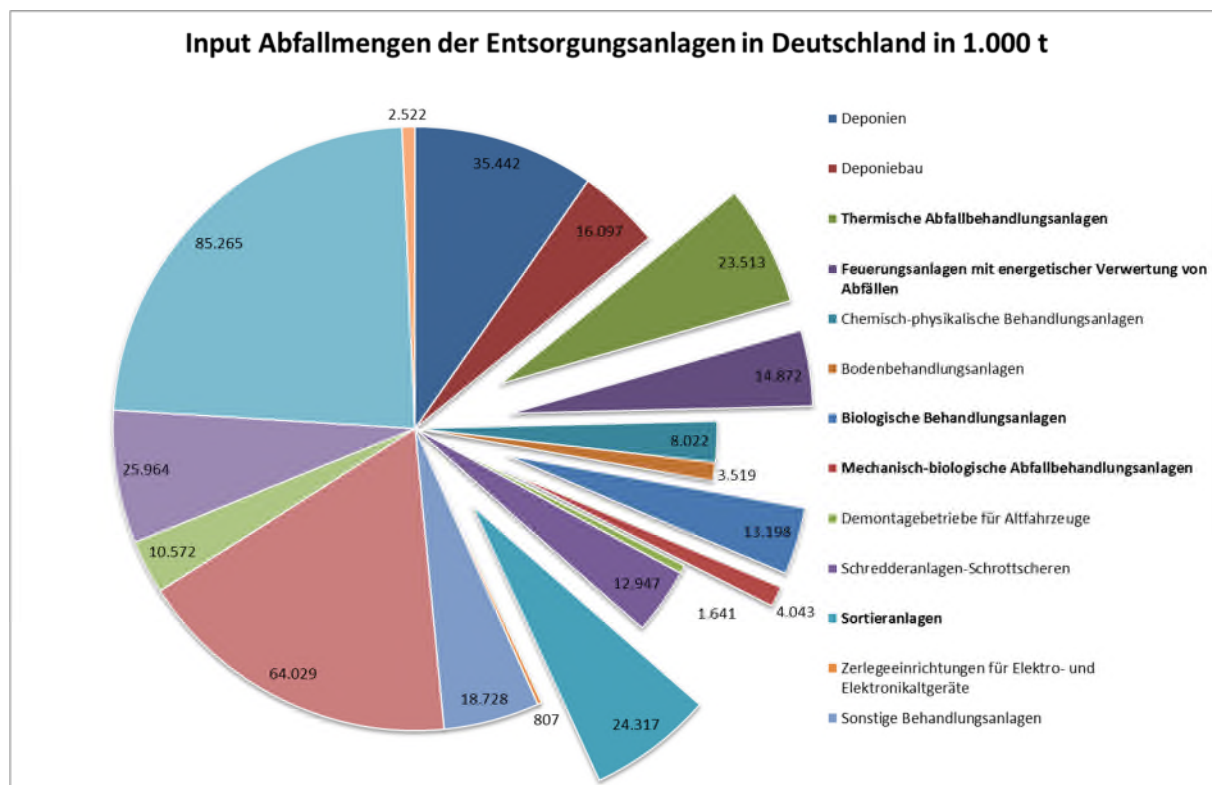


Abbildung 3-6: Input der Abfallmengen nach Abfallbehandlungsanlagen

Abbildung 3-7 zeigt die Kapazitätenauslastung der einzelnen Abfallbehandlungsanlagen.

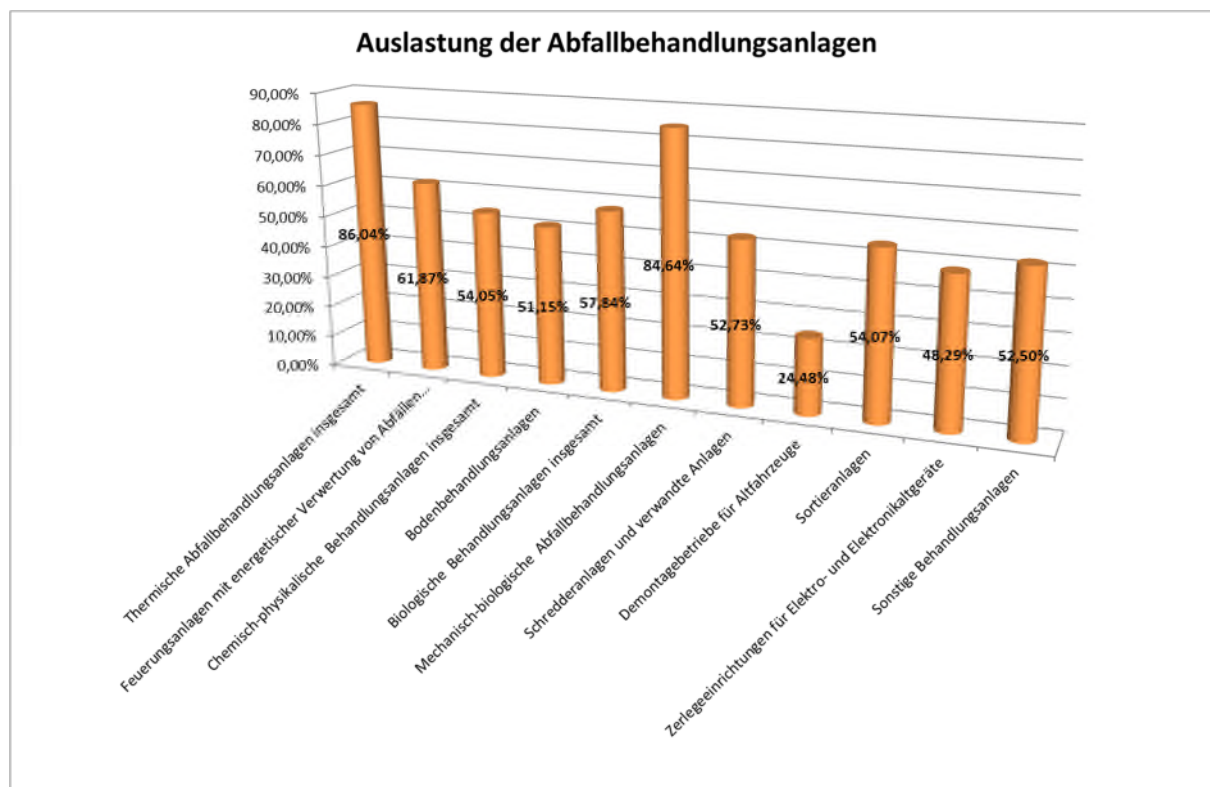


Abbildung 3-7: Kapazitäten der Abfallbehandlungsanlagen

Die geringsten Differenzen zwischen der eingebrachten Abfallmengen und der ausgelegten Nennleistung haben thermische Abfallanlagen sowie mechanisch-biologische-Abfallanlagen (MBA). Es ist erkennbar, dass es bei keinem der Anlagen mittel- oder langfristig zu Engpässen bei den bisher realisierten Verwertungs- und Entsorgungsmöglichkeiten kommt.

In der Tabelle 3-7 ist die Einteilung der Abfallmengen und –anlagen auf verschiedene Wirtschaftszweige aufgefächert (ohne Deponiebau, Einrichtungen zur Entsorgung von bergbaulichen Abfällen, Lagerung bergbaufremder Abfälle in untertägigen und übertägigen Abbaustätten, Bauschuttzubereitungsanlagen und Asphaltmischanlagen).

Tabelle 3-4: Verteilung von Entsorgungsanlagen und Inputmenge nach Wirtschaftszweigen

Wirtschaftszweig	Entsorgungs- anlagen insgesamt	Input insgesamt
	Anzahl	in 1.000 t
Insgesamt	8.876	161.048
Land- und Forstwirtschaft, Fischerei	472	524
Bergbau und Gewinnung von Steinen und Erden	81	6.311
Verarbeitendes Gewerbe	1.070	21.500
Herstellung von Nahrungs- und Futtermitteln	28	1.411
Herstellung von Holz-, Flecht-, Korb- und Korkwaren (ohne Möbel)	181	2.450
Herstellung von Papier, Pappe und Waren daraus	28	3.007
Kokerei und Mineralölverarbeitung	14	432
Herstellung von chemischen Erzeugnissen	148	4.063
Herstellung von Gummi- und Kunststoffwaren	7	121
Herstellung von Glaswaren, Keramik, Verarbeitung Steinen/Erden	67	319
Metallerzeugung und -bearbeitung	106	4.389
Herstellung von Metallerzeugnissen	91	3.932
Herstellung von Datenverarbeitungsgeräten, elektro. & optischen Erzeugnissen	74	673
Maschinenbau	16	47
Herstellung von Kraftwagen und Kraftwagenteilen	37	47
Sonstiger Fahrzeugbau	32	187
Herstellung von Möbeln	6	34
Energieversorgung	161	166
Wasserversorgung; Abwasser- und Abfallentsorgung und	283	12.644
Beseitigung von Umweltverschmutzungen	4.397	102.996
darunter Sammlung, Behandlung & Beseitigung; Rückgewinnung	4.246	99.863
Baugewerbe	169	1.589
Sonstige Wirtschaftszweige	2.404	15.484

3.2.3 Erfassung organischer Reststoffe

Für den Anfall von organischen Reststoffen sind besonders die Branchen aus der Land- und Forstwirtschaft, Fischerei, der Herstellung von Nahrungs- und Futtermitteln und der Abfallentsorgung bzw. Sammlung wichtig, soweit die organischen Anteile als eigenständiger Stoffstrom entkoppelt werden kann.

Der größte Anteil der biologisch abbaubaren Abfälle wird bereits in biologischen Behandlungsanlagen erfasst und verwertet. Die Abbildung 3-8 zeigt die Behandlungsverfahren ausgewählter Abfallschlüsselnummern.

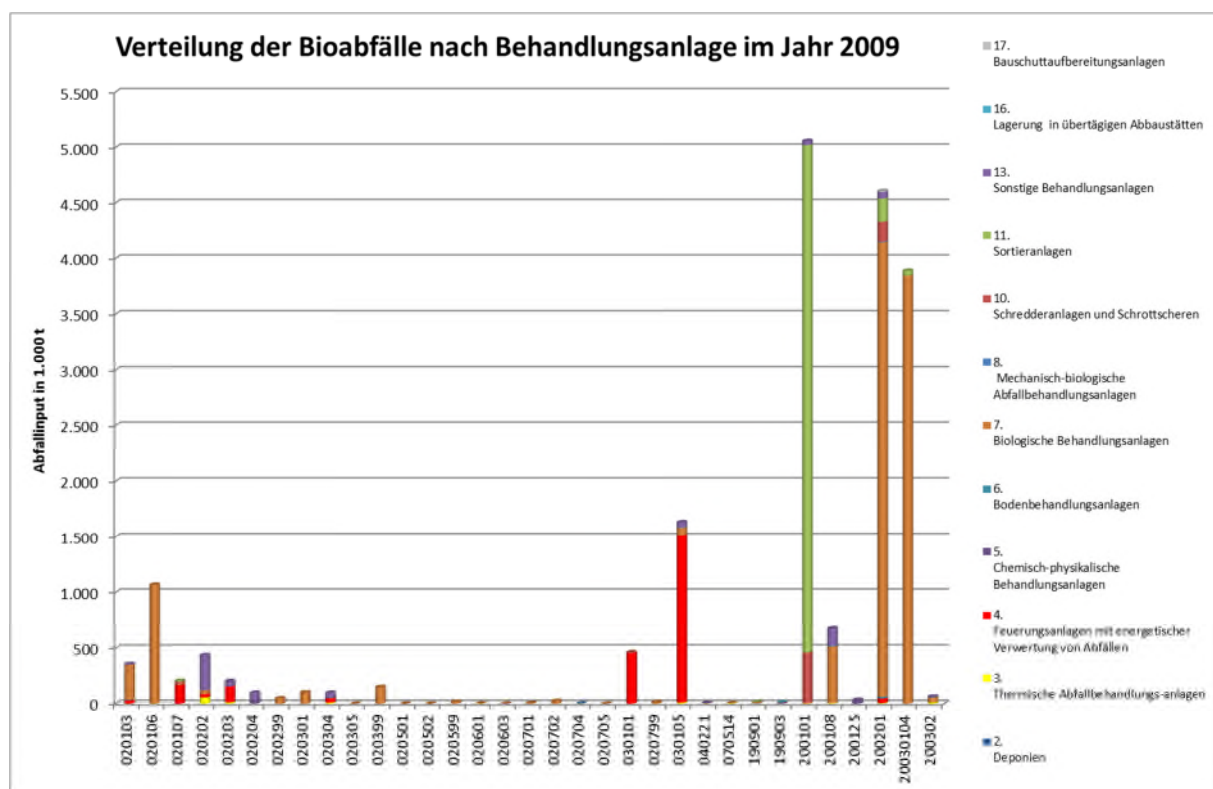


Abbildung 3-8: Verteilung der nach BioAbfV genannten organikreichen Fraktionen in Behandlungsanlagen

Einige der größeren Abfallmengen bilden unter anderem die Abfallschlüsselnummer 020106 bzw. tierische Ausscheidungen, Gülle/Jauche, etc., also Reststoffe aus dem landwirtschaftlichen Bereich. Diese werden annähernd zu 100 % biologisch verwertet. Die Abfallschlüsselnummern 030101 und 030105 sind Rinden- und Korkabfälle sowie Späne und Holzreste, da sich diese Reststoffe in der Regel wenig für eine biologische Verwertung eignen, werden diese größtenteils in eine Feuerungsanlage mit energetischer Verwertung genutzt. Die höchste Menge wird bei Abfallschlüsselnummer 200101 gelistet, dieser Schlüssel steht für die gesammelte Fraktion von Papier und Pappe. Aus diesem Grund gehen diese Mengenströme größtenteils in Sortieranlagen und Schredderanlagen, zumeist mit dem Ziel einer stofflichen Weiterverwertung. Diese ersten vier Abfallschlüssel bieten zwar organisches Potential, sind aber für den Einsatz in einer Biogasanlage entweder stofflich nicht geeignet (z.B. Holz)

oder werden bereits dort verwendet (Gülle/Jauche). Für Papier und Pappe gilt nach Bioabfallverordnung nur eine zulässige Zugabe von ca. 10 % zu getrennt erfassten Bioabfällen oder zur Kompostierung. Zugabe von Hochglanzpapier und von Papier aus Alttapeten zu getrennt erfassten Bioabfällen oder zur Behandlung ist nicht zulässig. Darüber hinaus sind diese Stoffströme bereits weitestgehend erfasst und werden aufgrund des eher kostenintensiven Industriezweiges bereits weitestgehend energieeffizient verwertet.

Viele der erfassten Reststoffströme liegen in Mengenbereichen unter 50.000 Tonnen pro Jahr, die Verteilung zeigt zumeist eine Verwertung in biologischen Anlagen oder eine Aufteilung der Mengen in ein bis vier weitere Anlagenkategorien. Für die fermentative Verwertung abzweigbare Mengenströme sind nicht zu erkennen. Die Verwertung bzw. Beseitigung der anfallenden Reststoffe scheint bereits ausreichend optimiert.

Die nachfolgende Abbildung 3-9 zeigt eine Aufschlüsselung nach Anlagenart und der eingesetzten Mengen bei biologischen Behandlungsanlagen.

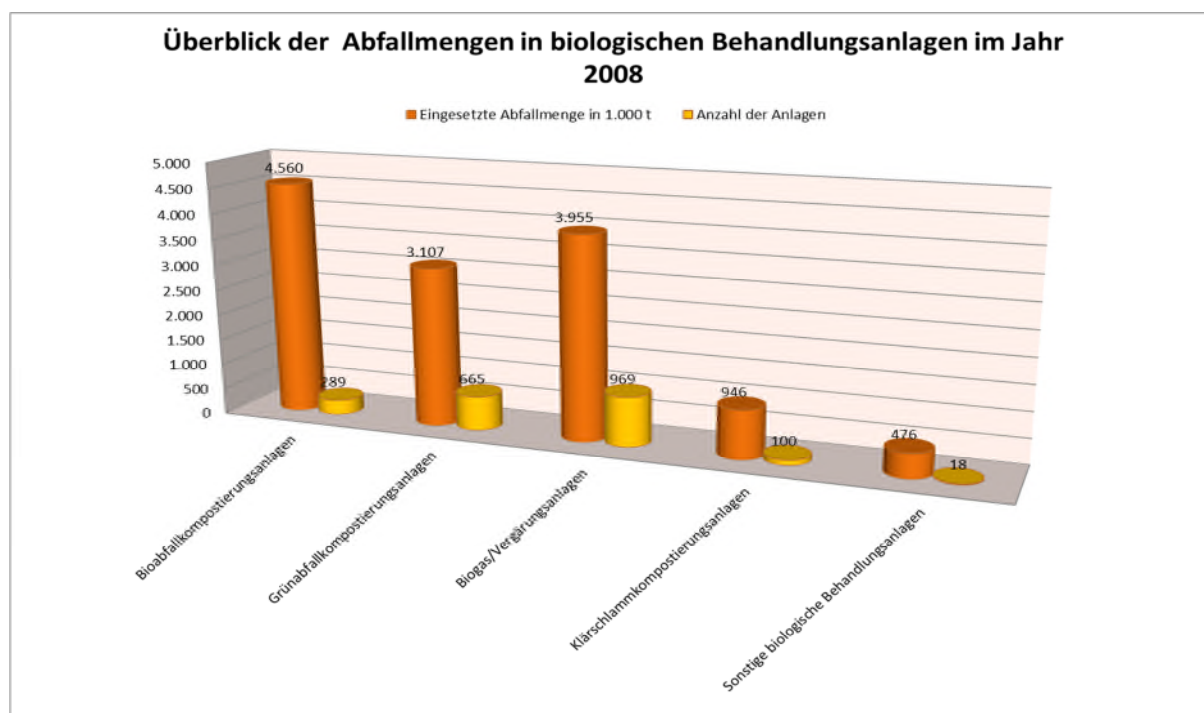


Abbildung 3-9: Anzahl und Inputmengen biologischer Behandlungsanlagen in Deutschland im Jahr 2008

Insgesamt sind im Jahr 2008 in Deutschland 2.041 biologische Behandlungsanlagen erfasst worden, von denen 724 Anlagen mitgezählt wurden, ohne dass sie Abfälle eingesetzt haben. 69,5 % der Biogas-/Vergärungsanlagen sind dabei mitgezählt worden, haben aber keinen Abfall im Betrieb eingesetzt [24].

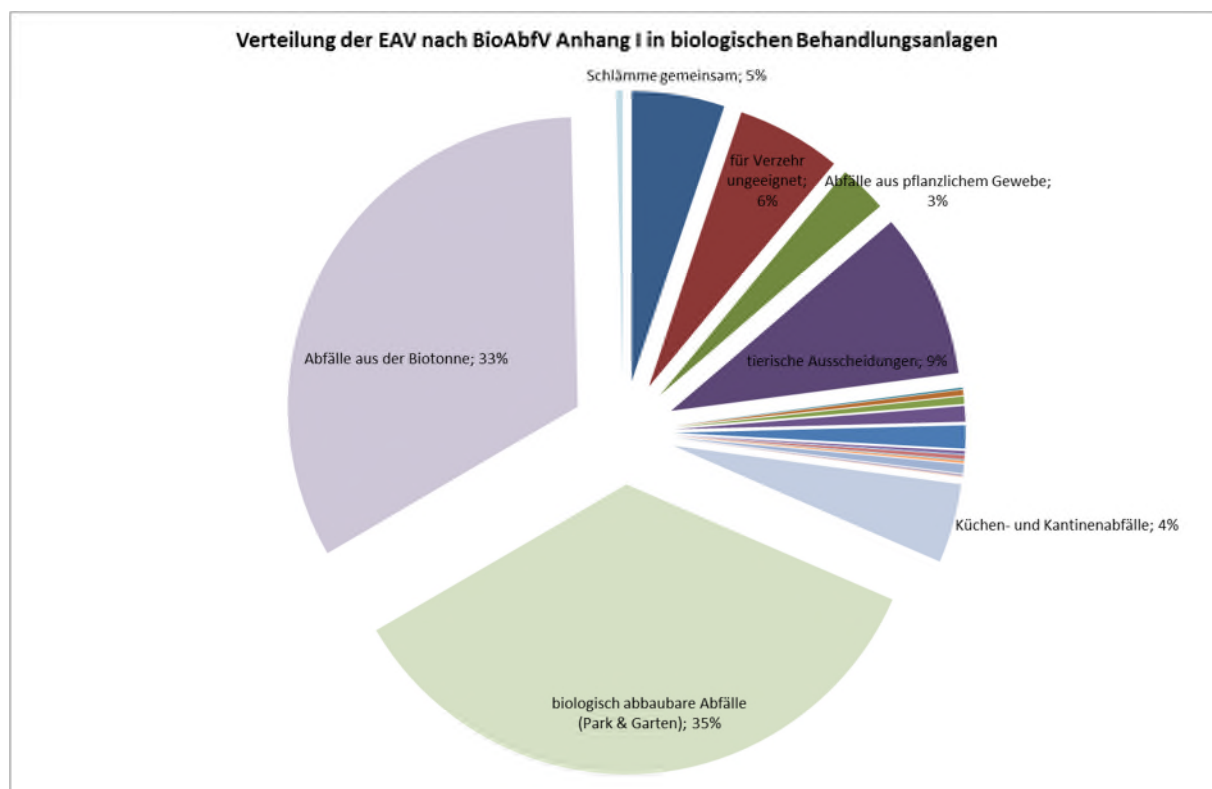


Abbildung 3-10: Verteilung der nach BioAbfV genannten organikreichen Fraktionen in biologischen Behandlungsanlagen

3.3 Klassifizierung und Auswahl relevanter Reststoffgruppen

Um mögliche Reststoffe zu identifizieren, das vorhandene Potential zu ermitteln und durch verschiedene Literaturstellen vergleichbar zu machen, müssen im Vorfeld geeignete Stoffströme ausgewählt werden. Im Gegensatz zur den allgemein üblichen „Bioabfall“-Definitionen werden nachfolgend ebenso Reststoffe betrachtet, die von der allgemeinen Definition eventuell abweichen aber dennoch ein stoffliches Potential zur Vergärung bieten.

Exkurs: Definition Bioabfall

Ursprünglich wurden mit „Bioabfall“ die in der Biotonne erfassten Küchen- und Gartenabfälle bezeichnet in Abgrenzung zu getrennt erfassten Gartenabfällen, den „Grünabfällen“. Bereits mit der damals noch gültigen **Technischen Anleitung (TA) Siedlungsabfall 1993** wurde die Definition von Bioabfall auf die Gartenabfälle ausgedehnt [27].

„Im Sinne dieser Technischen Anleitung bedeuten die Begriffe ... Bioabfall im Siedlungsabfall enthaltene biologisch abbaubare nativ- und derivativ-organische Abfallanteile (z. B. organische Küchenabfälle, Gartenabfälle).“ (TASi Kap. 2.2.1)

Allerdings waren die Bioabfälle nach TASi noch auf die „Siedlungsabfälle“ beschränkt, d. h. nach heutigem Abfallkatalog (Abfallverzeichnis-Verordnung [21]) auf

das Kapitel 20 und die Verpackungen des Kapitels 15, die für organische Abfälle nicht relevant sind.

Noch weitgehender ist die Definition der Bioabfälle im Sinne der Bioabfallverordnung [17]:

„...sind Abfälle tierischer oder pflanzlicher Herkunft zur Verwertung, die durch Mikroorganismen, bodenbürtige Lebewesen oder Enzyme abgebaut werden können; hierzu gehören insbesondere die in Anhang 1 Nr. 1 genannten Abfälle; Bodenmaterial ohne wesentliche Anteile an Bioabfällen gehören nicht zu den Bioabfällen; Pflanzenreste, die auf forst- oder landwirtschaftlich genutzten Flächen anfallen und auf diesen Flächen verbleiben, sind keine Bioabfälle;“ (BioAbfV § 2 Nr. 1)

„Behandelte Bioabfälle:

a) aerob behandelte Bioabfälle (Komposte);

b) anaerob behandelte Bioabfälle (Gärrückstände)“ (BioAbfV § 2 Nr. 4)

Auch das Europäische Recht hat eine weite Definition für den Begriff „Bioabfall“ (‘biowaste’) gewählt [27]:

„Im Sinne dieser Richtlinie bezeichnet der Ausdruck ... 4. ‚Bioabfall‘ biologisch abbaubare Garten- und Parkabfälle, Nahrungs- und Küchenabfälle aus Haushalten, aus dem Gaststätten- und Cateringgewerbe und aus dem Einzelhandel sowie vergleichbare Abfälle aus Nahrungsmittelverarbeitungsbetrieben; ...“ (Abfallrahmenrichtlinie Art. 3 Nr. 4)

Während in der alten Fassung des Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz [15] (bis 2012) keine Definition „Bioabfall“ benannt ist, findet man in der novellierten Fassung bzw. im Gesetz zur Neuordnung des Kreislaufwirtschafts- und Abfallrechts [16] eine dem EU Recht angepasste Begriffsdefinition (§ 3 Absatz 7):

„Bioabfälle im Sinne dieses Gesetzes sind biologisch abbaubare pflanzliche, tierische oder aus Pilzmaterialien bestehende

- 1. Garten- und Parkabfälle,*
- 2. Landschaftspflegeabfälle,*
- 3. Nahrungs- und Küchenabfälle aus Haushaltungen, aus dem Gaststätten- und Cateringgewerbe, aus dem Einzelhandel und vergleichbare Abfälle aus Nahrungsmittelverarbeitungsbetrieben sowie*
- 4. Abfälle aus sonstigen Herkunftsbereichen, die den in Nummer 1 bis 3 genannten Abfällen nach Art, Beschaffenheit oder stofflichen Eigenschaften vergleichbar sind.*

In den Bundesländern wird die Terminologie „Bioabfall“ nicht einheitlich verwendet. Ein Teil der Bundesländer fasst hierunter nur die Abfälle aus der Biotonne, andere Bundesländer verstehen darunter alle verwertbaren organischen Siedlungsabfälle [27].

Die Abbildung 3-11 gibt eine grobe Übersicht von industriellen und kommunalen Abfallwirtschaftszweigen, die potentielle biologisch abbaubare Reststoffe enthalten. Landwirtschaftliche Reststoffe werden nicht dargestellt, da diese weitestgehend schon erfasst bzw. genutzt werden und nachfolgend nicht weiter untersucht werden.

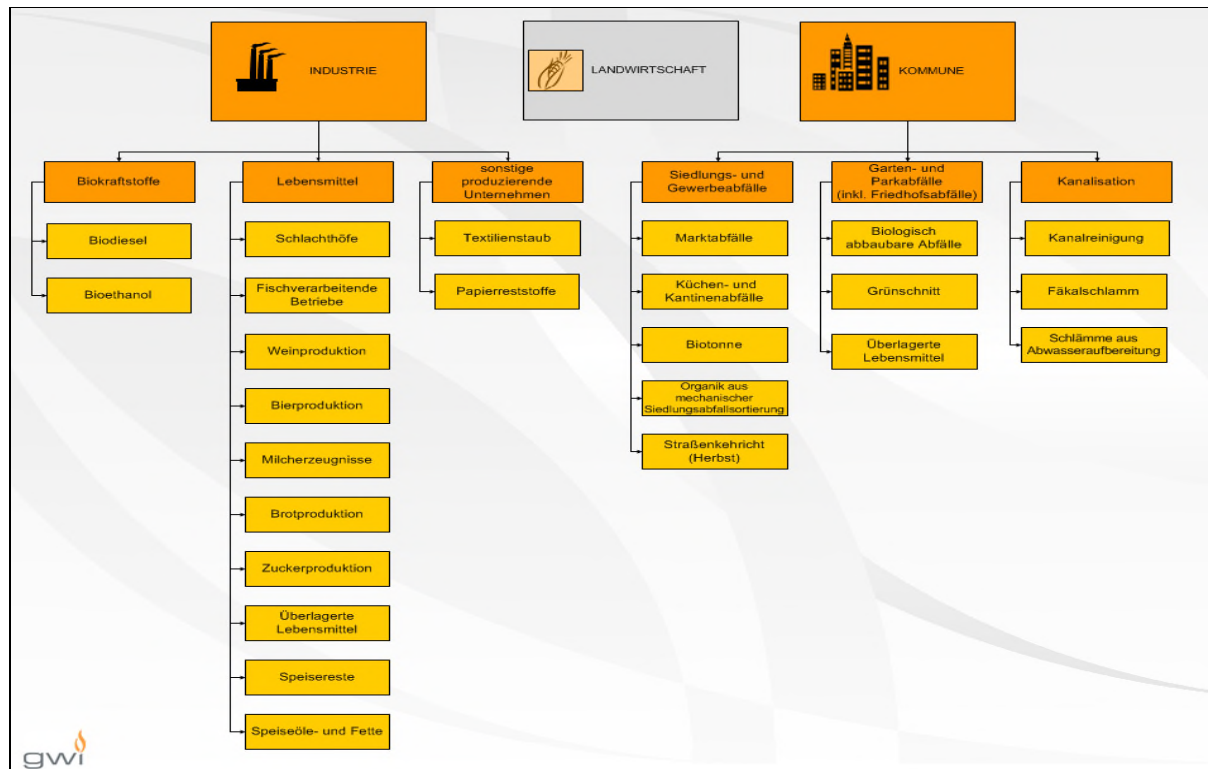


Abbildung 3-11: Industrielle und kommunale Quellen für organische Reststoffe

Um aus dem Kommunal- und Industriebereich geeignete Abfallstoffe zu ermitteln, werden anhand der Abfallverzeichnisverordnung im Kapitel 3.1 geeignete Reststoffe selektiert.

3.3.1 Auswahl geeigneter Reststoffströme auf Basis der Abfallverzeichnis Verordnung

Um die Potentiale zu ermitteln, werden im Vorfeld eine Klassifizierung und eine Auswahl an geeigneten Reststoffarten vorgenommen. Eine erste Erfassung aller Abfallarten in Deutschland geschieht über die Abfallschlüsselnummern nach Abfallverzeichnisverordnung. Aus den gesamten 20 Oberkategorien nach AVV werden diejenigen gewählt, die ein ausreichendes organisches Potential zur fermentativen Verwertung aufweisen. Aus den 20 Kategorien verbleiben nach der Auswahl noch fünf. Aus diesen Kategorien - nach Industriezweigen sortiert - werden die verschiedenen Abfallarten nochmal nach Eignung zum fermentativen Verwertung selektiert. Gefähr-

liche Stoffe (nach AVV) sowie durch zu viel chemische Substanzen belastete Fraktionen werden aussortiert.

Die Auswahl ergibt sich unter anderem aus den folgenden Kriterien:

- Eignung zur fermentativen Verwertung (Hoher organischer Anteil der Abfallfraktion)
- Frei von Fremd- und Störstoffen (ggf. durch mechanische, thermische Vorbehandlung)
 - Fremdstoffe bzw. Inerte, z. B. Sand
 - Störstoffe, die den Fermentationsablauf stören, z. B. Fermentationshemmer und/oder die Verfahrenstechnik stören, z. B. Fasern
- Möglichst geringer Anteil an Ligninstrukturen
- Schadstoffe, die eine Gefährlichkeit bzw. Toxizität der Abfallarten bedeuten, z.B. toxische oder umweltrelevante Stoffe, wie Gifte, Medikamente, Schwermetalle
- Einhaltung gesetzlicher Rahmenbedingungen (nach BioAbfV)
- Verfügbarkeit (Möglichkeit der getrennten Erfassung, ausreichende Mengen, Konkurrenz alternativer Verwertungsformen)

Einen schematischen Überblick ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

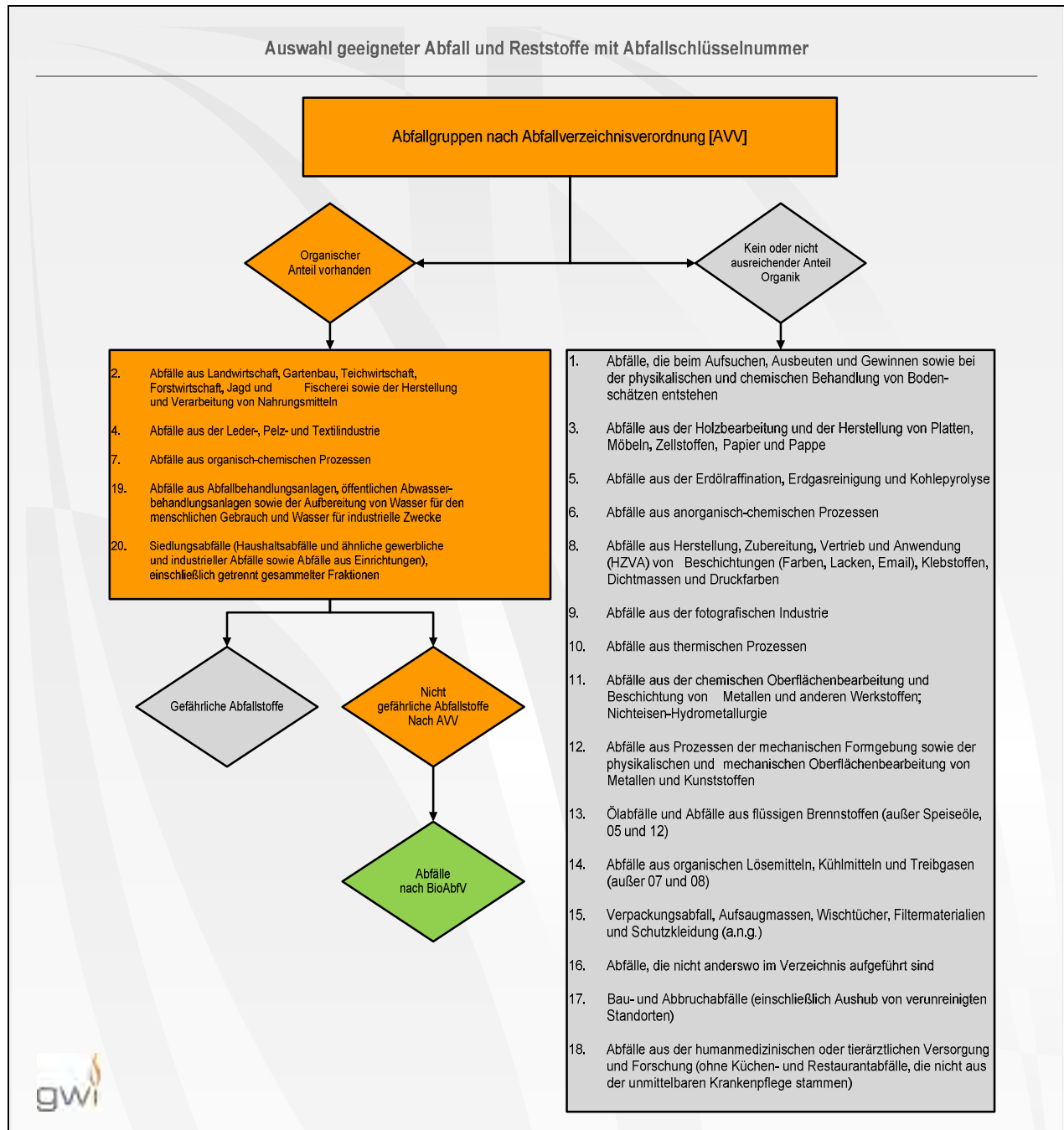


Abbildung 3-12: Erstauswahl an nutzbaren Abfallarten nach AVV

Bei anderen Reststoffen insbesondere bei Schlämmen aus der verarbeiteten Industrie sind ggf. noch individuelle Einstufungen der Reststoffe vorzunehmen, da sie je nach Standort und Industriezweig unterschiedlich belastet bzw. auch nur in geringen Mengen anfallen. Deshalb werden Sie hier nicht weiter betrachtet. Die Abfallschlüssel gliedern sich ausgehend von den Kapitelnummern noch in verschiedene Unterkategorien auf, im vierstelligen Schlüsselbereich werden genaue Herkunftsquellen bzw. Industriezweige oder kommunale Sammlungen differenziert. Aus den ausgewählten Fraktionen kann man nun aufgrund der ersten 4 Stellen des Abfallschlüssels (EAV), die Herkunft bzw. den Industriezweig ablesen.

Tabelle 3-5: Industrielle und kommunale Quellen von geeigneten Reststoffen

EAV	Abfallbezeichnung
02	Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und Fischerei sowie der Herstellung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln
02 01	Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und Fischerei
02 02	Abfälle aus der Zubereitung und Verarbeitung von Fleisch, Fisch und anderen Nahrungsmitteln tierischen Ursprungs
02 03	Abfälle aus der Zubereitung und Verarbeitung von Obst, Gemüse, Getreide, Speiseölen, Kakao, Kaffee, Tee und Tabak, aus der Konservenherstellung, der Herstellung von Hefe- und Hefeextrakt sowie der Zubereitung und Fermentierung von Melasse
02 04	Abfälle aus der Zuckerherstellung
02 05	Abfälle aus der Milchverarbeitung
02 06	Abfälle aus der Herstellung von Back- und Süßwaren
02 07	Abfälle aus der Herstellung von alkoholischen und alkoholfreien Getränken (ohne Kaffee, Tee und Kakao)
04	Abfälle aus der Leder-, Pelz- und Textilindustrie
04 01	Abfälle aus der Leder- und Pelzindustrie
04 02	Abfälle aus der Textilindustrie
07	Abfälle aus organisch-chemischen Prozessen
07 05	Abfälle aus HZVA von Pharmazeutika
07 06	Abfälle aus HZVA von Fetten, Schmierstoffen, Seifen, Waschmitteln, Desinfektionsmitteln und Körperpflegemitteln*
19	Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke
19 08	Abfälle aus Abwasserbehandlungsanlagen a. n. g.
19 09	Abfälle aus der Zubereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch oder industriellem Brauchwasser
19 12*	Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (z.B. Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g.
20	Siedlungsabfälle (Haushaltsabfälle und ähnliche gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Abfälle aus Einrichtungen), einschließlich getrennt gesammelter Fraktionen
20 01	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15 01)
20 02	Garten- und Parkabfälle (einschließlich Friedhofsabfälle)
20 03	Andere Siedlungsabfälle
* Einschränkungen aufgrund von Hemmstoffen / individuelle Prüfung auf Organik-Gehalt	

Aus diesen Industriezweigen werden die Reststoffpotentiale der einzelnen Abfallfraktionen (6-stelliger Abfallschlüssel) ermittelt. Die einzelnen Fraktionen sind mit ihrer 6-stelligen Schlüsselnummer nachfolgend hinterlegt.

Aus den ausgewählten Oberkategorien werden Abfallschlüssel aussortiert, die Schadstoffe, wie z. B. Chrom, Quecksilber, andere Schwermetalle oder chemische Zusätze (z. B. aus der Pharmazie) enthalten. Auch Abfallschlüsselnummer (ASN), die als „gefährliche Stoffe“ nach Abfallverzeichnisverordnung deklariert sind, entfallen.

Die Reststoffe, die im nächsten Schritt entfallen (AVV nach BioAbfV) sind theoretisch für den Einsatz in einer Vergärungsanlage geeignet, bedürfen aber einer individuellen Einzelfallprüfung bzw. einer genauen Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung, um Schädigungen der Mikrobiologie auszuschließen. Das Aufkommen dieser Reststoffströme ist nur in geringen Mengen und regional weit gestreut vorhanden. Für eine Verwertung müsste eine regional nah gelegene Biogasanlage genutzt oder eine Anlageneinheit in den Industrieprozess integriert werden. Der logistische Aufwand zur Sammlung und Transport dieser Reststoffströme zu weiter entfernten Anlagen wäre sowohl ökonomisch als auch ökologisch nicht zu empfehlen. Die an dieser Stelle entfallenen ASN sind detailliert in Tabelle 3-7 dokumentiert.

Die übrig gebliebenen Stoffe bieten das größte nutzbare Aufkommen und sind deckungsgleich mit denen im Anhang genannten Stoffen der novellierten Bioabfallverordnung und sind so auch -unter Einhaltung der gesetzlichen Regelungen- zur Aufbringung geeignet.

Die Tabelle 3-6 zeigt die ausgewählten Abfallschlüsselnummern nach den oben genannten Kriterien. Die jeweils markierten ASN auf den Übergang zur restriktiveren Gesetzesdefinition entfallen.

Tabelle 3-6: Liste der ausgewählten Reststoffe nach AVV, BioAbfV und BiomasseV. Die jeweils markierten ASN auf den Übergang zur restriktiveren Gesetzesdefinition entfallen.

AVV Abfälle			BioAbfV			Biomasse V	
020101	040101		020103	040221		020103	
020102	040102		020106	070514		020106	
020103	040105		020107	190901		020107	
020106	040107		020199	200101		020199	
020107	040109		020202	200108		020202	
020199	040199		020203	200125		020203	
020201	040210		020204	200201		020204	
020202	040215		020299	200301		020299	
020203	040220		020301	200302		020301	
020204	040221		020304			020304	
020299	040222		020305			020399	
020301	040299		020399			020501	
020302	070514		020501				
020303	070612		020502				
020304	190809		020599				
020305	190812		020601				
020399	190814		020603				
020402	190899		020701				
020403	190901		020702				
020499			020704				
020501	190903		020705				
020502	191201		020799				
020599	200101		030101				
020601	200108		030105				
020602	200125						
020603	200201						
020699	200301						
020701	200302						
020702	200303						
020703	200304						
020704	200306						
020705	200399						
020799							
030101							
030105							
66			33			12	

Tabelle 3-7: Entfallene Stoffe von AVV nach BioAbfallV

Weggefallene Stoffe von AVV nach BioAbfV	
0201	Schlämme von Wasch- und Reinigungsvorgängen
0201	Abfälle aus tierischem Gewebe
0202	Schlämme von Wasch- und Reinigungsvorgängen
0203	Abfälle von Konservierungsstoffen
0203	Abfälle aus der Extraktion mit Lösemitteln
0204	nicht spezifikationsgerechter Calciumcarbonatschlamm
0204	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung
0204	Abfälle a. n. g.
0206	Abfälle von Konservierungsstoffen
0206	Abfälle a. n. g.
0207	Abfälle aus der chemischen Behandlung
0401	Fleischabschabungen und Häuteabfälle
0401	geäschertes Leimleder
0401	chromfreie Gerbereibrühe
0401	chromfreie Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung
0401	Abfälle aus dem Zuschnitt und Finish
0401	Abfälle a. n. g.
0402	organische Stoffe aus Naturstoffen (z.B. Fette, Wachse)
0402	Abfälle aus dem Finish mit Ausnahme derjenigen, die unter 04 02 14 fallen
0402	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter
0402	Abfälle aus verarbeiteten Textilfasern
0402	Abfälle a. n. g.
0706	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter
1908	Fett- und Ölmischungen aus Ölabscheidern, die ausschließlich Speiseöle und -fette enthalten
1908	Schlämme aus der biologischen Behandlung von industriellem Abwasser mit Ausnahme der-
1908	Schlämme aus einer anderen Behandlung von industriellem Abwasser mit Ausnahme derjeni-
1908	Abfälle a. n. g.
1909	Schlämme aus der Dekarbonatisierung
1912	Papier und Pappe
2003	Straßenkehrsicht
2003	Fäkalschlamm
2003	Abfälle aus der Kanalreinigung
2003	Siedlungsabfälle a. n. g.

3.3.2 Bildung von Reststoff-Clustern als Basis für die Potentialermittlung

Die Tabelle 3-8 zeigt die Auswahl der Abfallschlüsselnummern (ASN), die nach der Auswahl der vorangegangenen Kapitel für den Einsatz in einer fermentative Verwertung verblieben sind. Die Tabelle zeigt die Einteilung der Abfallschlüsselnummern nach Wirtschaftszweig, Nummer und Definition sowie die Einteilung in ein Reststoffcluster um Abfallarten zum Zweck der Vergleichbarkeit in verschiedenen Quellstudien zu ermöglichen.

Tabelle 3-8: Einteilung der ASN in Reststoffcluster

AUSWAHL				POTENTIAL
Kategorie	Wirtschaftszweig	ASN	Definition	Reststoffcluster
Landschafts- pflegematerial	Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und Fischerei	020103	Abfälle aus pflanzlichem Gewebe	Straßenschnitt und Grüngut aus Landwirtschaft & Gartenbau
		020106	tierische Ausscheidungen, Gülle/Jauche und Stallmist (einschließlich verdorbenes Stroh), Abwässer, getrennt gesammelt und extern behandelt	
		020107	Abfälle aus der Forstwirtschaft	
	Garten- und Parkabfälle (einschließlich Friedhofsabfälle)	200201	biologisch abbaubare Abfälle (Park & Garten)	Park- und Garten
Industrielle Stoffströme	Abfälle aus der Zubereitung und Verarbeitung von Fleisch, Fisch und anderen Nahrungsmitteln tierischen Ursprungs	020202	Abfälle aus tierischem Gewebe	Fleischverarbeitung
		020203	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	
		020204	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	
		020299	Abfälle a. n. g.	
	Abfälle aus der Herstellung von alkoholischen und alkoholfreien Getränken (ohne Kaffee, Tee und Kakao)	020701	Abfälle aus der Wäsche, Reinigung und mechanischen Zerkleinerung des Rohmaterials	Lebensmittel- und Genussmittelindustrie
		020702	Abfälle aus der Alkoholdestillation	
		020704	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	
		020705	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	
		020799	Abfälle a. n. g.	
		020301	Schlämme aus Wasch-, Reinigungs-, Schäl-, Zentrifugier- und Abtrennprozessen	
	020304	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe		
	020305	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung		
	Abfälle aus der Herstellung von Back- Zuckerherstellung	020399	Abfälle a. n. g.	Milch- verarbeitung
		020601	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	
	Abfälle aus der Milchverarbeitung	020603	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	Holz- und Papier
		20402	nicht spezifikationsgerechter Calciumcarbonatschlamm	
		020501	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	
	Abfälle aus der Holz- und Papierbearbeitung	020502	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	Textil
		020599	Abfälle a. n. g.	
	Abfälle aus der Textilindustrie	030101	Rinden- und Korkabfälle	Pharmazie
030105		Sägemehl, Späne, Abschnitte, Holz, Spanplatten und Furniere		
Abfälle aus der Herstellung von Back- Zuckerherstellung	040221	Abfälle aus unbehandelten Textilfasern	Siebrückstände	
	070514	feste Abfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 05 13 fallen		
Kommunale Abfälle	Abwasseraufbereitung	190901	feste Abfälle aus der Erstfiltration und Siebrückstände	Papiersammlung
	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15 01)	200101	Papier und Pappe*	Speisereste
		200108	biologisch abbaubare Küchen- und Kantinenabfälle	Altspeisefette Haushalt
		200125	Speiseöle und -fette	Biotonne
	Andere Siedlungsabfälle	20030104	Abfälle aus der Biotonne**	Marktabfälle
		200302	Marktabfälle	

3.4 Aufkommen, Verwertung und Potentiale organischer Reststoffe in Deutschland

Nachfolgend werden detailliert die aktuellen Erfassungssysteme, Verwertungsarten, anfallenden Mengen und die zukünftigen Potentiale verschiedener Reststoffcluster aus Industrie- und kommunalen Stellen (s. Abbildung 3-13) vorgestellt und ermittelt.

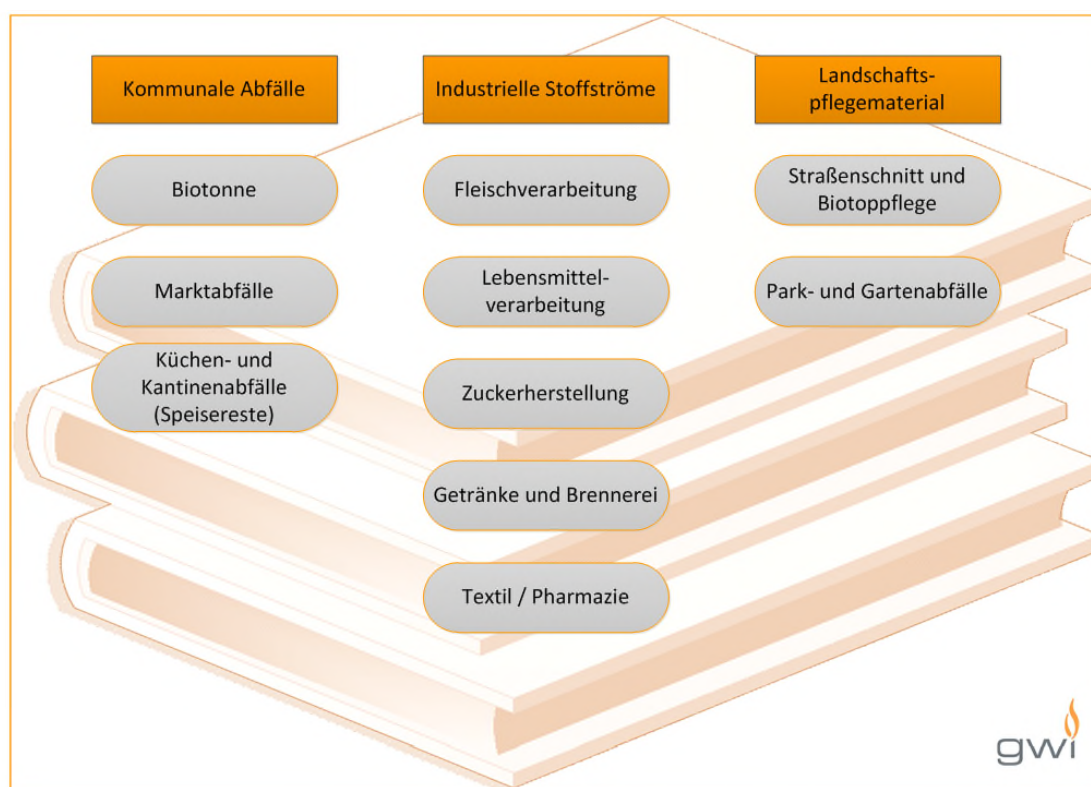


Abbildung 3-13: Reststoffcluster

Die Daten stammen aus unterschiedlichen Literaturquellen, die aus den Bereichen Energie- als auch der Entsorgungswirtschaft entnommen sind.

Die Möglichkeiten einer energetischen Nutzung von Rest- und Abfallstoffen in Vergärungsanlagen werden im Wesentlichen durch die verfügbaren Potentiale bestimmt. Nachfolgend werden zunächst die wesentlichen Potentialbegriffe definiert, wie sie in den betrachteten Literaturquellen angegeben werden. Dabei wird zwischen den theoretischen, den technischen, den wirtschaftlichen und den erschließbaren Potentialen unterschieden.

Das theoretische Potential beschreibt das in einer gegebenen Region innerhalb eines bestimmten Zeitraumes theoretisch physikalisch nutzbare Mengenangebot aus den betrachteten Rest- und Abfallstoffen und stellt damit die Obergrenze des theoretisch realisierbaren Beitrages zur Energiebereitstellung dar. In der Praxis ist das theoretische Potential nicht von Relevanz, da einer praktischen Nutzbarmachung unüberwindbare technische, ökologische, strukturelle und administrative Schranken entgegenstehen [28].

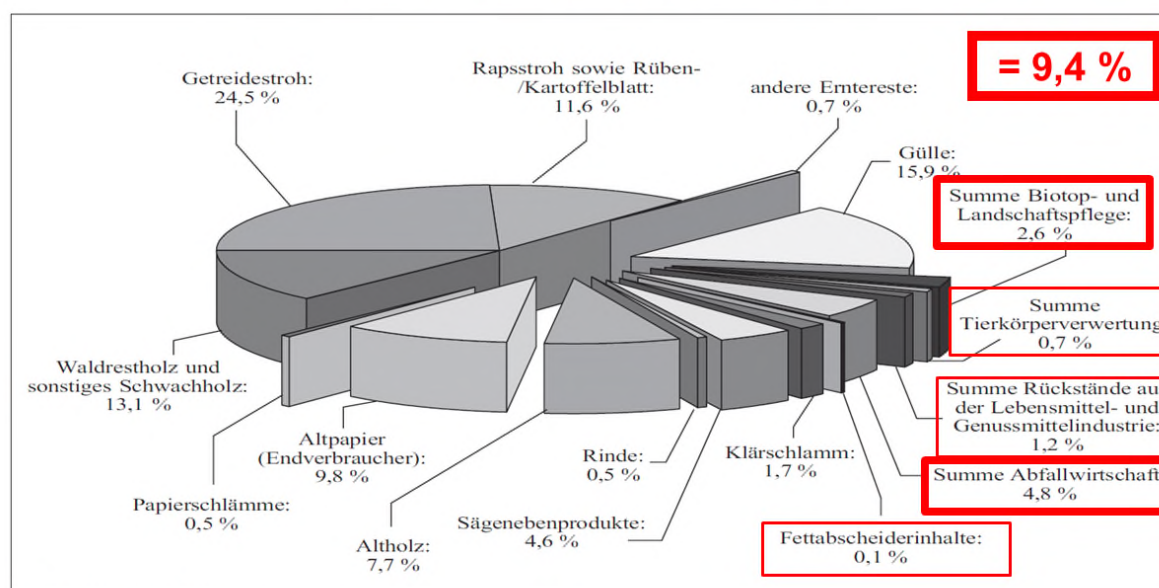
Das technische Potential bezeichnet den Anteil des theoretischen Potentials, der unter Berücksichtigung der gegebenen technischen sowie strukturellen und ökologischen Restriktionen und gesetzlichen Vorgaben nutzbar ist. Es beschreibt damit den zeit- und ortsabhängigen, technisch möglichen Beitrag zur Nutzung regenerativer Energien und ist geringen zeitlichen Schwankungen unterworfen [28].

Das wirtschaftliche Potential ist der zeit- und ortsabhängige Anteil des technischen Potentials, der im jeweils betrachteten Energiesystem wirtschaftlich erschlossen werden kann. Das erschließbare Potential ist der Anteil des wirtschaftlichen Potentials, der unter realen Bedingungen erschlossen werden kann. Es ist meist kleiner als das wirtschaftliche Potential [28].

Das ausschöpfbare Potenzial (Erwartungspotenzial) beschreibt den realistisch zu erwartenden Beitrag zur Energie- oder Rohstoffbereitstellung. Dieser Beitrag ist meist geringer als das wirtschaftliche Potenzial. Zum einen muss mit einem längeren Anpassungszeitraum gerechnet werden und zum anderen wird das wirtschaftliche Potenzial wegen sogenannter hemmender Faktoren nicht voll ausgeschöpft. Dazu gehören mangelnde Informationen sowie rechtliche oder administrative Begrenzungen [28].

Berücksichtigt werden in dieser Studie vorrangig die technischen und die ausschöpfbaren Potentiale. Wenn keine anderen Angaben zur Verfügung stehen, wird aufgrund vom theoretischen Potential und momentanen Verwertungssituation ein Erwartungspotential abgeschätzt. Es werden die wesentlichen Abfall- und Reststofffraktionen untersucht, da bei zu geringen Mengenströmen aus einigen Industrie- und Gewerbebezweigen keine gebündelte Erfassung der Daten vorliegt. Die Abbildung 3-14 zeigt eine Übersicht über die Struktur des tatsächlichen Reststoffaufkommens nach [29].

Übersicht über die Struktur des Reststoffaufkommens



Quelle: KNAPPE et al. 2007

Abbildung 3-14: Übersicht über die Struktur des Reststoffaufkommens [29]

Die nachfolgend betrachteten Reststoffe beziehen sich auf 9,4 % des Gesamtreststoffaufkommens. Industriezweige wie die Holzverarbeitung eignen sich aufgrund der ligninhaltigen Reststoffe nicht für den Verwertungspfad der Vergärung. Landwirtschaftliche Reststoffe sind bereits in zahlreichen Studien mengenmäßig erfasst worden und werden bereits weitestgehend in Biogasanlagen genutzt. Nachfolgend werden sie nicht weiter betrachtet.

3.4.1 Organische Abfälle aus der Biotonne

Organische Reststoffe aus Haushalten repräsentieren einen der größten Anteile an den organischen Stoffströmen. Mit anfänglichen Modellversuchen von Anfang bis Mitte der achtziger Jahre startete in Deutschland der Versuch einer getrennten Erfassung und Verwertung dieser organischen Anteile durch die sogenannte Biotonne.

3.4.1.1 Aufkommen, Sammlung und aktuelle Verwertungssituation

Die Abbildung 3-15 zeigt die Entwicklung der erfassten Bioabfallmenge (Biotonne und Grünabfall) aus Siedlungsabfällen. Der Mengenanteil der Biotonnenabfälle und der biologisch abbaubaren Abfälle aus Gärten und Parks verhalten sich in etwa gleichwertig.

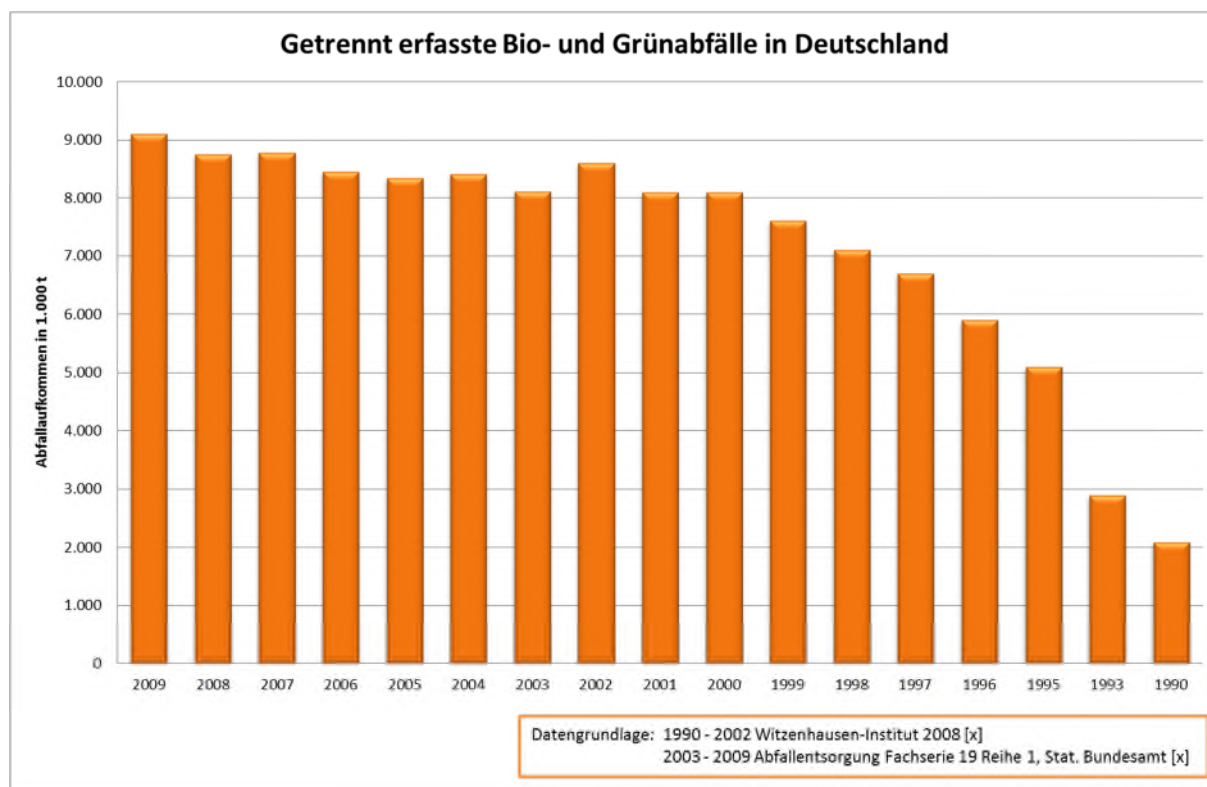


Abbildung 3-15: Getrennt erfasste organische Abfälle im Jahr 2009 (nur Biotonne und Landschaftsgrün) [24][23]

In den neunziger Jahren stiegen die erfassten Mengen von 2,1 Mio. Tonnen (1990) auf 8,1 Mio. Tonnen (2000). Seit dem Jahr 2000 steigt die getrennt erfasste Bioabfallmenge aus Siedlungsabfällen nur noch geringfügig. Diese Kurve lässt den Schluss zu, dass sich das Getrenntsammlersystem im Bereich Bio- und Grünabfälle in der Bundesrepublik etabliert hat. Dies wird untermauert durch eine Studie des ÖKO-INSTITUTS aus dem Jahr 2005, in der dargelegt wird, dass die Summe der Siedlungsabfälle bis 2020 voraussichtlich stagniert und bis dahin mit einem konstanten Aufkommen an Bio- und Grünabfällen in einer Größenordnung von rund 8 Mio. Tonnen pro Jahr zu rechnen ist [23].

Eine Differenzierung des absoluten Aufkommens zeigt, dass in der Regel die höchsten Mengen in den einwohnerstarken Bundesländern wie Nordrhein-Westfalen oder Bayern erfasst werden, während das Aufkommen in dünn besiedelten Flächenländern wie Brandenburg oder Mecklenburg-Vorpommern eher gering ist [23].



Abbildung 3-16: Aufkommen an organischen Abfällen in den einzelnen Bundesländern [24]

Das Aufkommen an Abfällen aus der Biotonne (ASN: 20030104) für 2009 gibt das Statistische Bundesamt mit 4,325 Mio. Tonnen an [24]. Als Input in die Behandlungsanlagen werden ungefähr 3,9 Mio. Tonnen ausgewiesen. Die Differenz zwischen Input und Aufkommen führt das Statistische Bundesamt darauf zurück, dass durch die Behandlungsanlagen die Abfallfraktion z. T. nicht dem vom Bundesamt geschaffenen Unterabfallschlüssel zugeordnet wird [27].

Über die Biotonne werden organische Stoffe aus dem Haushalt entsorgt, je nach kommunaler Abfallsatzung können die erlaubten Abfallstoffe für die Biotonne regional variieren.

Typische Inputmaterialien sind [26]:

- Speisereste roh und gekocht
- Verdorbene Lebensmittel
- Brotreste, Backwaren
- Käse-, Fleisch- und Fischreste
- Obst-/ Gemüseabfälle, Zitrus-schalen
- Eier-, Nußschalen
- Teebeutel, -blätter
- Katzen- u. Kleintierstreu (biol. abbaubar)
- Kaffeesatz und -filter
- Papiertaschentücher, -servietten
- Hygienepapier, Küchenkrepp
- Blumen, Zweige
- Alte Blumenerde
- Topfpflanzen (ohne Topf)
- Getrockneter Rasenschnitt

Die Tabelle 3-9 und die Abbildung 3-17 zeigen beispielhaft die Materialbeschaffenheit sowie die Zusammensetzung von Bioabfall aus der Biotonne nach [39] und [23].

Tabelle 3-9: Eigenschaften von Abfällen aus der Biotonne [39]

Biogener Rest- und Abfallstoff	TS-Gehalt (% FM)	oTS-Gehalt (% von TS)	Schüttdichte (t FM/m ³)	Heizwert Hi (MJ/kg FM)
Bioabfall aus der Biotonne	30,00	80,00	0,75	2,60

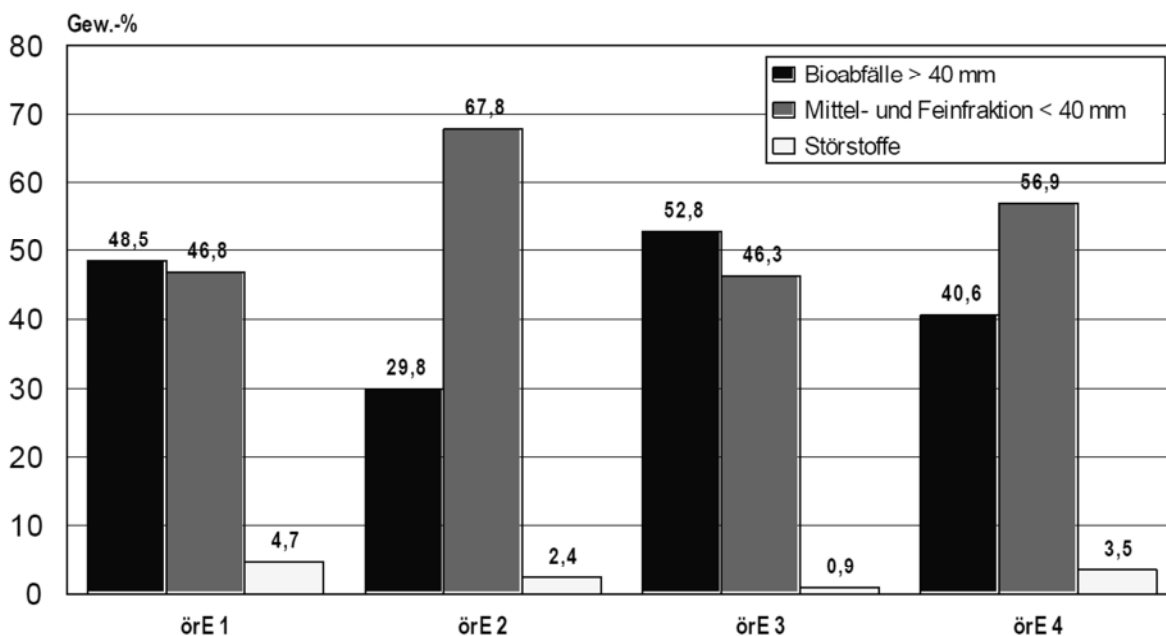


Abbildung 3-17: Beispielhafte Zusammensetzung von Bioabfällen [23]

Die erfasste Menge aus Biotonnen und insbesondere der Jahresgang des Inputmaterials sind stark von dem Umfang bzw. Anteil der erfassten Gartenabfälle abhängig. Werden Gartenabfälle in größerem Umfang mit der Biotonne erfasst, ergeben sich Bioabfallmengen von mehr als 100 kg pro Einwohner und Jahr; Spitzenwerte liegen bei über 200 kg pro Einwohner und Jahr. Der Jahresgang des Biotonnen-Abfalls wird von den Gartenabfällen geprägt (s. Abbildung 3-18). In städtischen Bereichen ohne Gärten und immer dann, wenn nur ein begrenztes Biotonnenvolumen zur Verfügung gestellt wird, sind die Küchenabfälle die bestimmende Fraktion des Bioabfalls. Es ergibt sich ein vergleichsweise konstanter Jahresgang (s. Abbildung 3-19).

Diese unterschiedliche Art der Biotonnenabfallerfassung ist bei der Auslegung der Verwertungsanlagen zu beachten - insbesondere bei Vergärungsanlagen [27].

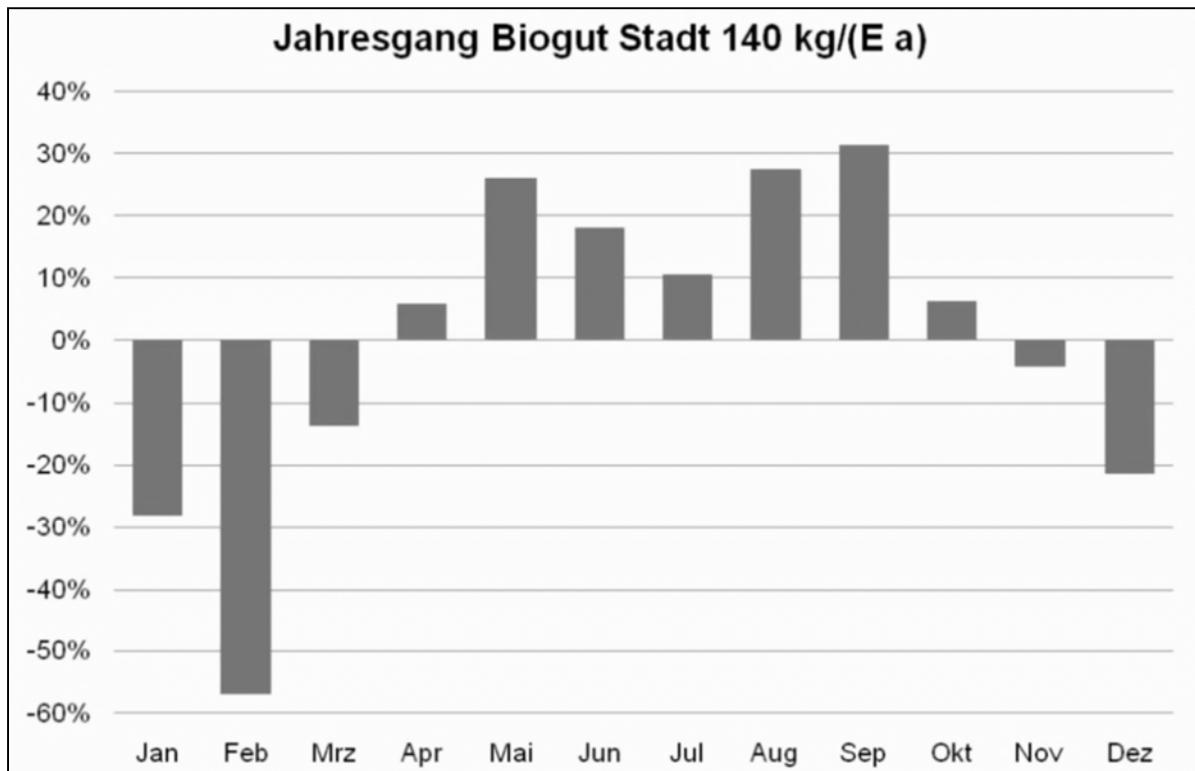


Abbildung 3-18: Jahresgang einer Biotonne (Abweichungen vom monatlichen Mittelwert) im städtischen Bereich (1.100 E/km²) im Jahr 2007, der von Gartenabfällen geprägt wird [27]

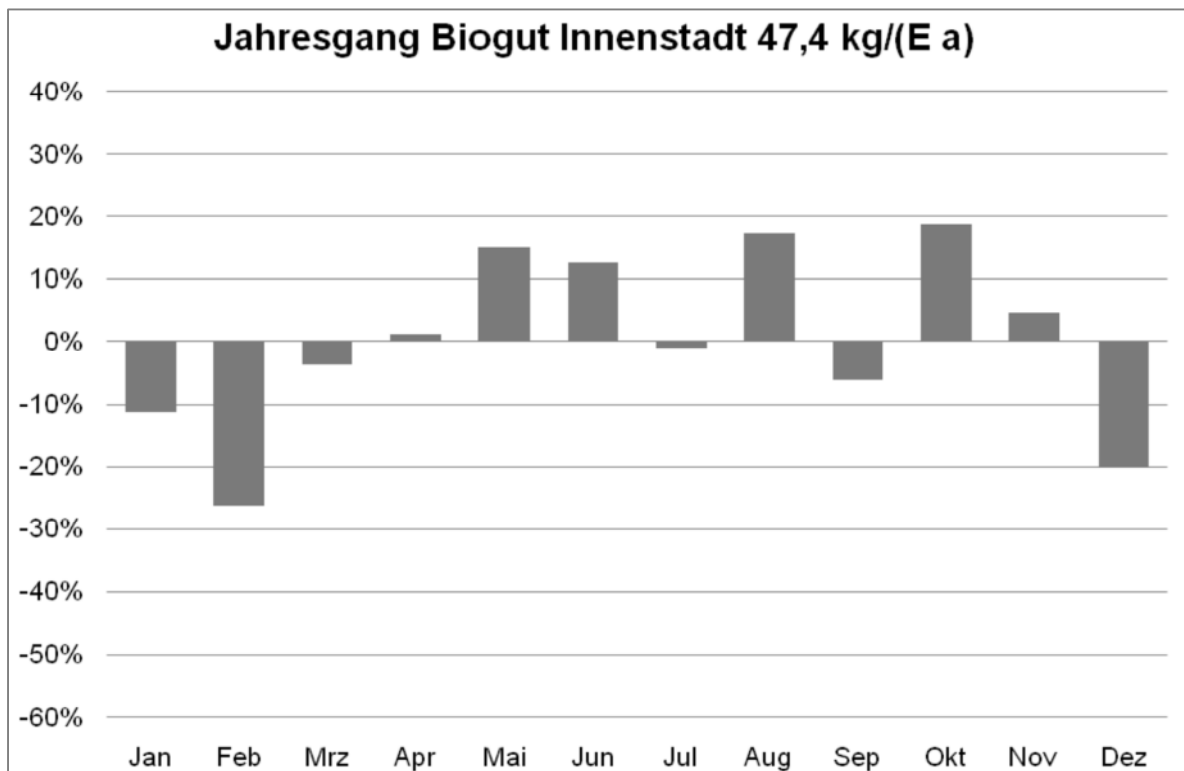


Abbildung 3-19: Jahresgang 2007 einer Biotonne (Abweichungen vom monatlichen Mittelwert), von Küchenabfällen geprägt (Großstadt 1.600 E/km²) [27]

Die Sammlung durch die Biotonne ist jedoch noch nicht flächendeckend in Deutschland eingeführt, wie in Abbildung 3-20 deutlich wird.

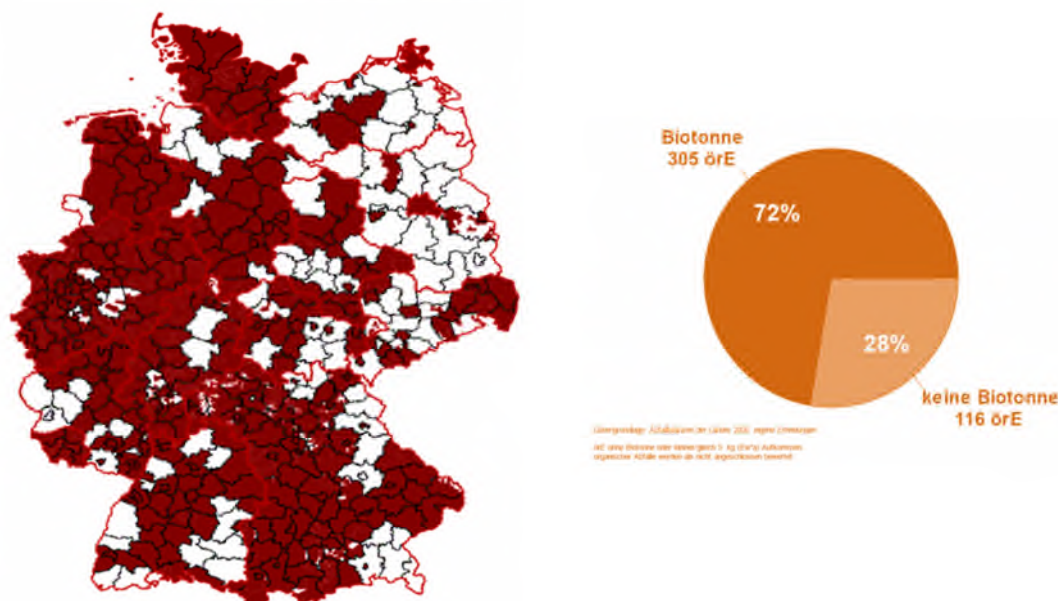


Abbildung 3-20: Verfügbarkeit der Biotonne nach [30] und [23]

So gibt es in Deutschland 116 Kreise und kreisfreie Städte (von insgesamt 421), die ihren Bürgern keine Biotonne anbieten [23]. Dies betrifft rund 17 Mio. Menschen. 65 Mio. Bürger leben in Regionen, in denen die Biotonne eingeführt wurde. Der tatsächliche Anschlussgrad liegt jedoch im Bundesdurchschnitt bei rund 65 Prozent, so dass weiteren ca. 29 Mio. Bürgern keine Biotonne zur Verfügung steht. Insgesamt nutzen somit bundesweit fast 46 Mio. Bürger und damit mehr als die Hälfte aller Einwohner der Bundesrepublik, keine Biotonne. Dies bedeutet, dass ein erheblicher Anteil an Bioabfällen nach wie vor über die Restabfallbehandlung beseitigt und damit nicht oder nur unzureichend genutzt wird [23].

Die erfassten Mengen der Biotonne wurden im Jahr 2009 zu 99,9 % einer Verwertung zugeführt. Annäherungsweise 100 % davon wurden in biologischen Behandlungsanlagen weiterverarbeitet und stofflich verwertet worden (siehe Abbildung 3-21) [24]. Es existieren keine fundierten Daten darüber, welcher Mengenströme in die Kompostierung und welcher in die fermentative Verwertung gelangen. Schätzungen gehen von einer Kompostierungsquote von 90 % [31] aus.

Für die Verwertung in Vergärungsanlagen müssen die Biotonnen-Inputmaterialien meistens noch aufbereitet werden, da die „Biotonne“ eine relativ inhomogene Mischung aus biogenen Küchenabfällen, Grünschnitt, Baum- und Strauchschnitt sowie diversen Verunreinigungen darstellt. Grobe Störstoffe (zu denen auch Baum- und Strauchschnitt zählen) werden abgetrennt, dann wird das Material zerkleinert und mit Prozesswasser aus der Biogasanlage angemaischt. Verpackungen werden gezielt separiert und aus dem Prozess genommen.

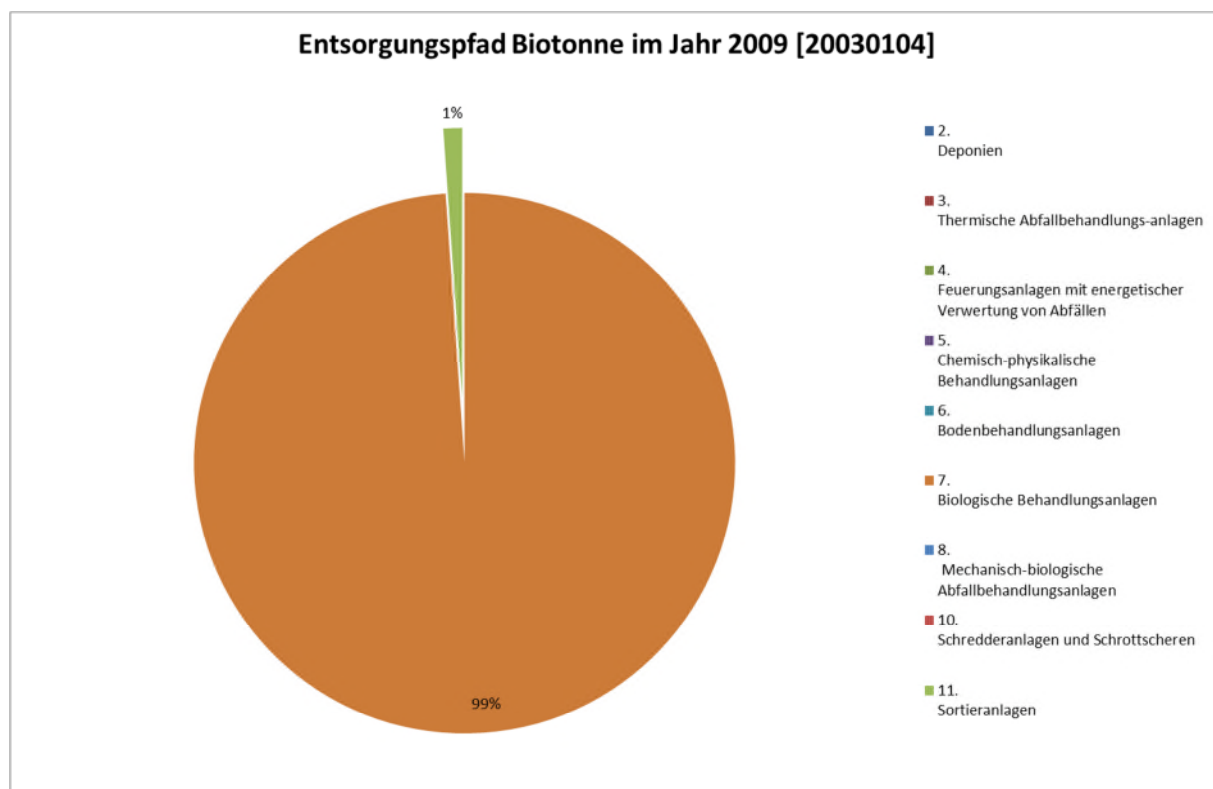


Abbildung 3-21: Entsorgungspfad Biotonne

3.4.1.2 Potentiale

Die Biotonne ist in Deutschland noch nicht flächendeckend eingeführt worden. Die in der Hausmülltonne verbleibenden Anteile nativ-organischer Abfälle werden in Deutschland zu etwa 70 % thermisch behandelt. Daraus resultiert zwar eine Energieerzeugung im Verbrennungsprozess, die aber durch den hohen Wassergehalt der nativ-organischen Abfälle spezifisch niedrig liegt. Darüber hinaus stehen diese Abfälle für eine stoffliche Nutzung nicht mehr zur Verfügung. In dem über die Systemabfuhr erfassten Hausmüll sind jedoch erhebliche Mengen nativ-organischer Abfälle enthalten, die stoffliche bzw. kombiniert stofflich-energetisch genutzt werden könnten [23].

Basierend auf den Abfallbilanzen der Länder und Hausmüllanalysen (Ermittlung des durchschnittlichen Organikanteils) ist nach [23] im Hausmüll ein theoretisches Gesamtorganik-Potential von 4,8 Mio. t/a vorhanden, dieses Organikpotential umfasst alle im Hausmüll enthaltenen nativ-organischen Bestandteile. Dazu zählen auch Materialien, die nicht für eine separate Sammlung geeignet oder erfassbar sind, wie z. B. verpackte Lebensmittel oder Organik in der Feinfraktion (Kehricht). Das davon technische bzw. abschöpfbare Potential beläuft sich nur auf etwa 1,3 Mio. Tonnen pro Jahr.

Die Abbildung 3-22 zeigt die technischen Potentiale von Biotonnen-Material.

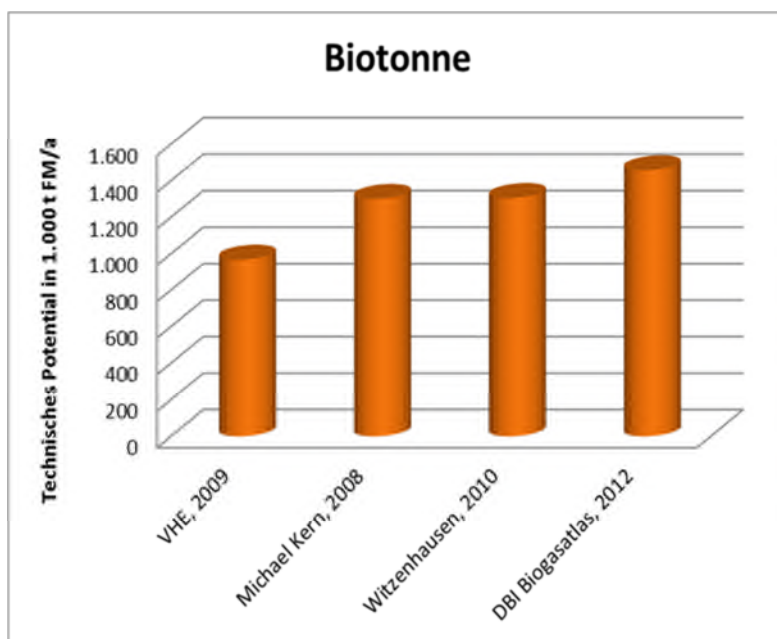


Abbildung 3-22: Potential Biotonne

In ihrer Studie von 2004 kommen das ÖKO-INSTITUT et al., basierend auf Zahlenangaben von 2000, zu dem Ergebnis, dass sich im Hausmüll ein theoretisches Potenzial von Bio- und Grünabfällen in einer Größenordnung von rund 5,6 Mio. Mg befindet. Unter Berücksichtigung eines Rückgangs des bundesweiten Aufkommens an Haus- und Restmüll zwischen 2000 und 2006 um rund 1 Mio. Tonnen und der differenzierten Datenauswertung der vorliegenden Untersuchung sind diese Werte durchaus kompatibel.

Nach einer weiteren Studie von 2009 vom Verband der Humus- und Erdenwirtschaft (VHE) [27], bewegt sich das technische Potential durch eine flächendeckende Einführung der Biotonne bei etwa einer Million Tonnen pro Jahr. Dieser Wert ergibt sich, wenn für die öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträger, die die Biotonne bislang nicht anbieten, die durchschnittliche spezifische Bioguterfassungsmenge der Körperschaften vergleichbarer Siedlungsdichte angenommen wird.

Nach aktuellen Zahlen aus dem Biogasatlas 2012 des DBIs (Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg) liegen das, aus dem Restmüll nutzbare, organische Potential bei 1.456.515 Tonnen Frischmasse.

Insgesamt liegen die Annahmen zum technischen bzw. abschöpfbaren Potential der zusätzlichen Biotonnen-Mengen sehr nah bei einander und basieren auf fundierten Daten der öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträger (örE) und der Abfallbilanzen der Länder.

3.4.2 Garten- und Parkabfälle

Der von den öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträgern verwertete Grünabfall stammt sowohl aus Privatgärten als auch aus öffentlichen Park- und Grünanlagen oder gewerblicher Tätigkeit (EAV 200201). Bei gewerblicher Tätigkeit ist die Abgrenzung zum Grünabfall aus privaten Haushalten nicht exakt, z. B. bei Dienstleistungen von Garten- und Landschaftsbauunternehmen in Privatgärten.

Die hier betrachteten Garten- und Parkabfälle sind mit alternativen Systemen getrennt gesammelte Garten- und Parkabfälle. Zu unterscheiden ist diese Reststoffquelle von dem Grünabfall aus dem privaten Bereich, denn dies fließt zumeist mit in den Anteil Biotonne) und dem Grüngut aus anderen Herkunftsbereichen, z.B. Biotop- und Landschaftspflege. Diese werden nachfolgend betrachtet.

3.4.2.1 Aufkommen, Sammlung und aktuelle Verwertungssituation

Insgesamt betrug das Aufkommen an Garten- und Parkabfällen (EAV 200201) im Jahr 2009 fast 4,8 Mio. Tonnen [24] und liegt somit nur leicht über dem Abfallaufkommen der Biotonne (siehe Kapitel 3.4.1).



Abbildung 3-23: Garten- und Parkabfälle [41]

Für die getrennte Erfassung der Gartenabfälle stehen den öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträgern (örE) (= in der Regel Landkreise und kreisfreien Städte, die in ihrem Zuständigkeitsbereich die Entsorgung der überlassungspflichtigen Abfälle übernehmen) verschiedene Bring- und Holsysteme zur Verfügung, die ergänzend zur Biotonne eingesetzt werden.

Holsystem

Die Erfassung von Gartenabfällen im Holsystem ist weit verbreitet. In Niedersachsen bieten z. B. 57 % der Körperschaften die Abholung von Grüngut an. Weihnachtsbäume werden von mehr als 2/3 der Körperschaften abgeholt. Insbesondere die Abholungen von Gartenabfällen an den Grundstücken in Form von Straßensammlungen werden angeboten, die ähnlich wie die Sperrmüllabfuhr entweder auf Abruf oder

an vorab festgelegten Tagen flächendeckend durchgeführt werden. Aufgrund der anfallenden Kosten, ist das Holsystem nicht sehr weit verbreitet [27].

Bringsysteme

Im Bringsystem übernehmen die Nutzer die Anlieferung des Grünabfalls. Die öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträger bieten dauerhafte Abgabestellen oder regelmäßige periodische Abgabemöglichkeiten, wie z. B. die Abgabe an Kompostanlagen, Recyclinghöfen oder dezentralen Sammelstellen, an [27].

Das Angebot der separaten Erfassung von Grün- und Gartenabfällen ist bundesweit annähernd flächendeckend. In fast allen Regionen der öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträgern (örE) (96,9 %) erfolgt eine getrennte Erfassung dieses Stoffstroms etwa durch separate Abfahren oder die Annahme bei Grünabfallsammelstellen. Lediglich 3,1 % der örE bieten ihren Einwohnern keine eigenständige Sammlung bzw. Annahme von Grünabfällen an [23].

Der Grünabfall aus der Pflege des öffentlichen Bereiches, z.B. von Park- und Sportanlagenanlagen und Friedhöfen wird entweder von der Fläche abtransportiert und kompostiert oder als Mulchmaterial vor Ort belassen. Nur ein kleiner Anteil wird öffentlichen Abfallbehandlungsanlagen zugeführt [31].

Die Verwertung erfolgt zu 89 Prozent über biologische Behandlungsanlagen. Ein Teil wird in Schredderanlagen verarbeitet, da besonders in der Weihnachtszeit und bei Parkpflege auch Baumbestände auftauchen. Da je nach Herkunft der Landschaftspflegestoffe, ein Mix aus holzigen und krautigen Stoffen sowie ggf. Störstoffen vorliegt, gehen weitere Teile des Stoffstroms in Sortieranlagen, Bodenbehandlungsanlagen, etc. (siehe Abbildung 3-24) [24].

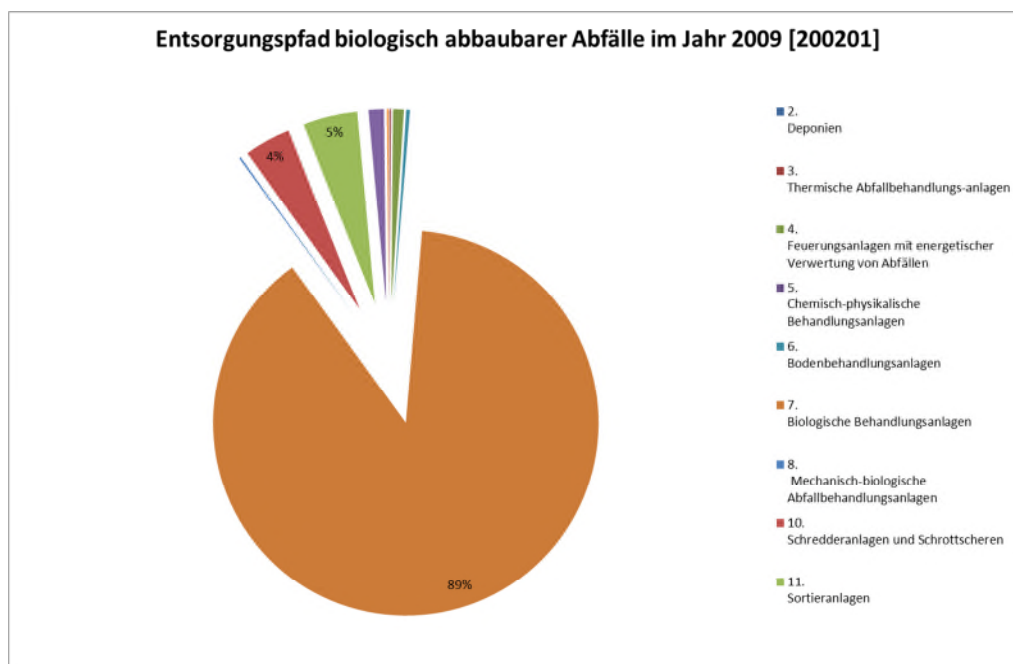


Abbildung 3-24: Entsorgungspfad biologisch abbaubarer Abfälle (Garten- und Parkabfälle)

3.4.2.2 Potentiale

Über weitere Potentiale zeigen die Quellstudien abweichende Aussagen, jedoch weisen ältere Studien ein höheres Potential aus als neuere. Dies lässt den Schluss zu, dass bereits eine flächendeckendere Verwertung eingetreten ist. Nach einer Studie aus dem Jahr 2003 [28] liegen die Mengen für das technische Potential im Bereich zwischen 470.000 und 700.000 Tonnen pro Jahr. Eine neuere Studie aus dem Jahr 2007 [31] geht von einem technischen Potential von 270.000 bis 550.000 Tonnen pro Jahr aus (siehe Abbildung 3-23).

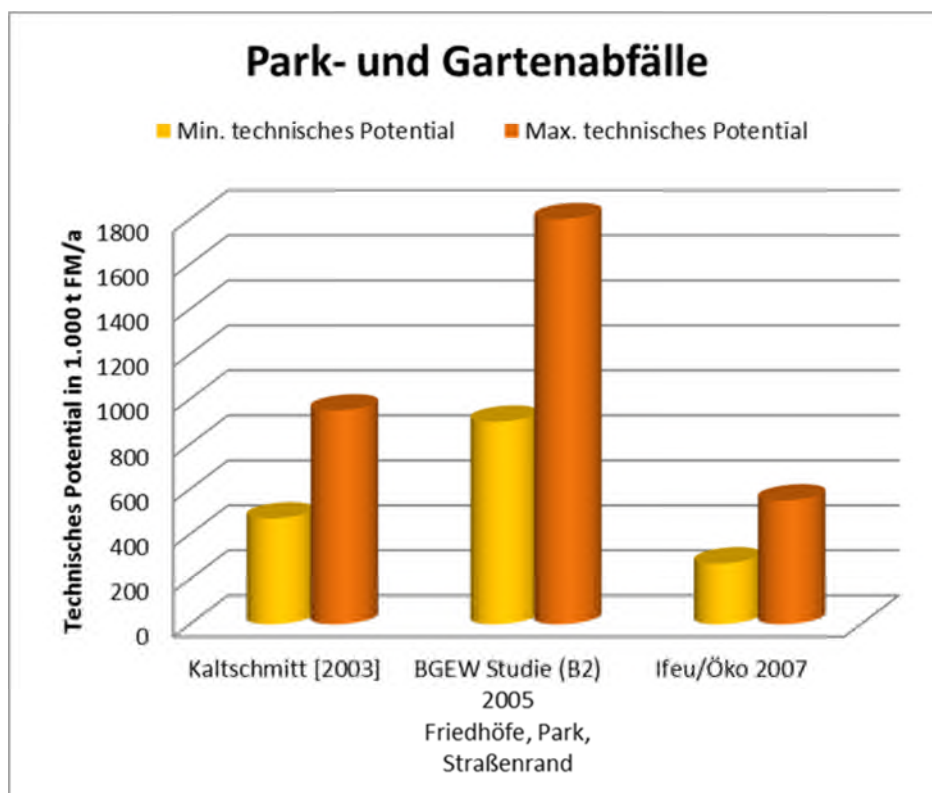


Abbildung 3-25: Potentiale Park- und Gartenabfälle

Nach [31] werden die momentan erfassten Bio- und Grünabfälle zu etwa 90 % kompostiert, woraus eine stoffliche Nutzung resultiert. Durch eine Kaskadennutzung von stofflicher und energetischer Nutzung kann die aktuelle Behandlungspraxis in Hinblick auf den Klimaschutz optimiert werden. Hier bietet sich die Nachrüstung von bestehenden Kompostieranlagen um eine anaerobe Vorschaltstufe an. Der Bioabfall wird dann erst fermentiert bzw. energetisch genutzt, danach kompostiert und stofflich verwertet. Das Produkt, der kompostierte Gärrest, lässt sich dann unter Einhaltung der Grenzwerte, ähnlich vermarkten wie Fertigkompost.

Zusammenfassend liegen die technischen Potentiale etwa zwischen 0,3 und 1,8 Mio. Tonnen. Ein abschöpfbares Potential kann durch eine optimierte Erfassung sowie durch eine vorgeschaltete Vergärungsstufe realisiert werden.

3.4.3 Landschaftspflegematerial und Biotop

Neben den Grünabfällen, die durch verschiedene Sammelsysteme aus öffentlichen Quellen gebündelt werden (siehe Park- und Grünabfälle), gibt es darüber hinaus noch das Reststoffcluster der Biotop- und Landschaftspflege. Unter dieses Cluster fallen zum Beispiel, Straßen, Schienen und Uferbegleitgrün sowie ähnliche Abfälle aus der Landschaftspflege (Mäharbeiten, Strauch- und Baumschnitt, etc.).



Abbildung 3-26: Biotop- und Landschaftspflegematerial [42][43][44]

3.4.3.1 Aufkommen, Sammlung und aktuelle Verwertungssituation

Materialien, die aufgrund von Pflegemaßnahmen im Bereich des Straßenbegleitgrüns anfallen, verbleiben entweder auf der Fläche, müssen entsorgt oder werden – meist in Form von Holzhackschnitteln – vermarktet. Es ist davon auszugehen, dass ein Teil der durch Landschaftspflege ankommenden Stoffe, nicht als Abfall deklariert und somit erfasst wird, sondern als Biomasse direkt an z. B. Biomasseheizkraftwerke geliefert wird. Eine genaue Erfassung des Aufkommens wird dadurch erschwert.

Allerdings wird im Rahmen der Vorgaben für die notwendige Pflege des Straßenbegleitgrüns werden z. T. auch Angaben über den Verbleib der anfallenden Biomasse formuliert. Während die halmartige bzw. krautige Biomasse auf den gepflegten Flächen in der Regel belassen wird, wird entlang der Autobahnen das Mähgut häufig aufgenommen und entsorgt, damit zum einen trockenes Material durch Aufwirbelung nicht den Verkehr behindert, zum anderen Entwässerungseinrichtungen durch Schnittgut nicht beeinträchtigt werden. Häufig wird das anfallende Mähgut in nahe gelegenen Kompostierungsanlagen entsorgt, z. T. auch auf Plätzen zwischengelagert [31].

3.4.3.2 Potential

Aufgrund der ligninhaltigen Strukturen sind Holz- und Strauchschnitt nicht für den Einsatz in Biogasanlagen geeignet, der Einsatz der kraut- und halmhaltigen Strukturen ist generell möglich. Aufgrund eventueller Störstoffe und vermeintlich höherer Schwermetallgehalte, die jedoch in den vorgenommenen Untersuchungen in den meisten Fällen deutlich unter den Grenzwerten der Bioabfallverordnung blieben, wird Mähgut in Biogasanlagen derzeit nur zu sehr geringen Anteilen verwendet [1].

Ein weiteres Hemmnis für die Nutzung des krautigen Straßenbegleitgrüns in Vergärungsanlagen stellt die Notwendigkeit zur Silierung des in jahreszeitlichen Spitzen anfallenden Materials dar. Bei landwirtschaftlichen Frischbiomassen ergeben sich wirtschaftliche Obergrenzen für ihren Transport zu Biogasanlagen zwischen 10 und 20 km. Diese schränkt den Bereich des nutzbaren Straßenbegleitgrüns ein. Darüber hinaus müssten die Maßnahmen auch zeitlich so geplant werden, dass sie mit der landwirtschaftlichen Befüllung der Fahrsilos (meist über zwei bis maximal fünf Tage) koordiniert sind. Das Erstellen von Siloballen ist in der Futtererzeugung üblich, aber aus wirtschaftlichen und logistischen Gründen nicht für die Konservierung von Biogassubstraten geeignet. Aus diesen praktischen Überlegungen ergibt sich, dass krautiges Straßenbegleitgrün nur als Frischmaterial und daher in der Regel in kleinen Mengen Biogasanlagen zugeführt werden kann [23]. Der größte Anteil der anfallenden Reststoffe wird derzeit kompostiert [31]. Potentiale zur Optimierung der Biomassestoffströme aus der Biotop- und Landschaftspflege bestehen daher vor allem in der Mobilisierung der bisher ungenutzten Grünmassen zur energetischen Nutzung oder in der Kompostnutzung [31].

Die Abbildung 3-27 zeigt zusammenfassend die Potentiale aus dem Bereich Landschaftspflegematerial und Biotop aus verschiedenen Literaturstudien und Datenerhebungen.

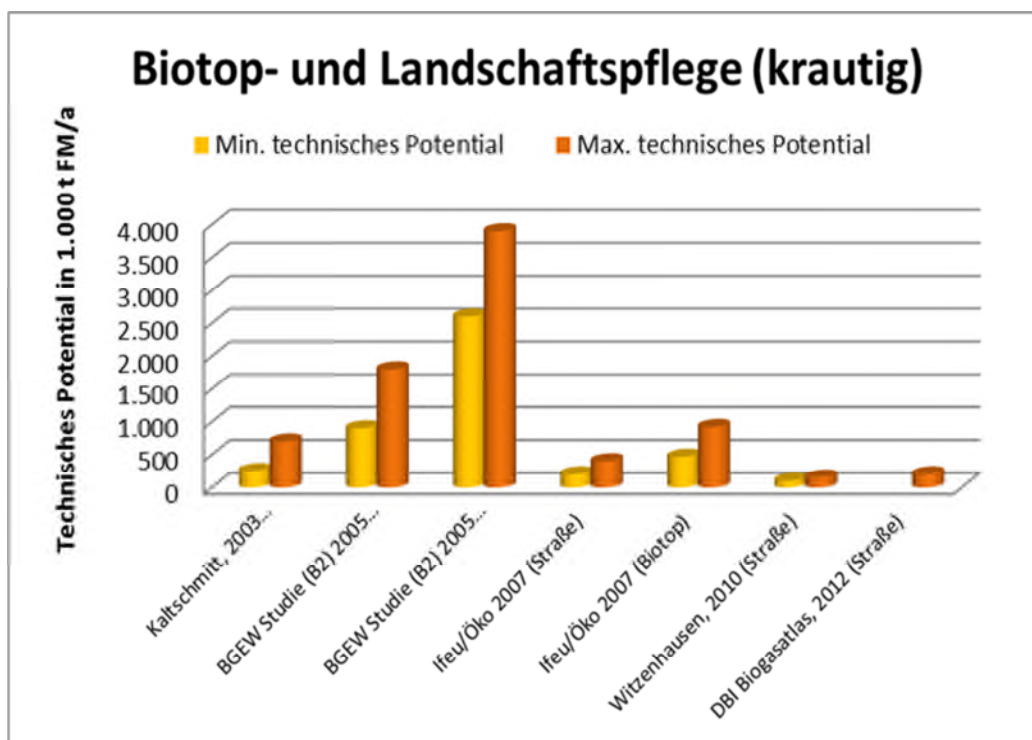


Abbildung 3-27: Potentiale Biotop- und Landschaftspflege

Eine ältere Studie aus dem Jahr 2003 [28] geht von einem technischen Potential zwischen 350.000 und 700.000 Tonnen pro Jahr an Straßenbegleitgrün und Biotoppflegematerial aus. Eine Studie aus 2005 geht von einer energetischen Nutzung von 8

bis 12 % der gesamten Wiesen- und Mähweidenflächen in Deutschland aus und ermittelt auf diese Weise ein verfügbares Potential 2,6 bis 3,1 Mio. Tonnen Frischmasse pro Jahr sowie ein verfügbares Potential an Landschaftspflege- und Begleitgrün von 0,9 bis 1,9 Mio. Tonnen Frischmasse [32].

Neuere Studien aus den Jahren 2007 bis 2010 geben technische bzw. ungenutzte Potentiale von 100.000 bis 150.000 Tonnen pro Jahr für Straßenbegleitgrün [23] und 670.000 bis 1.320.000 Tonnen pro Jahr für Biotoppflege und Begleitgrün an [1].

Die aktuellste Erhebung des DBIs (Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg) gibt im Biogasatlas für 2011 ein theoretisches Potential für Grasschnitt von 4.659.749 Tonnen Frischmasse und für Straßenbegleitgrün ein Aufkommen von 200.577 Tonnen Frischmasse an. Diese Werte basieren auf Landkreisdaten zu Straßenlängen und anfallenden Begleitgrünmengen sowie dem Begleitgrünanfall von Straßen- und Autobahnmeistereien.

Die Potentiale liegen mit Werten von 0,1 bis zu 3,9 Mio. Tonnen sehr weit auseinander. Die sehr differenten Aussagen zu den Potentialen resultieren hauptsächlich aus den unterschiedlichen Annahmen zur Ermittlung des Potentials. Abweichungen bei der Definition oder des Einzugsgebietes variieren zwischen den einzelnen betrachteten Studien.

3.4.4 Reststoffe aus der Industrie

Abfälle organischer Herkunft fallen -neben den Speiseresten aus Gastronomie und Gewerbe- in den verschiedensten Bereichen der Lebensmittel-, der chemischen und der pharmazeutischen Industrie sowie im Textilproduktionsbereich an. Die nachfolgenden Daten beschränken sich auf solche Gewerbe- und Industriebereiche, bei denen ein nennenswerter Beitrag am Gesamtpotenzial erwartet werden kann. Das sind die z.B. Wirtschaftszweige wie Bierherstellung, Produktion und Verarbeitung von Früchten, Weinkelereien, Brennereien, Milchproduktherstellung, Schlachthöfe und Fleischverarbeitung sowie die Zuckerindustrie.

3.4.5 Speisereste und Marktabfälle

Speisabfälle gehören nach der Abfallverzeichnis-Verordnung zur Abfallschlüsselnummer 200108 „biologisch abbaubare Küchen- und Kantinenabfälle“. Küchen- und Speisereste aus Privathaushalten fallen streng genommen ebenfalls unter diesen Abfallschlüssel, werden aber in der Regel über die Biotonne entsorgt und gehen somit unter der Abfallschlüssel 20030104 „Abfälle aus der Biotonne“ in die amtliche Statistik ein [23].



Abbildung 3-28: Speisereste [45][46]

In der Praxis und der Literatur werden im Gegensatz zur eigentlichen Begrifflichkeit „Küchen- und Speiseabfälle“ auch häufig Abfälle verdorbener und somit nicht mehr für den menschlichen Verzehr geeigneter Lebensmittel aus Supermärkten oder Lebensmittelabfälle aus Produktionsbetrieben (z. B. Fleischreste von Wurstwarenherstellern, Bäckereien usw.) gezählt, die im engeren Sinn als organische Gewerbeabfälle zu bezeichnen sind. Sowie Marktabfälle, die nach AVV die Schlüsselnummer 200302 zugewiesen bekommen haben.

Küchen- und Speiseabfälle werden in Deutschland in der Regel nicht von öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträgern gesammelt oder mengenmäßig erfasst, da sie als gewerbliche Abfälle nicht andienungspflichtig sind und die Abfallerzeuger in Eigenverantwortung die Entsorgung bewerkstelligen müssen, d. h. durch die Beauftragung privater Unternehmen.

Anfallende Speisabfälle werden so nur anteilig in der amtlichen Statistik erfasst. So gibt das Statistische Bundesamt für 2009 ein nachgewiesenes Aufkommen von Speiseabfällen in Höhe von rund 694.000 t an [24]. Für Marktabfälle wird ein Aufkommen von 64.000 t angegeben. Die Entsorgung dieser erfassten Abfallströme geschieht zumeist über biologische Behandlungsanlagen (siehe Abbildung 3-29 und Abbildung 3-30).

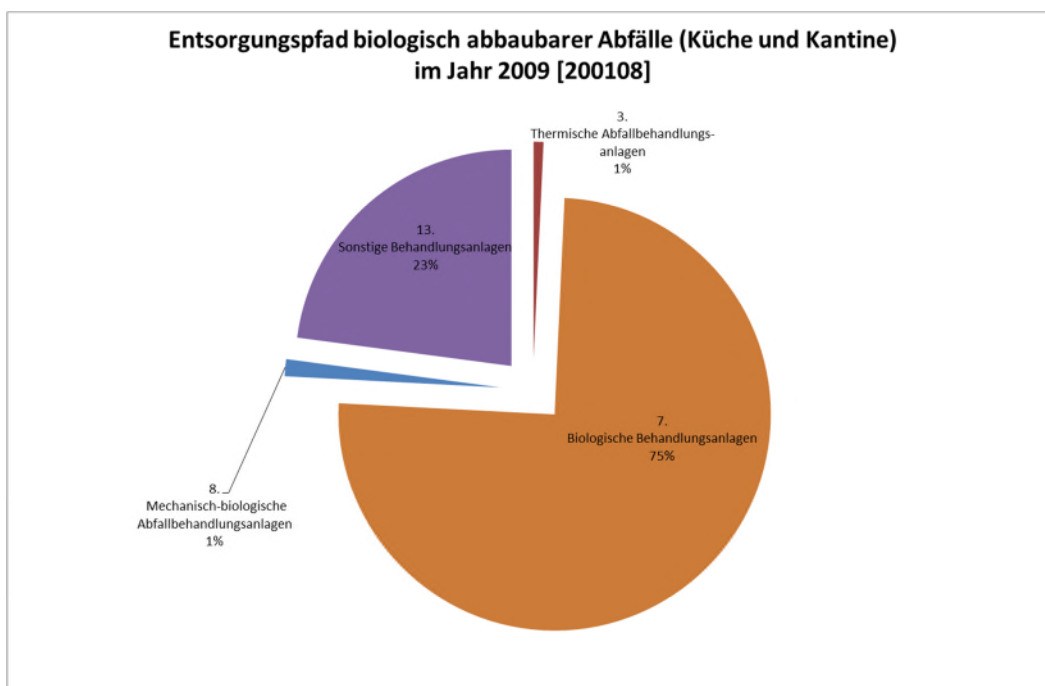


Abbildung 3-29: Entsorgungspfade organischer Küchen- und Kantinenabfälle

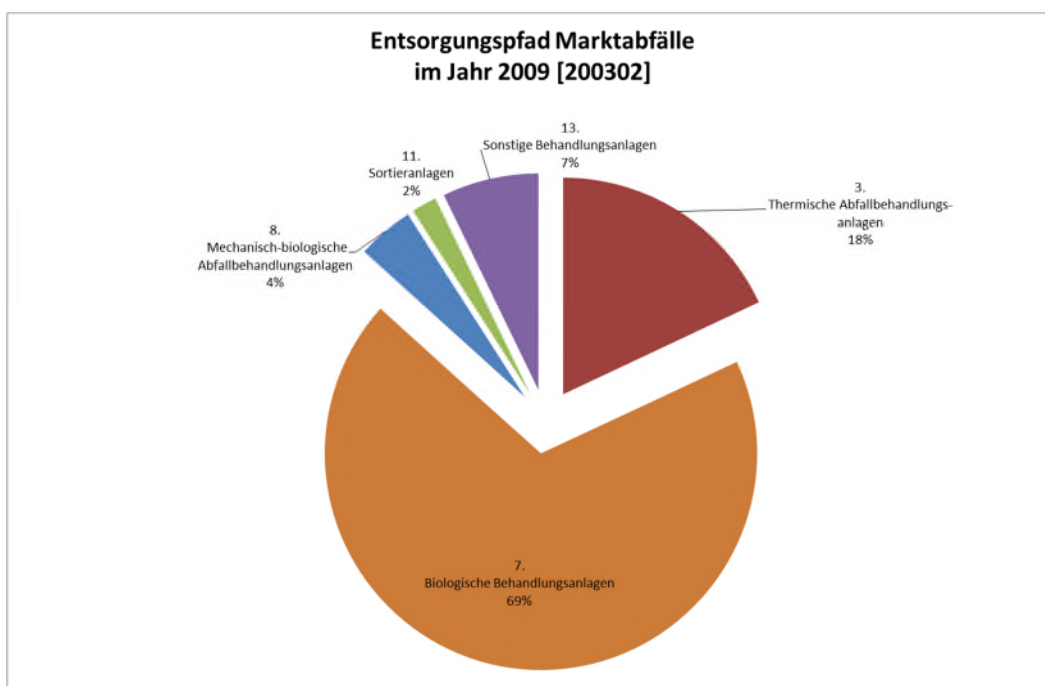


Abbildung 3-30: Entsorgungspfade Marktabfälle

Obwohl die Entsorgung gewerblicher Speiseabfälle über die Biotonne nicht zulässig ist, kann davon ausgegangen werden, dass es eine erhebliche Dunkelziffer, insbesondere bei gastronomischen Kleinbetrieben wie z. B. Imbiss-Stuben gibt, die ihre Abfälle über die öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträger entsorgen [23].

Aufgrund der fehlenden Mengenerfassung durch öffentliche Körperschaften liegen keine gesicherten statistischen Daten über die Abfallmengen aus dem Bewirtungsgewerbe oder dem Marktwesen vor. Die Zahlen zum Aufkommen an Küchen- und

Speiseabfällen, die in der Literatur für Deutschland genannt werden, beruhen auf partiellen Erhebungen, deren Ergebnisse auf Deutschland bzw. einzelne Teilregionen hochgerechnet wurden. Die Angaben zur Höhe des Aufkommens an Küchen- und Speiseabfällen variieren stark.

Die jüngste Schätzung veröffentlichten das IFEU-INSTITUT & PARTNER 2008 [1] in ihrer Studie [1], in der, basierend auf einer Markterhebung der Verarbeitungskapazitäten 2008, von einem Mengenaufkommen an Küchen- und Speiseabfällen in Höhe von rund 1 Mio. Tonnen pro Jahr ausgegangen wird (Abbildung 3-31).

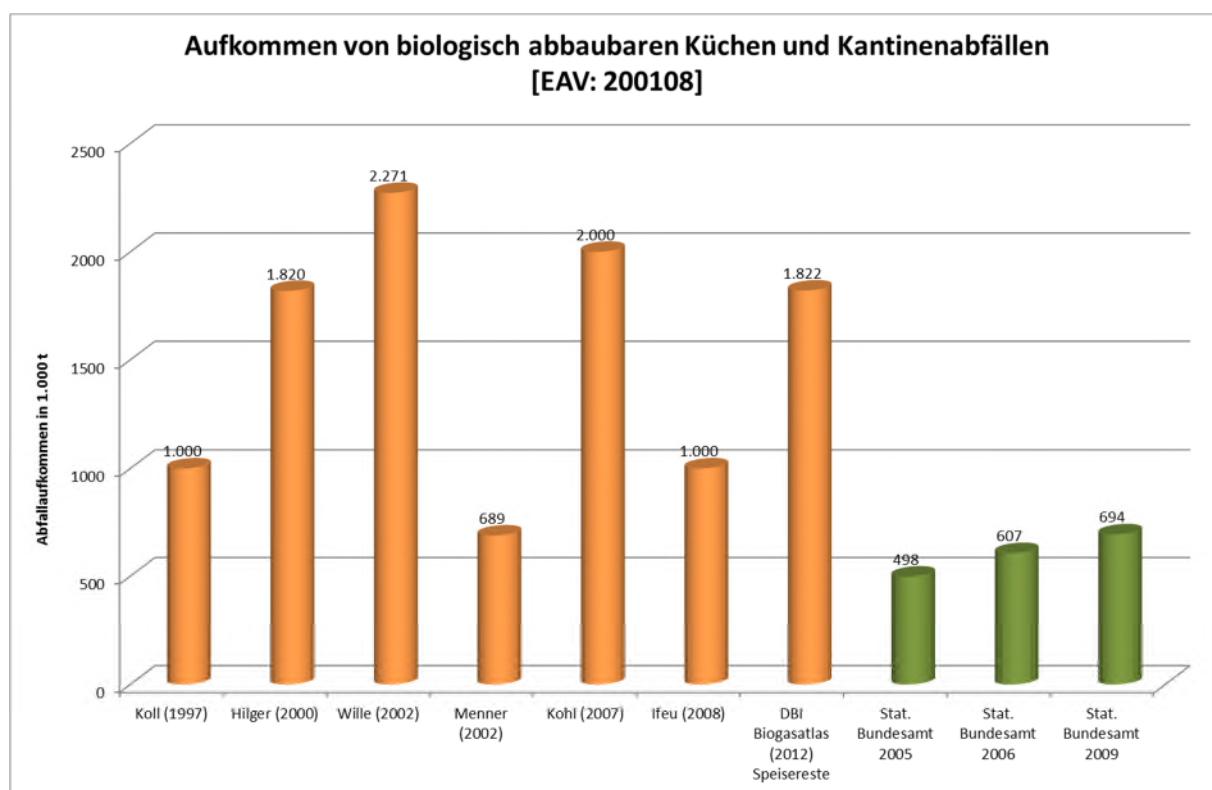


Abbildung 3-31: Speiseabfallaufkommen in Deutschland (Literaturangaben)

Neben den Speiseabfällen im engeren Sinn (Speisereste aus Gaststätten und Einrichtungen der Gemeinschaftsverpflegung) subsumiert KOHL (2007) [33] auch die Abfälle aus Supermärkten und Produktionsbetrieben zu Speiseabfällen. Die Schätzungen von [33] basieren im Wesentlichen auf Erhebungen von HILGER (2000) [34], der in seiner Dissertation die Menge an Speiseabfällen (ohne organische Gewerbeabfallchargen) aus der Anzahl der Einrichtungen der Gemeinschaftsverpflegung und einem spezifischen Reststoffanfall je Erwerbstätigen ableitet. Er geht von einer durchschnittlichen Restmenge von 175 g pro Essen und jährlich 10,41 Mrd. Mahlzeiten aus allen Einrichtungen der Gemeinschaftsverpflegung aus (329.800 Einrichtungen) [23].

Im Biogasatlas 2012 werden für Speisereste ein Reststoffaufkommen von rund 1,82 Mio. Tonnen pro Jahr angegeben sowie ein Anfall an Marktabfällen von etwa 280.000 Tonnen pro Jahr.

Die anfallenden Speisereste müssen in Deutschland von qualifizierten Fachfirmen gesammelt werden. Aufgrund der nationalen Umsetzung einer entsprechenden EU-Verordnung ist seit dem 1.11.2006 ist das endgültige Verfütterungsverbot für Speisereste endgültig in Kraft getreten, seitdem müssen für diese Abfallmengen andere Verwertungswege genutzt werden. Nach einer Erhebung aus dem Jahr 2008 [1] ist davon auszugehen, dass der Großteil der Reststoffe bereits in Vergärungsanlagen verwertet wird.

Die marktführenden Unternehmen sind nach [35] ReFood und Veolia. Die Unternehmen betreiben eigene Biogasanlagen mit angeschlossenen Blockheizkraftwerken zur Wärme- und Stromproduktion. Die anfallenden Gärreste werden weiterverkauft. Noch zu Verfügung stehendes Potential sehen die Anbieter jedoch nicht mehr, nach Aussage des Bundesverbandes der Nahrungsmittel und Speiseresteverwertung e.V. ist der Markt (BNS) weitestgehend aufgeteilt.

3.4.6 Rückstände aus der Fleischverarbeitung und Tierkörperbeseitigung

Über Potentiale aus dieser Industriesparte sind wenige Daten vorhanden, einer Studie aus dem Jahr 2003 [28] geht von einem technischen Potential zwischen 130.000 und 260.000 Tonnen pro Jahr aus.

Nach einer neueren Studie aus dem Jahr 2007 wird davon ausgegangen, dass alle Bestandteile, die einer Vergärungsanlage zugänglich sind, auch dementsprechend genutzt werden. Nutzbare Reststoffe aus der Schlachtung sind z.B. Magen- und Panseninhalte, Geschlinge, Schleim etc. sowie Flotatfette mit einem Gesamtaufkommen von etwa 400.000 Tonnen pro Jahr [31]. Etwa zwei Drittel davon können und werden nach diesen Angaben über Vergärungsanlagen verwertet. Ein darüber hinausgehendes ausschöpfbares Potential ist nicht zu erkennen.

3.4.7 Rückstände aus der Biokraftstoffproduktion

Es werden häufig Biokraftstoffe der ersten und zweiten, gelegentlich auch der dritten Generation, voneinander unterschieden. Für die Erzeugung von Kraftstoffen der ersten Generation kann nur ein kleiner Teil der Pflanze (Öl, Zucker, Stärke) genutzt werden. Bei Kraftstoffen der zweiten Generation wird fast die vollständige Pflanze verwendet, teilweise einschließlich der schwer aufschließbaren Cellulose. Bei Algenkraftstoff wird auch von Kraftstoff der dritten Generation gesprochen, da Algen eine deutlich höhere Biomasse-Produktivität pro Fläche aufweisen als Pflanzen. Kraftstoffe der zweiten und dritten Generation erfordern einen meist deutlich höheren technischen und finanziellen Aufwand und können daher bisher, außer Biomethan, noch nicht wirtschaftlich erzeugt werden.

Da sich die Produktion deshalb vermehrt auf die erste Generation konzentriert, fallen dementsprechende Reststoffe an. Nach aktuellen Zahlen des Biogasatlas 2012 [36] sind aus den Bereichen Biodiesel-, Bioethanol- und Rapsölproduktion folgende technischen Potentiale nach Tabelle 2-10 verfügbar.

Tabelle 3-10: Technisches Potential Reststoffe aus der Biokraftstoffproduktion [36]

Industriezweig	Reststoff	Menge in t _{FM}
Bioethanolproduktion	Getreideschlempe	11.861.388
Biodieselproduktion	Glycerin	506.700
Rapsölproduktion	Rapspresskuchen	5.498.093

Aus den zur Ethanolgewinnung nicht benötigten Pflanzenbestandteilen wie Eiweiß, Pflanzenfasern und Fetten entstehen Nahrungs-, Futter- und Düngemittel. Getreideschlempe ist nährstoffreich und wird getrocknet als Futtermittel mit hohem Proteingehalt vermarktet. Auch das aus der Biodieselproduktion als Reststoff anfallende Glycerin ist vielseitig einsetzbar, z.B. Medizin, Petrochemie, Kosmetik, Frostschutzmittel, etc. Aufgrund eines Preisabfalls ist auch die energetische Nutzung von Glycerin in Biogasanlagen in den Fokus gerückt. Reststoffe, wie Rapskuchen, Rapsexpeller oder Rapsextraktionsschrot finden vor allem als eiweißreiches Tierfutter Verwendung und können Importe von Soja teilweise ersetzen [31].

Aufgrund der vielseitigen Nutzungsmöglichkeiten kann man davon ausgehen, dass die produzierenden Unternehmen bereits den für sie wirtschaftlichsten Verwertungsweg, bzw. den Weiterverkauf ihrer anfallenden Nebenprodukte realisiert haben. Detaillierte Zahlen, inwieweit sich die Mengenströme auf Verfütterung, Vergärung und Weiterverkauf an chemische Industrien aufteilen sind nicht verfügbar.

3.4.8 Reststoffe aus der Alkohol-, Lebensmittel- und Getränkeindustrie

Bei der Lebensmittel- und Getränkeindustrie handelt es sich um ein breites Spektrum an erzeugten Nahrungs- und Genussmitteln und damit auch an Verarbeitungs- und Produktionstechniken sowie an anfallenden Produktionsrückständen, Abfall- und Reststoffen.

Ein Teil der biogenen Verarbeitungsrückstände sind die festen Rückstände aus der Herstellung von Getränken aus Obst und anderen landwirtschaftlichen Erzeugnissen. Diese Stoffe sind die bei der Entsaftung verbleibenden festen Rückstände wie bspw. Apfeltrester, Obsttrester oder Rebentrester oder Schalen von Zitrusfrüchten [31].

Bei der Herstellung zu Trink-Alkohol oder auch der Herstellung von bspw. Ethanol als Treibstoff fallen Schlempen als flüssige Abfälle mit Trockensubstanzgehalten von < 10 % an. Genannt seien hier z. B. Kartoffelschlempe, Weizenschlempe oder Mellasseschlempe. Bei der Milchverarbeitung fällt Molke als Rückstand an [31].

Auch bei der Herstellung von Ölen aus unterschiedlichen pflanzlichen Rohstoffen fallen die nach der Pressung und Extraktion verbleibenden Pflanzenrückstände als Produktionsabfälle an. Genannt seien hier bspw. Rapsextraktionsschrot, Rizinus-schrot, Sonnenblumenschrot oder Ölsaatenrückstände.

Bei der Herstellung von Bier fallen unterschiedliche Rückstandsfraktionen an, wobei die Treber mit 75 %-80 % mengenmäßig die größte Fraktion stellen. Darüber hinaus fallen noch Hefe-, Heiß- und Kühltrub, Kieselgur sowie Malzstaub als Rückstand an. Bei der Zuckerherstellung sind es Rübenschnitzel und Melasse, die als Rückstände anfallen [31].

Bei all diesen Produktionsrückständen handelt es sich um Stoffe, die bei bekannter gleichbleibender Zusammensetzung bzw. Qualität als Massenabfälle anfallen. In aller Regel handelt es sich bei ihnen um unbehandelte Pflanzenrückstände, so dass der Einsatz als Futtermittel naheliegend ist. Sie weisen zudem oft hohe Energie und Proteingehalte auf, was sie für die Tierernährung wertvoll macht.

Einige weitere der genannten Produktionsrückstände wie bspw. Molke und Bierhefe werden auch für die menschliche Ernährung eingesetzt oder gelangen in die Kosmetikindustrie. Rückstände aus der Weinherstellung (Trester) werden wegen der noch relativ hohen Gehalte an Zucker bevorzugt für die Herstellung von Tresterbränden bzw. Tresterweinen verwendet. Auch die Trester aus der Fruchtsaftherstellung werden als Grundstoff für die Alkoholproduktion oder als Viehfutter eingesetzt. Apfeltrester gelangt vor allem in die Pektinherstellung [31].

Über das Mengenaufkommen an derartigen Reststoffen und deren Verbleib bzw. nachfolgende Verwertungspfade liegen nur wenige Daten vor. Nachfolgend sind einige, als Reststoff erfassten Mengen verschiedener Industriezweige aus der Lebens- und Genussmittelindustrie aus einer aktuellen Erhebung des DBI [36]aufgeführt:

Tabelle 3-11: Technisches Potential Reststoffe aus der Lebensmittel- und Genussmittelproduktion [36]

Industriezweig	Reststoff	Menge in t _{FM}
Bierproduktion	Biertreber	1.502.900
Weinproduktion	Weintrester	6.708.430
Kartoffelverarbeitende Industrie	Kartoffelschalen	1.256.750
Zuckerproduktion	Rübenschnitzel	2.628.220
Milchverarbeitung	Molke	17.870.087
Rapsölproduktion	Rapspresskuchen	5.498.093

Bei den meisten Reststoffen aus Industrieprozessen kann davon ausgegangen werden, dass sie nur dann in die Abfallwirtschaft gelangen, wenn im Einzelfall eine anderweitige Nutzung als Rohstoff für einen anderen Prozess nicht infrage kommt. Derartige Produktionsrückstände aus der Lebens- und Genussmittelindustrie fallen

nur dann als Abfall zur Entsorgung an, wenn sie bspw. wegen Überlagerungsproblemen nicht mehr als Rohstoff genutzt werden können. Während ihre Verwendung als Rohstoff mit Erlösen verbunden ist, ist ihre Entsorgung als biogener Abfall tendenziell mit Kosten verbunden [31].

Ist eine Verwendung im Einzelfall nicht möglich, gelangen die Reststoffe in der Regel als Co-Substrat in eine Vergärungsanlage. Über die derart entsorgten Mengen können keine belastbaren Angaben gemacht werden.

Wie aus den obigen Ausführungen deutlich wird, werden die bei der Produktion von Lebens- und Genussmitteln anfallenden biogenen Produktionsrückstände aus Sicht des Klimaschutzes und der Schonung fossiler und mineralischer Ressourcen bereits effizient genutzt. Ist eine weitere Nutzung als Rohstoff nicht möglich wird der Reststoff einer Vergärungs- und/oder Kompostierungsanlage übergeben. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass die für eine Vergärung eher geeigneten Stoffe (hoher Wassergehalt und/oder hohes Biogaspotential) auch bereits entsprechend energetisch genutzt werden. Es lässt sich kein relevantes Optimierungs- bzw. Erwartungspotential erkennen [31].

3.4.9 Textilien

Die getrennte Sammlung von Alttextilien erreicht hohe Quoten. Dies gilt vor allem für die Bekleidungstextilien, für die die Sammelquote mindestens in der Größenordnung anderer Abfallstoffe liegt, die nicht auf Hol- sondern Bringsysteme aufbauen. Eine getrennte Erfassung von Haus- und Heimtextilien lässt sich kaum gegenüber dem dokumentierten Stand ausbauen.

Die getrennt erfassten Textilien werden zu 90 % einer auch aus Sicht der Schonung fossiler und mineralischer Ressourcen und des Klimaschutzes hochwertigen Verwertung zugeführt. Eine Weiterverwendung als Textil substituiert große Aufwendungen in der Landwirtschaft und der Textilproduktion. Es kann angenommen werden, dass diese Sortierreste aus der Aufbereitung von Alttextilien als Restabfall entsorgt werden und damit in Müllverbrennungsanlagen oder Mechanisch-Biologische Abfallbehandlungsanlagen gelangen. Auch für den Textilanteil, der nicht über die getrennte Sammlung erfasst werden kann, besteht kein Optimierungsbedarf. Diese Textilien befinden sich in der Restmülltonne oder aber im Sperrmüll. Sie werden demnach entweder in einer Müllverbrennungsanlage oder aber ggf. als heizwertoptimierter Stoffstrom in einer MBA energetisch genutzt [31].

Nach Abfallstatistik [24] werden pro Jahr 7.900 Tonnen unbehandelte Textilfasern aus Produktionsprozessen erfasst. Diese können theoretisch als Co-Substrat in einer Biogasanlage verwertet werden oder in eine, dem Industrieprozess angeschlossene Hochleistungsreaktoreinheit evtl. zusammen mit anderen Produktionsrückständen z.B. Schlämmen oder Abwässern zur fermentativen Verwertung und Biogaserzeu-

gung genutzt werden. Aktuell werden nur 12 % der erfassten Reststoffe biologisch behandelt (siehe Abbildung 3-32).

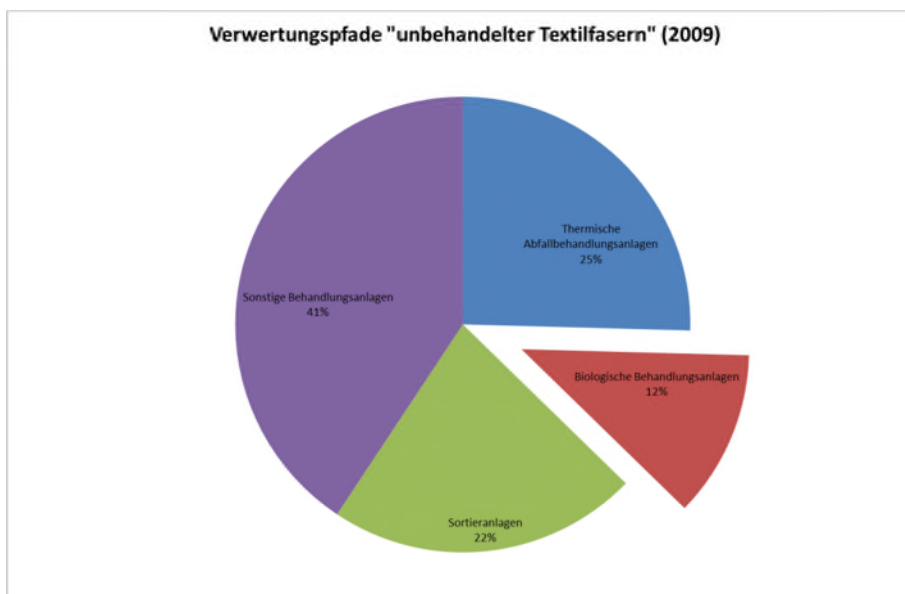


Abbildung 3-32: Verwertungspfade unbehandelter Textilfasern

3.5 Fazit Potentialstudie

Im Bereich der öffentlich-rechtlichen Entsorgungsträger sind Abfallbilanzen verpflichtend, so dass für die kommunalen Abfall- und Reststoffaufkommen fundierte Daten vorliegen. Im Industriebereich ist die Erfassung zumeist nur über eine Abschätzung der Produktionsmenge möglich. Die hier anfallenden Reststoffe werden wenn möglich als Zwischenprodukt gewinnbringend weiterverkauft und tauchen somit nicht in den Abfallbilanzen auf. Bei den meisten Industrie- und Gewerbebranchen hat sich im Laufe der Zeit, der Markt selbst reguliert und optimiert. So achten die Unternehmen aus Gründen der Kosteneffizienz selbst darauf, dass möglichst wenig Reststoffe bzw. möglichst wenig Entsorgungskosten für ihre Reststoffe anfallen.

Neue Reststoffressourcen aus Industrie und Gewerbe für die Vergärung gibt es eher selten, zuletzt im Jahr 2006, als in Deutschland das Verbot der Verfütterung von Speiseresten durchgesetzt wurde. Bereits im Vorfeld hat sich die Branche umorientiert und der Verwertungspfad wurde geändert. Private Entsorgungsunternehmen teilten die Reststoffmengen unter sich auf, übernahmen die Sammlung und den Transport zu Vergärungsanlagen, wo die Speisereste als Co-Substrat genutzt und energetisch verwertet werden. Darüber hinaus ist oft noch eine stoffliche Verwertung nachgeschaltet, so dass der Gärrückstand noch als Düngemittel weiterverkauft werden kann.

Die Tabelle 3-12 zeigt eine Zusammenfassung der ausgewählten Abfall- und Reststoffe, eine aktuelle Mengenerfassung -soweit in der Abfallbilanz Deutschland erfasst- und die ermittelten Potentiale auf Basis der Recherche. Die aufgeführten Po-

tentiale sind aus den Datenerfassungen der verschiedenen Literaturquellen entnommen. Das dargestellte Minimumpotential stellt das abschöpfbare Potential dar, während das Maximum das technische Potential erfasst.

Besonders weit liegen die Potentialabschätzungen im Bereich Biotop – und Landschaftspflege-Material bzw. Straßenbegleitgrün auseinander. Hier zeigen die verschiedenen Studien unterschiedliche Herangehensweisen für die Ermittlung der Potentiale. Eine Nutzung des Grasschnittes, auf Basis der in Deutschland verfügbaren Mähwiesen -besonders auch im landwirtschaftlichen Bereich- führt zu sehr hohen Potentialmengen. Studien neueren Datums gehen von geringeren Potentialen aus. Für die Potentialbetrachtung von Abfall- und Reststoffen ist für diese Studie besonders problematischeres Material, wie zum Beispiel Straßenbegleitgrün interessant. Insbesondere in Hinblick auf mögliche Belastungen mit Hemmstoffen, die einen fermentativen Prozess stören könnten.

Im Industriebereich reichen die abschöpfbaren Potentiale von „nicht vorhanden“ bis hin zu Angaben größeren Mengen bei den technischen Potentialen, die noch für die fermentative Verwertung zu Verfügung stehen. Tendenziell gehen die meisten Literaturquellen von weniger verfügbarem Material aus, da bereits die meisten Stoffe, insbesondere die agrarindustriellen Abfälle (z.B. Biotreber, Obst- und Weintrester, etc.) einem ökologischen und ökonomischen effizienten Verwertungspfad zugeführt werden.

Die Erschließung neuer, bisher nicht genutzter Abfall- und Reststoffe wird eine individuelle Einzelfallentscheidung sein. In Summe bieten sie ein theoretisches Potential, welches jedoch kaum technisch genutzt bzw. abgeschöpft werden kann. Organikhaltige Reststoffströme aus industriellen Produktions- und Fertigungsprozessen fallen in der Regel kontinuierlich in zu geringen Mengen an, so dass ein Transport nur bei sehr nah gelegenen Vergärungsanlagen ökologisch und ökonomisch sinnvoll wäre. Darüber hinaus unterliegen die Einsatzstoffe, wenn sie nicht über die Bioabfallverordnung abgedeckt sind, gesetzlichen Restriktionen was die Ausbringung bzw. spätere Nutzung der Gärrückstände angeht. Bislang werden Anlagenbetreiber sich diesem Risiko nicht aussetzen, zumal eine Prozessstörung durch mögliche Hemmstoffe zumeist nicht ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Lösung könnte eine integrierte Prozessstufe sein, also eine -in das Unternehmen eingebundene- Vergärungsanlage bzw. Reaktor. Dies ist jedoch eine Frage, die je nach Unternehmen, Standort, Reststoff und anderen Randbedingungen individuell entschieden werden muss. Das erzeugte Gas wird voraussichtlich vor Ort zu Wärme und Strom gewandelt, um den Eigenbedarf des Unternehmens anteilig zu decken. Darüber hinaus ist eine Einspeisung bei diesen geringen Gasmengen nicht wirtschaftlich umsetzbar.

Tabelle 3-12: Zusammenfassung der ermittelten Potentiale einzelner Reststoffcluster

Kategorie	Wirtschaftszweig	AUSWAHL		IST-ZUSTAND		Reststoffcluster	POTENTIAL		
		ASN	Definition	Als Abfall erfasste in 1.000 t FM	Grad der bio. Behandlung in %		Min- und Maximum in 1.000 t FM		
							Minimum	-	Maximum
Landschafts- pflegematerial	Abfälle aus Landwirtschaft, Gartenbau, Teichwirtschaft, Forstwirtschaft, Jagd und Fischerei	020103	Abfälle aus pflanzlichem Gewebe	357,5	87,5	Straßenschnitt und Grüngut aus Biotop- und Landschaftspflege	100	-	3.900
		020106	tierische Ausscheidungen, Gülle/Jauche und Stallmist (einschließlich verdorbenes Stroh), Abwässer, getrennt gesammelt und extern behandelt	1.070,9	99,9				
		020107	Abfälle aus der Forstwirtschaft	206,6	5,3				
	Garten- und Parkabfälle (einschließlich Friedhofsabfälle)	200201	biologisch abbaubare Abfälle (Park & Garten)	4.612,4	88,6	Park- und Garten	270	-	1.800
Industrielle Stoffströme	Abfälle aus der Zubereitung und Verarbeitung von Fleisch, Fisch und anderen Nahrungsmitteln tierischen Ursprungs	020202	Abfälle aus tierischem Gewebe	437,3	7,9	Fleischverarbeitung	0	-	260
		020203	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	483,0	57,9				
		020204	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	621,6	84,2				
		020299	Abfälle a. n. g.	50,8	99,8				
	Abfälle aus der Herstellung von alkoholischen und alkoholfreien Getränken (ohne Kaffee, Tee und Kakao)	020701	Abfälle aus der Wäsche, Reinigung und mechanischen Zerkleinerung des Rohmaterials	9,6	100,0	Lebensmittel- und Genussmittelindustrie	0	-	14.966
		020702	Abfälle aus der Alkoholdestillation	24,7	100,0				
		020704	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	23,3	92,4				
		020705	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	4,5	100,0				
		020799	Abfälle a. n. g.	15,5	100,0				
	Abfälle aus der Zubereitung und Verarbeitung von Obst, Gemüse, Getreide, Speiseölen, Kakao, Kaffee, Tee und Tabak, aus der Konservenherstellung, der Herstellung von Hefe- und Hefeextrakt sowie der Zubereitung und Fermentierung von Melasse	020301	Schlämme aus Wasch-, Reinigungs-, Schäl-, Zentrifugier- und Abtrennprozessen	102,0	99,7	Lebensmittel- und Genussmittelindustrie	0	-	14.966
		020304	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	431,5	77,3				
		020305	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	31,1	100,0				
		020399	Abfälle a. n. g.	152,2	100,0				
	Abfälle aus der Herstellung von Back- und Süßwaren	020601	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	32,6	94,3	Lebensmittel- und Genussmittelindustrie	0	-	14.966
		020603	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	21,3	100				
	Zuckerherstellung	20402	nicht spezifikationsgerechter Calciumcarbonatschlamm	0,0	0,0	Zuckerherstellung	0	-	2.628
	Abfälle aus der Milchverarbeitung	020501	für Verzehr oder Verarbeitung ungeeignete Stoffe	20,7	99,5	Milch- verarbeitung	0	-	17.870
		020502	Schlämme aus der betriebseigenen Abwasserbehandlung	416,6	100,0				
020599		Abfälle a. n. g.	16,9	100,0					
Abfälle aus der Holzbearbeitung, und papier	030101	Rinden- und Korkabfälle	464,3	1,1	Holz- und Papier	geringe Eignung/kein Potential			
	030105	Sägemehl, Späne, Abschnitte, Holz, Spanplatten und Furniere	1.634,7	3,5					
Abfälle aus der Textilindustrie	040221	Abfälle aus unbehandelten Textilfasern	7,9	11,9	Textil	zu geringe Mengen / nicht erfassbar			
Abfälle aus HZVA von Pharmazeutika	070514	feste Abfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 07 05 13 fallen	4,6	2,4	Pharmazie	zu geringe Mengen / nicht erfassbar			
Kommunale Abfälle	Abwasseraufbereitung	190901	feste Abfälle aus der Erstfiltration und Siebrückstände	16,9	76,9	Siebrückstände	0	-	0
		200101	Papier und Pappe*	5.059,3	0,1	Papiersammlung	0	-	389
	Getrennt gesammelte Fraktionen (außer 15 01)	200108	biologisch abbaubare Küchen- und Kantinenabfälle	685,7	75,1	Speisereste	0	-	1822
		200125	Speiseöle und -fette	32,3	0,8	Altspeisefette Haushalt	0	-	250
	Andere Siedlungsabfälle	20030104	Abfälle aus der Biotonne**	3.890,9	98,9	Biotonne	968	-	1.457
		200302	Marktabfälle	63,9	68,7	Marktabfälle	0	-	300
Summe				13.845	außer Papier und Holz	1.338	-	45.642	

* Nur Zugabe in kleinen Mengen (ca. 10 %) zu getrennt erfassten Bioabfällen oder zur Kompostierung zulässig. Zugabe von Hochglanzpapier und von Papier aus Altpapeten zu getrennt erfassten Bioabfällen oder zur Behandlung ist nicht zulässig
** Die Differenz zwischen Input und Aufkommen = Zuordnung falscher Unterabfallschlüssel

Die Abfallstatistik zeigt, dass diejenigen Reststoffe, die bereits in der Anlage der Bioabfallverordnung erfasst sind, zumeist biologisch verwertet werden. Belastbare Zahlen, welche Anteile davon in die Kompostierung und welcher in der Vergärung gelangen, sind nicht vorhanden. Studien gehen allerdings davon aus, dass etwa 90 % der Grünabfallmengen in die Kompostierung gelangen, hier könnte durch eine Kaskadenschaltung, also eine Vorschaltung einer fermentativen Verwertung, eine energetische und stoffliche Nutzung kombiniert werden, so dass eine zusätzliche Ausschöpfung stattfindet.

Ein weiteres Potential steckt in der flächendeckenden Verbreitung der Biotonne bzw. in der möglichst hohen Erfassung organischer Reststoffe aus dem Hausmüll. Wenn sich zukünftig, durch Änderung der gesetzlichen Rahmenbedingungen, z.B. durch die Novellierung des Kreislauf-wirtschafts- und Abfallgesetzes eine Biotonne flächendeckend durchsetzt, sind mögliche technische Potentiale von bis zu 1,5 Mio. Tonnen pro Jahr für eine fermentative Nutzung möglich. Die Literaturrecherchen liefern aufgrund der besseren und auch aktuelleren Datenbasis sehr ähnliche Potentialergebnisse.

Die Potentialanalyse hat gezeigt, dass die mengenmäßig höchsten abschöpfbaren Potentiale durch Maßnahmen, wie:

- Optimierte Erfassung der organischen Hausmüllfraktion (Biotonne)
- Vorschaltung einer Vergärungsstufe vor Kompostierungsanlagen (wo Biomassen wie z.B. Grünschnitt bzw. Landschaftspflegematerial hauptsächlich verarbeitet werden

erreicht werden können.

Um die weitere Nutzung industrieller Reststoffe und Abfallstoffe weiter zu fördern muss nachgewiesen werden, dass der Einsatz „problematischer“ Inputstoffe auch in der fermentativen Verwertung verfahrenstechnisch und wirtschaftlich umsetzbar ist.

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Untersuchungen zur Vergärung industrieller Reststoffe

In APII wurden geeignete industrielle Reststoffe ausgewählt und diese beim DBI fermentiert. Dabei interessieren besonders Zusammensetzung (Methangehalt und schädliche Bestandteile) des jeweiligen Biogases. Darüber hinaus wurde der Gärrest auf potentielle Schadstofffrachten untersucht.

4.1.1 Auswahl geeigneter industrieller Reststoffe

Prinzipiell eignet sich eine Vielzahl von industriellen Reststoffen zur Biogaserzeugung. Hierzu zählen unter anderem Rebentrest, Apfeltrest, Treber, Rapspresskuchen, Rohglycerin, Schlempe, Rübenschnitzel, Rübenmelasse, Schlachtabfälle, Molke, Kartoffelschalen und Kartoffelpülpe. Aufgrund der großen Anzahl wurden drei Reststoffe anhand folgender Kriterien ausgewählt:

1. Kriterium: wirtschaftliches Potential

Im DVGW Projekt „Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland (Biogasatlas)“ wurden verschiedene Biogaspotentiale ermittelt. In Tabelle 4-1 sind einige deutschlandweit ermittelte Summenpotentiale dargestellt.

Tabelle 4-1: Deutschlandweite Summenpotentiale an Methangaserträgen [47]

Industriezweig	Reststoff	Reststoff in t	Methangasertrag in Mio. m ³		
			theor.	techn.	wirt.
Weinproduktion	Trester	231.000	11,34	10,45	8,88
Bierproduktion	Treber	2.576.000	157,16	144,86	117,33
Rapsölproduktion	Rapspresskuchen	4.200.000	1.331,40	949,42	0,00
Biodieselproduktion	Rohglycerin	308.000	45,34	41,79	0,00
Kartoffelindustrie	Kartoffelschalen	1.257.000	82,95	76,45	71,86
Zuckerproduktion	Rübenschnitzel/Melasse	3.733.000	237,91	129,12	101,93
Bioethanolproduktion	Schlempe	2.281.000	50,18	46,25	35,15
Milchverarbeitung	Molke	10.310.000	185,58	171,05	128,29
Schlachthöfe	Schlachtabfälle	2.549.000	223,26	205,78	205,78

Hierbei wird zwischen theoretischem, technischem und wirtschaftlichen Potential unterschieden. Dabei ist das wirtschaftliche Potential ausschlaggebend. Bis auf Rapspresskuchen und Rohglycerin weisen alle Reststoffe ein wirtschaftliches Potential auf. Insbesondere Biertreber, Molke und Schlachtabfälle stechen hervor.

2. Kriterium: Verfügbarkeit

Neben den wirtschaftlichen Potentialen muss die Verfügbarkeit der zu vergärenden Reststoffe gegeben sein. So sind einige von ihnen nur saisonal verfügbar wie Trester aus der Weinproduktion oder Abfälle aus der Zuckerproduktion. Des Weiteren muss der Reststoff auch beschaffbar sein. Nicht in jedem Falle konnte für die Versuche Substrat in entsprechender Menge und Qualität beschafft werden.

3. Kriterium: Biogasqualität und Biogasquantität

Weitere Gründe für die Auswahl geeigneter Reststoffe waren hohe Methangehalte und hohe Methanausbeuten. Reststoffe mit geringem Wassergehalt und hoher organischer Trockensubstanz (oTS) haben eine hohe potentielle Biogausausbeute. Substrate mit hohem Protein oder Fettgehalt zeigen sehr gute Gasqualitäten, also Methangehalte > 55 %.

Auf Basis dieser Kriterien wurden die Reststoffe Flomen (Schlachtabfall), Biertreber, Kartoffelpülpe und Lebensmittelreste ausgewählt (Abbildung 4-1 - Abbildung 4-4).



Abbildung 4-1: Flomen



Abbildung 4-2: Biertreber



Abbildung 4-3: Kartoffelpülpe



Abbildung 4-4: Lebensmittelreste

4.1.2 Biogasversuchsanlagen: 200l- & 2m³-Maßstab

Für die Durchführung der Gärversuche wurden zwei Biogasanlagen im 200 l Maßstab errichtet (Abbildung 4-5). Die Basis bilden 200 l PE-Fässer. Rührwerke, Heizungen und die Verschlauchung wurden entsprechend integriert. An dem abgebildeten Schaltschrank sind Temperaturen, Rührwerkdrehzahlen und weiteres einstellbar. Die Gasstrecke besteht jeweils aus einem Trommelgaszähler, Probenahmestellen für die Gasanalytik und Tedlarbags zum Sammeln des Biogases. Die Substratzufuhr kann über Pumpen oder manuell erfolgen. Somit sind (quasi)-kontinuierliche als auch Batchversuche möglich.

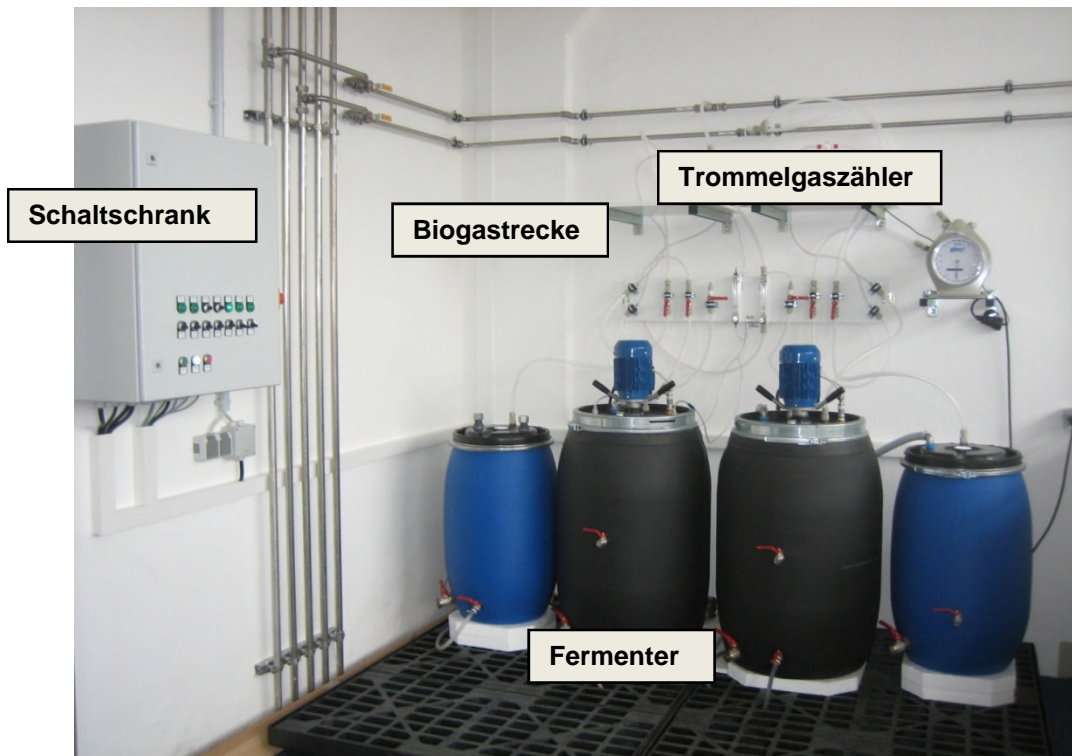


Abbildung 4-5: Biogasversuchsanlagen im 200 l Maßstab

Darüber hinaus wurde die bestehende 2 m³-Biogasanlage des DBI genutzt (Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7). Das Herzstück der Anlage, der 2 m³ Fermenter, wird über eine Umwälzstrecke beheizt und durchmischt. Eine Hydrolyse-Stufe ist vorgeschaltet und konnte wahlweise zugeschaltet werden. Die Gasreinigung beinhaltet einen Silikattrockner und Aktivkohle zur Schwefelwasserstoffentfernung. Ein Gaszähler sowie ein 15 m³ Gasspeicher vervollständigen die Gasstrecke. Mittels eines Verdichters kann das Biogas bei Bedarf aus dem Gasspeicher in einer Brennkammer (Abbildung 4-10) kontrolliert abgefackelt werden. Komplettiert wird die Biogasanlage durch umfangreiche Mess- und Regeltechnik, inklusive einer Speicherprogrammierbaren Steuerung. Temperaturen, Druck, Gasqualität, pH- und Redox-Wert und weitere Größen werden somit online erfasst.

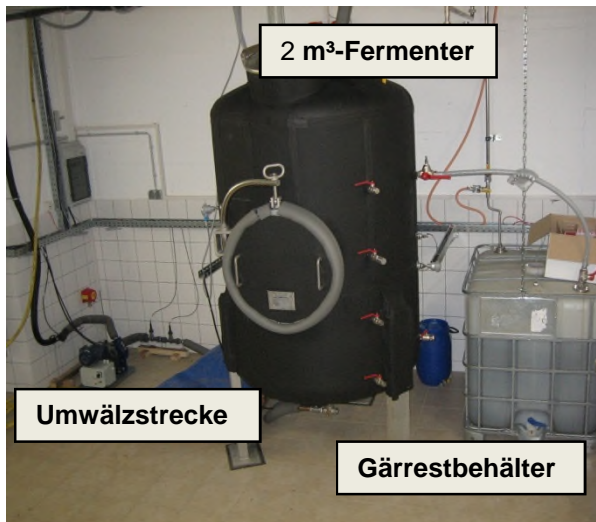


Abbildung 4-6: 2 m³-Fermenter



Abbildung 4-7: Biogasspeicher und Biogasstrecke

Eine wichtige Größe zur Beurteilung des Prozesszustandes ist der FOS/TAC-Wert. Dieser Wert wird per Titration ermittelt. Die hierfür benötigte Apparatur ist in Abbildung 4-8 zu sehen. Um Substrate einsetzen zu können, die aufgrund ihrer Beschaffenheit ungünstig zu dosieren sind, wurde eine spezielle Substratzerkleinerung genutzt (Abbildung 4-9). Darüber hinaus können Hygienisierungen (70°C für 1 h) durchgeführt werden.



Abbildung 4-8: Messplatz für FOS/TAC-Bestimmung



Abbildung 4-9: Häcksler



Abbildung 4-10: Brennkammer

4.1.3 Versuchsplan der Fermentationsversuche

Zur Durchführung der Fermentationsversuche wurde im Vorfeld ein Versuchsplan aufgestellt (Tabelle 4-2). Alle Fermenter wurden quasikontinuierlich und bei 40 °C betrieben. Als Raumbelastung wurde 1 kg_{OTS}/m³*d angestrebt. Die Versuchszeit betrug jeweils mindestens 30 Tage.

Tabelle 4-2: Versuchsplan der Fermentationsversuche

Substrat	Fermenter	Versuchsdauer	Fahrweise	Temperatur	Raumbelastung [kg _{oTS} /m ³ *d]
Schlachtabfall	200 l	min. 30 d	quasikontinuierlich	40 °C	1
Biertreber	200 l	min. 30 d	quasikontinuierlich	40 °C	1
Kartoffelpülpe	2 m ³	min. 30 d	quasikontinuierlich	40 °C	1
Lebensmittelreste	200 l	min. 30 d	quasikontinuierlich	40 °C	1

Die Versuche wurden nach folgender Vorgehensweise durchgeführt.

- 1 *Inbetriebnahme:* Als Impfmateriale für die 200 l Fermenter wurde Gärrest des 2 m³ Fermenters genutzt. Die oTS-Gehalte der zerkleinerten Substrate wurden bestimmt (Tabelle 4-3).
- 2 *Versuchsdurchführung:* Die Raumbelastung wurde schrittweise auf 1 angehoben. Die Prozesskontrolle erfolgte anhand FOS/TAC, pH, Gasqualität (Gehalte an CH₄; CO₂; H₂S; O₂), Biogasbildungsrate sowie die Biogasausbeute. Zur pH-Wert-Stabilisierung wurde Puffer (NaHCO₃) zugegeben. Außerdem wurden substratabhängig Nährsalze (Stickstoff, Phosphor, Schwefel) und Spurenelemente zu dosiert.
- 3 *Versuchsauswertung:* Gärrestanalysen (Schwermetallgehalte, TS, oTS) sowie erweiterte Gasanalysen (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Kohlenwasserstoffe, Fluor-, Chlor-, Schwefel-Gesamt) wurden bestimmt.

Tabelle 4-3: Organische Trockensubstanzgehalte (oTS) der Substrate nach Zerkleinerung

Substrat	TS [% der Gesamtmasse]	oTS [% der Gesamtmasse]
Kartoffelpülpe	13,9	13,6
Lebensmittelreste	7,1	5,2
Biertreber	3,5	2,3
Schlachtabfall	95,1	93,4

4.1.4 Ergebnisse

4.1.4.1 Ermittelte Kennwerte der verschiedenen Substrate

In Abbildung 4-11 sind die gebildeten Biogasmengen der vier Substrate dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind auf m^3 -Fermentervolumen bezogen. Die Versuche für die Substrate Schlachtabfall, Lebensmittelreste und Biertreber wurden in den 200 l Fermentern durchgeführt. Der Versuch für Kartoffelpülpe fand im 2 m^3 Fermenter statt. Die ist auch der Grund für die verschiedenen Biogasmengen (ca. 1,1 m^3 bei Lebensmittelresten und Biertreber gegenüber 17,5 m^3 bei Kartoffelpülpe).

Die folgenden Kurven zeigen den typischen Fermentationsverlauf. Zu Beginn steigt die Biogasbildungsrate nur langsam. Zwischen den Versuchstagen 10 bis 15 erreicht sie ihr Maximum und bleibt dann relativ konstant. Auffällig ist die nur gering gebildete Menge an Biogas im Versuch „Schlachtabfall“. Dies ist mit einem akuten Schimmelfall zu begründen, welcher erst nach Abbruch des Versuches entdeckt wurde (Abbildung 4-11). Durch den Schimmel werden Mykotoxine freigesetzt, welche die Prozessbiologie hemmt bzw. tötet. Aus zeitlichen Gründen konnte der Versuch nicht erneut angesetzt werden.

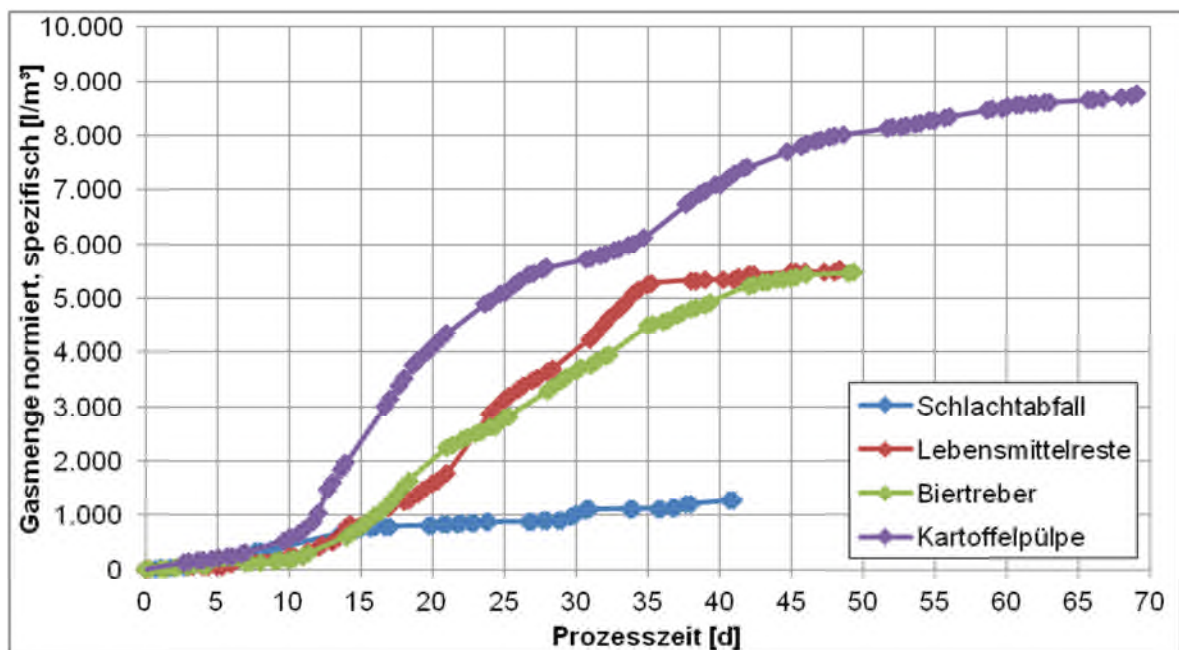


Abbildung 4-11:Produzierte spezifische Biogasmengen der vier Substrate in l Biogas pro m^3 Fermentervolumen



Abbildung 4-12: Schlachtabfallgärrest mit akutem Schimmelbefall

Ein wichtiger Parameter zur Beurteilung des Prozesszustandes des Fermenter-inhaltes ist der FOS/TAC-Wert. In Abbildung 4-13 sind die ermittelten FOS/TAC-Werte der einzelnen Versuche dargestellt. Der FOS/TAC sollte zwischen 0,2 und 0,6 liegen, wobei hier die Literaturangaben sehr schwanken. Dies hängt damit zusammen, dass der FOS/TAC ein Summenparameter ist. Er hängt also von einer Vielzahl von Einflüssen ab. Dadurch ergeben sich für verschiedene Substrate und verschiedene Anlagen unterschiedliche optimale FOS/TAC-Werte. In Abbildung 4-13 ist zu erkennen, dass die Werte zu Beginn steigen. Durch die Erstfütterung läuft der jeweilige Biogasbildungsprozess an. Es dauert dann eine gewisse Zeit bis die Biologie im Gleichgewicht ist. Der FOS/TAC-Wert sinkt wieder. Je nach Versuch ist der Verlauf aus den genannten Gründen unterschiedlich. Der relativ konstante Wert beim Schlachtabfallversuch bis zum Versuchsende ist mit dem Schimmelbefall zu erklären.

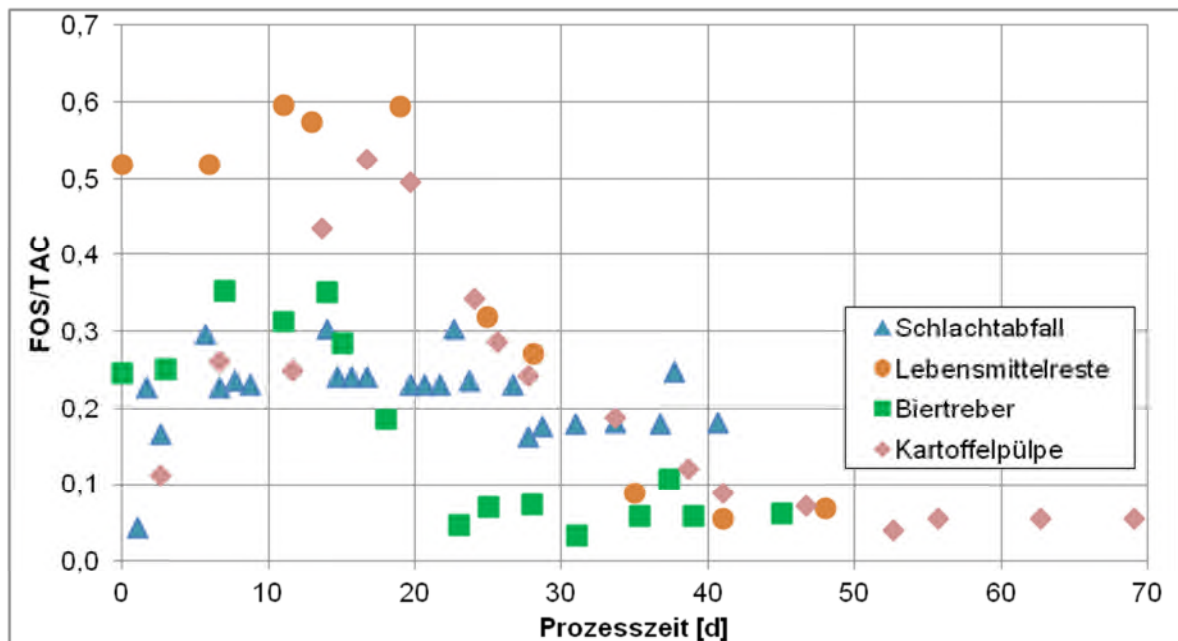


Abbildung 4-13: FOS/TAC-Werte der vier Substrat

In Tabelle 4-4 sind zusammenfassend die Kennwerte der verschiedenen Versuche dargestellt. Die Biogasmenge, -bildungsrate und -ausbeute wurden auf Methan um-

gerechnet. Eine Vergleichbarkeit ist somit gegeben. Die höchsten Methanwerte mit ca. 70 Vol.-% wurden im Schlachtabfall und Biertreber gemessen. Zu begründen ist dies mit den hohen Fett- bzw. Proteingehalten. Auch die hohen H₂S-Gehalte des Biertreibers lassen sich hiermit erklären. Die Methanausbeute liegt bis auf den Schlachtabfallversuch in einem Bereich zwischen 300 – 350 l/kg_{oTS} und die Methanbildungsraten erreichen Werte zwischen 230 bis 400 l/m³*d. Die pH-Werte der Fermenterinhalteliegen erwartungsgemäß im leicht basischen Bereich.

Tabelle 4-4: Kennwerte der verschiedenen Fermentationsversuche

Versuch	CH ₄ -Summe [l]	r(CH ₄) [l/m ³ *d]	Y(CH ₄) [l/kg _{oTS}]	CH ₄ [Vol.-%]	H ₂ S [ppm]	pH
Schlachtabfall	178	70	30,5	70,6	70	7,5
Biertreber	742	234	319,3	69,9	193	8,1
Kartoffelpülpe	10725	401	320,2	61,1	0 (Filter)	8,1
Lebensmittelreste	697	232	344,5	63,1	136	8

4.1.4.2 Abbaugrad

In Tabelle 4-5 sind die Abbaugrade der einzelnen Versuche dargestellt. Der höchste Abbaugrad mit knapp 60 % liegt bei dem Substrat Kartoffelpülpe vor. Bei den Versuchen Lebensmittelreste und Biertreber liegt der Abbaugrad bei ca. 50 %. Höhere Abbaugrade werden nur durch wesentlich längere Verweilzeiten erreicht. In der Praxis wird dies durch Nachgärer erreicht.

Auch die Schlachtabfallversuche zeigen trotz des Schimmelbefalls einen Abbaugrad von 30 %. Allerdings wird ein Teil der organischen Trockensubstanz der Schimmelpilz verstoffwechselt haben.

Tabelle 4-5: Abbaugrad oTS

Gärreste	TS [%]	oTS [%]	Abbaugrad oTS [%]
Kartoffelpülpe	2,04	0,82	58,7
Lebensmittelreste	2,43	0,9	49,6
Biertreber	1,12	0,4	45,8
Schlachtabfall	1,01	0,68	31,2

4.1.4.3 Erweiterte Gasanalysen

Die Biogase der Versuche Kartoffelpülpe, Lebensmittelreste und Biertreber wurden erweiterten Gasanalysen unterzogen. Es wurde auf Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Kohlenwasserstoffe, Fluor-, Chlor- und Schwefel-Gesamt hin analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Der Schwefelgehalt ist beim Biertreberversuch am höchsten. Erklärbar ist das mit dem hohen Proteingehalt des Biertreibers. Bis auf eine geringe Menge an Wasserstoff, die im Biogas des Lebensmittelrestversuchs nachgewiesen wurde, konnten keine weiteren Spurengase nachgewiesen werden. Die Biogase der industriellen Reststoffe sind nach diesen Ergebnissen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als unproblematisch einzustufen.

Tabelle 4-6: Erweiterte Gasanalysen der verschiedenen Biogase

	Kartoffelpülpe	Lebensmittelreste	Biertreber	Einheit
Schwefel-Gesamt	1,5	37	372	mg/m ³
Fluor-Gesamt	< 1,0	< 1,0	< 1,0	mg/m ³
Chlor-Gesamt	< 1,0	< 1,0	< 1,0	mg/m ³
Helium	< 0,001	< 0,001	< 0,001	Vol.-%
Wasserstoff	< 0,01	0,03	< 0,01	Vol.-%
Kohlenmonoxid	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Vol.-%
Ethan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Vol.-%
Propan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Vol.-%
Propen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Vol.-%
i-Butan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Vol.-%
n-Butan	< 0,01	< 0,01	< 0,01	Vol.-%
i-Pentan	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
n-Pentan	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Hexane	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Heptane	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Octane	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Benzen	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Toluen	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Ethylbenzen	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%
Xylole	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	Vol.-%

4.1.5 Zwischenfazit industrieller Reststoffe

Innerhalb des DVGW-Forschungsvorhaben „Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung“ wurden quasikontinuierliche Fermentationsversuche mit den Substraten Kartoffelpülpe, Schlachtabfall, Lebensmittelreste und Biertreber durchgeführt. Diese Substrate wurden monovergärt. Eine Besonderheit hierbei zum Vergleich mit der Fermentierung von z.B. Maissilage ist, dass es bei einigen industriellen Reststoffen zu Nährstoffmangel kommen kann. Daher wurden Nährsalze und Puffer als Hilfsstoffe zugegeben, um Hemmungen der Biogasbildung durch Nährstoffmangel entgegenzuwirken. Es wurden Methangasausbeuten von 300 – 350 l/kg_{oTS} erreicht. Die Methangasbildungsraten erreichten Werte zwischen 230 – 400 l/m³*d. Die Biogase der Lebensmittelreste und der Kartoffelpülpe beinhalteten ca. 60 Vol.-% Methan. Der Schlachtabfall und der Biertreber erzeugten Biogase mit ca. 70 Vol.-% Methan. Diese relativ hohen Methangehalte sind mit den hohen Fett- bzw. Proteingehalten dieser beiden Substrate zu begründen. Nach diesen Ergebnissen sind die verwendeten industriellen Reststoffe als Monosubstrate vergärbar.

Von besonderem Interesse in diesem Projekt sind die Gärreste bzw. deren Schadstoffgehalte und die Spurengase der Biogase. Daher wurden die Gärreste auf Schwermetalle hin analysiert. Eine Akkumulation von Schwermetallen wurde festgestellt. Vor allem Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Cadmium (Cd) und Zink (Zn) sind kritisch hinsichtlich der Grenzwerte der Bioabfallverordnung. Diese Grenzwerte werden durch die Substrate Biertreber, Schlachtabfall und Lebensmittelreste teils überschritten.

Die Biogase wurden auf die Komponenten Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Kohlenwasserstoffe, Fluor-, Chlor- und Schwefel-Gesamt untersucht. Es konnten, bis auf geringe Wasserstoffmengen beim Lebensmittelrestversuch, keine Spurengase detektiert werden. Besondere Maßnahmen der Biogasreinigung, die über das übliche Maß hinausgehen (Trocknung, Entschwefelung etc.), sind somit nicht nötig.

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

- Die Monovergärung der verwendeten industriellen Reststoffe ist unter Zuhilfenahme von Nährsalzen möglich.
- Die Gärreste zeigen teils deutliche Akkumulation an Schwermetallen mit entsprechenden Konsequenzen hinsichtlich ihrer Verwendung.
- Die Biogase zeigten keine Auffälligkeiten hinsichtlich Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Kohlenwasserstoffe, Fluor- und Chlor-Gesamt.

4.2 Untersuchungen zur Vergärung von organischen Abfällen

Im Gegensatz zu industriellen Reststoffen sind organische Abfällen nicht klar zu definieren. Daher wird realer Biomüll aus einer Vergärungsanlage genutzt und zusätzlich Co-Substrate zugegeben, um den Einfluss auf die Vergärbarkeit zu erhalten.

4.2.1 Mono-Vergärung von organischen Abfällen

Die als Substrat verwendeten Biomüllsuspensionen stammen aus einer realen Biomüllvergärungsanlage. Der aus der getrennten Sammlung angelieferte Bioabfall wird aus dem Tiefbunker mittels Schubboden und Förderband zu einer Walzenmühle transportiert. Der Bioabfall wird dort vorzerkleinert (gequetscht) und gelangt über ein weiteres Förderband mit Magnetabscheidung von Metallen auf das Bunkerband, das den Abfall für die Hydro-Pulperfüllung vorseichern kann. Das Pulperband transportiert den vorzerkleinerten Bioabfall schließlich in den Hydropulper. Dort wird der Bioabfall unter Zumischung von Prozesswasser (ca. 6 m³ Biomüll + 12 m³ Prozesswasser) suspendiert und aufgelöst. Ein Laufrad im Pulper erzeugt Scherkräfte, die die festen organischen Bestandteile zerfasert und die löslichen Bestandteile in der Suspension verteilt. Chemische Analysen der Bioabfälle nach dem Hydropulper und der Sandabscheidung mittels Hydrozyklon sind in Tabelle 4-7 zusammengestellt. Um die Start-up-Periode der Reaktoren zu verkürzen, wird der Ablauf aus dem Methanreaktor einer realen Biogasanlage als Inokulum verwendet. Die Mono-Vergärung von Biomüllsuspension oder von anderen organischen Abfällen wurde jeweils im Batch-Betrieb und in kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt.

Tabelle 4-7: Charakteristik von kommunalen Bioabfallsuspensionen

Analyseparameter	Bioabfall
TS	46 -59 g·l ⁻¹
o-TS	33 -45 g·l ⁻¹
Organischer Anteil in Prozent	72 -76%
CSB gesamt	80 -105 g·l ⁻¹
Elektrische Leitfähigkeit	12 ms·cm ⁻¹
pH	4,5
TKN (Total Kjeldahl Nitrogen)	2,3 g·l ⁻¹
NH ₄ ⁺ -Stickstoff	0,48 g·l ⁻¹
CSB:N	35 -46
Essigsäure	3,29 g·l ⁻¹
Propionsäure	3,64 g·l ⁻¹
Buttersäure	3,16 g·l ⁻¹

4.2.1.1 Batch-Versuch zur Mono-Vergärung von organischen Abfällen

30 ml Bioabfall-Suspension wurde mit 800 ml Inokulum in einem 1 L Reaktor bei 37°C inkubiert. Die Methankonzentration und das Volumen des entstehenden Biogases wurden mit Infrarot Sensoren und Milligas-Countern gemessen. Abbildung 4-14 zeigt den Aufbau des Reaktors für den Batch-Versuch.

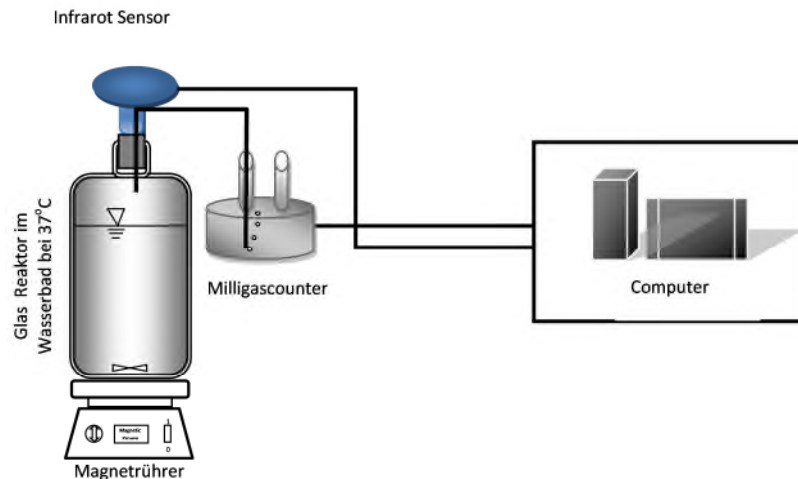


Abbildung 4-14: Schematische Darstellung des Aufbaus für Batch-Versuche

Das Volumen des entstehenden Biogases wurden aus den Primärdaten berechnet und für die Aufzeichnung der Gasbildungskurve gespeichert. Die Abbildung 4-15 zeigt eine typische Biogasbildungskurve aus der Monovergärung von Biomüll. Die Parameter für die Monovergärung der Bioabfälle sind in Tabelle 4-8 zusammengestellt.

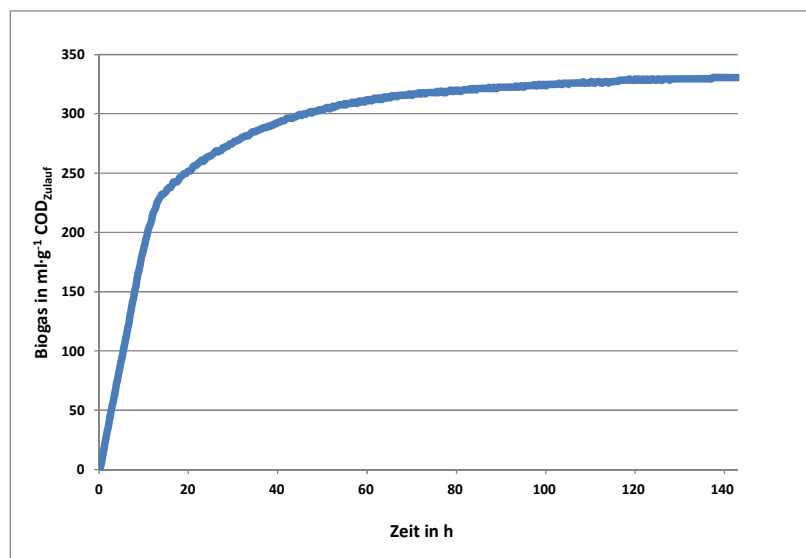


Abbildung 4-15: Biogasbildungspotential der Bioabfallsuspension

Über die Gasbildungskurve wurde die maximale Biogasproduktion, maximale Gasbildungsrate und Bioabbaubarkeit der Substrate berechnet. Die Werte sind in Tabelle 4-8 zusammengestellt.

Tabelle 4-8: Monovergärung der kommunalen Bioabfallsuspension im Batch-Ansatz

Analyseparameter	Bioabfälle
Maximale Biogasproduktion	330 ml·g ⁻¹ CSB _{Zulauf}
Methankonzentration	70%
Maximale Gasbildungsrate	18 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹
Bioabbaubarkeit	44%

4.2.1.2 Kontinuierliche Mono-Vergärung von organischen Abfällen

Die Monovergärung der Bioabfälle wurde in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor mit 10 Tagen hydraulischer Haltezeit (HRT) durchgeführt. Der Reaktor bestand aus einer thermostatisierten Glassäule mit einem Arbeitsvolumen von 10 L (Abbildung 4-16). Um die Bioabfälle und während Co-Vergärungsversuchen die Co-Substrate im Reaktor in Suspension zu halten wurde Reaktorinhalt aus dem oberen Teil des Reaktors durch eine Pumpe abgezogen und vom Boden her wieder in den Reaktor zu

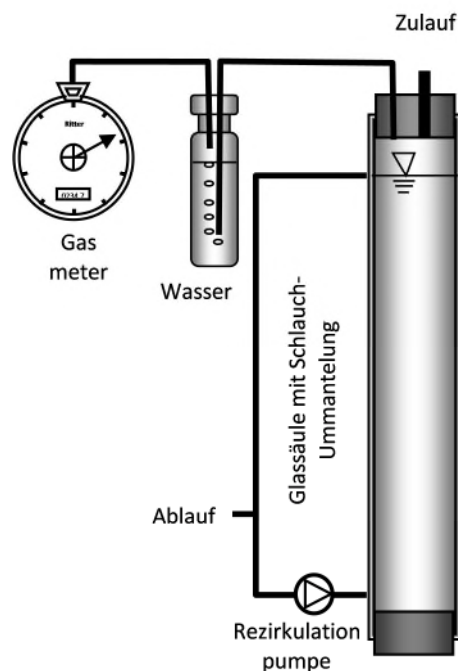


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung eines anaeroben Biogas-Reaktors zur Vergärung von Bioabfall

Die Biogas-Produktion wurde kontinuierlich mit einem Gasmeter gemessen. Die HRT wurde auf 10 Tage eingestellt. CSB, pH und VFA vom Ablauf sowie die Gasproduktion und Zusammensetzung des Biogases wurden täglich analysiert. TS, o-TS und

NH_4^+ vom Ablauf wurde wöchentlich gemessen. In Abbildung 4-17 sind die tägliche Gasproduktion, die Methankonzentration des Biogases, OLR und CSB-Werte des Ablaufs aufgezeichnet.

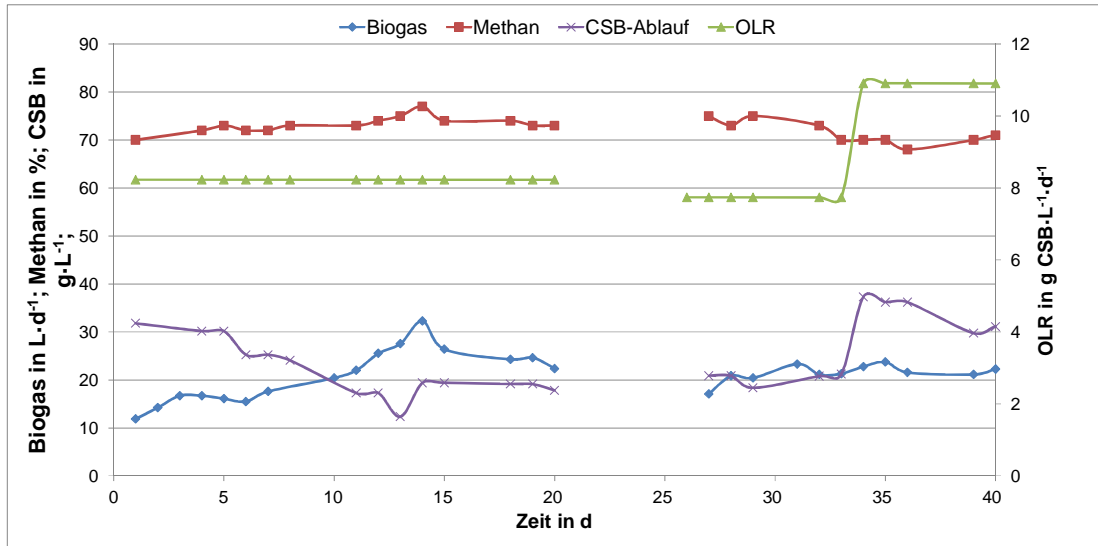


Abbildung 4-17: Betrieb eines Laborreaktors für Monovergärung von kommunalen Bioabfallsuspensionen

Mit den CSB- und den oTS-Werten von Zu- und Ablauf wurde die tägliche CSB- und oTS-Elimination berechnet. Um die Monovergärung und Co-Vergärung besser und eindeutig vergleichen zu können, wurde die Gasbildungsrate auf den zugeführten CSB bezogen.

In Tabelle 4-9 sind die Parameter für die kontinuierlichen Versuche mit Biomüllsuspension - durchschnittliche CSB- bzw. oTS-Elimination, tägliche Biogasproduktion, Methankonzentration sowie die Biogasbildungsrate - zusammengestellt.

Tabelle 4-9: Zusammenfassung der Monovergärung der Bioabfälle in kontinuierlichen Versuchen

Analyseparameter	Bioabfälle
Reaktorvolumen	10 L
HRT (hydraulic retention time)	10 d
OLR (organic loading rate)	8 – 10,5 g CSB·l ⁻¹ ·d ⁻¹
Durchschnittliche CSB Elimination	72%
Durchschnittliche o-TS Elimination	60%
Durchschnittliche Biogasproduktion	22 l·d ⁻¹
Durchschnittliche Methankonzentration	72%
max. Biogasbildungsrate	0,24 l·g ⁻¹ CSB·d ⁻¹

4.2.2 Co-Vergärung der organischen Abfälle mit verschiedenen Substraten

Für Untersuchungen zur Co-Vergärung wurden Belebtschlamm, Primärschlamm, Brot-Maische, Joghurt, Speisereste und Rasenschnitt als Co-Substrate verwendet. Der Belebtschlamm und der Primärschlamm kamen aus einer realen Kläranlage. Primärschlamm und Belebtschlamm wurden jeweils aus den Vor- bzw. Nachklärbecken entnommen. Das Abwasser durchläuft in der mechanischen Reinigungsstufe eine Rechenanlage, den Sand- und Fettfang und kommt dann in die Vorklärung. In der als einstraßiges Rechteckbecken ausgeführten Vorklärung werden durch einen Absetzvorgang die flockigen und körnigen Bestandteile des Abwassers eliminiert. Der sich am Boden ansammelnde Schlamm wird mit Hilfe eines Räumers dem stirnseitigen Sammeltrichter zugeführt. Der in der Vorklärung anfallende Primärschlamm wird entnommen und in das Labor überführt.

In den Belebungsbecken findet neben der Kohlenstoffelimination eine Stickstoffelimination statt. Die biologische Reinigungsstufe ist einstraßig aufgebaut, bestehend aus einem Rundbecken und zwei rechteckigen Becken sowie einem Schacht zur Messung der Rezirkulationswassermenge. Die Rechteckbecken sind durch jeweils zwei überströmbare Trennwände unterteilt. Im ersten Becken läuft unter anoxischen Bedingungen die Denitrifikation, also die Umwandlung von Nitrat in elementaren Stickstoff ab. In den beiden anderen Becken finden unter Belüftung die Kohlenstoffelimination und die Nitrifikation statt, also der Abbau von organischen Kohlenstoffverbindungen und die Umwandlung von Ammonium in Nitrat. Aus den Nitrifikationsbecken wird über eine interne Rezirkulation (50 L/s) Nitrat in die vorgeschaltete Denitrifikation zurückgeführt. Der im Projekt verwendete Belebtschlamm wird aus dem zweiten Becken genommen.

Die Speisereste kommen aus verschiedenen privaten oder kommunalen Unternehmen, die die Speisereste aus Restaurants, Krankenhäusern, Mensen und Supermärkten sammeln. Die Speisereste werden gemahlen, homogenisiert und müssen gemäß den gesetzlichen Anforderungen autoklaviert werden. Eine homogene und desinfizierte Speisereste-Suspension wurde in diesem Versuch verwendet.

Das alte Brot aus einer Bäckerei wurde zerkleinert und mit Wasser versetzt. Mit Hilfe eines Standmixers wurde eine homogene Brot-Maische produziert.

Joghurt aus Magermilch mit 0,1% Fett wurde als ein weiteres Co-Substrat verwendet.

Gemähter Rasenschnitt und im Labor mit einem Standmixer zerkleinert. Durch Zugabe von Wasser wurde eine Suspension erzeugt. Die chemische Analyse aller Co-Substrate ist in Tabelle 4-10 zusammengestellt.

Tabelle 4-10: Charakteristik der Co-Substraten

Analyseparameter	Belebtschlamm	Primärschlamm	Brotmaische	Joghurt	Speisereste	Rasenschnitt
TS	18 -48 g·l ⁻¹	35-43 g·l ⁻¹	51 g·l ⁻¹	38 g·l ⁻¹	98 g·l ⁻¹	29 -43 g·l ⁻¹
o-TS	12 -32 g·l ⁻¹	23 -26 g·l ⁻¹	49 g·l ⁻¹	36 g·l ⁻¹	90 g·l ⁻¹	27 -38 g·l ⁻¹
Org. Anteil	67 %	66 %	96 %	95 %	92 %	90 %
CSB-gesamt	21 -46 g·l ⁻¹	39 -48 g·l ⁻¹	78 g·l ⁻¹	86 g·l ⁻¹	229 g·l ⁻¹	39 -41 g·l ⁻¹
Elektrische Leitfähigkeit	4,0 ms·cm ⁻¹	2,2 ms·cm ⁻¹	4,45 ms·cm ⁻¹	6,25 ms·cm ⁻¹	8,5 ms·cm ⁻¹	3,6 ms·cm ⁻¹
pH	6,4	5,4	6,3	4,5	4,5	6,9
TKN	1,9 g·l ⁻¹	1,5 g·l ⁻¹	2,45 g·l ⁻¹	4,6 g·l ⁻¹	1,3 g·l ⁻¹	0,97 g·l ⁻¹
NH ₄ ⁺ -Stickstoff	0,14 g·l ⁻¹	0,18 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	0,38 g·l ⁻¹	0,12 g·l ⁻¹	0,095 g·l ⁻¹
CSB:N	11 -24	26 -32	32	19	58	41
Essigsäure	2,2 g·l ⁻¹	5,76 g·l ⁻¹	0,1 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	5,8 g·l ⁻¹	0,6 g·l ⁻¹
Propionsäure	0,74 g·l ⁻¹	0,77 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	1,1 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹
Buttersäure	0,44 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹	0 g·l ⁻¹

4.2.2.1 Batch-Versuch zur Co-Vergärung von Bioabfällen mit verschiedenen Co-Substraten:

Der Batch Versuch zur Co-Vergärung wurde mit dem gleichen Gerät wie die Monovergärung durchgeführt. 1 – 1.5 g CSB aus frischer Biomüllsuspension (30 ml) und 1 – 1.5 g CSB aus dem entsprechenden Co-Substrat (30 ml) wurden mit 800 ml aktivem aber ausgegorenem Inokulum versetzt, so dass ein CSB Verhältnis zwischen Bioabfall und Co-Substrate von 1:1 vorlag. Wie bei der Monovergärung wurden Methankonzentration und Gasvolumen durch Infrarot-Sensoren und Milligas-Counter gemessen. Die Abbildung 4-18 zeigt die Biogasbildung während der Co-Vergärung von Bioabfällen mit den verschiedenen oben genannten Co-Substraten.

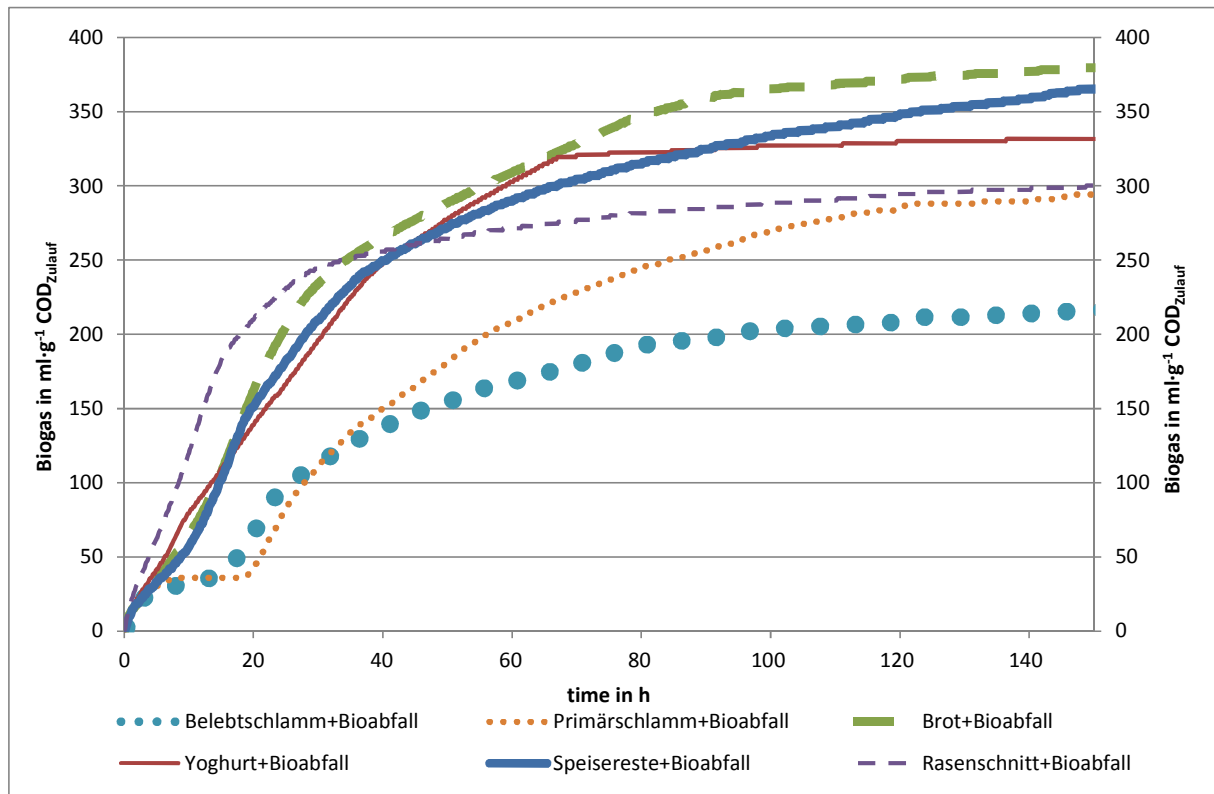


Abbildung 4-18: Biogasbildungspotential von 1:1 Gemischen aus Biomüllsuspension mit anderen organischen Abfällen für die Co-Vergärung

Über die Gasbildungskurve wurde die maximale Biogas Produktion, maximale Gasbildungsrate und die Bioabbaubarkeit der Substrate bei der Co-Vergärung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-11 zusammengestellt.

Tabelle 4-11: Vergärung von kommunalen Bioabfällen mit verschiedenen Co-Substraten im Batch-Ansatz

Analyseparameter	Bioabfall + Belebtschlamm	Bioabfall+ Primärschlamm	Bioabfall + Brot Maische	Bioabfall + Joghurt	Bioabfall + Speisereste	Bioabfall + Rasenschnitt
Maximale Biogasproduktion	217 ml·g ⁻¹ CSB	295 ml·g ⁻¹ CSB	380 ml·g ⁻¹ CSB	332 ml·g ⁻¹ CSB	365 ml·g ⁻¹ CSB	300 ml·g ⁻¹ CSB
Methankonzentration	54%	55%	68%	68%	68%	65%
Maximale Gasbildungsrate	6,4 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹	6,69 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹	10,9 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹	9,06 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹	11,8 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹	11,2 ml·g ⁻¹ ·h ⁻¹
Bioabbaubarkeit	30%	40%	51%	45%	49%	40%

4.2.2.2 Kontinuierliche Versuche zur Co-Vergärung von kommunalen Biomüllsuspensionen mit Zusatz von anderen organischen Abfallsuspensionen (jeweils mit einem CSB-Anteil von 50 %)

Der Aufbau der Reaktoren ist der gleiche wie bei der Monovergärung. Das Volumen des einen Reaktors betrug 10 L, das des anderen Reaktors 8 L. Im Zulauf wird die konzentrierte Bioabfallsuspension mit verschiedenen Co-Substraten vermischt, so dass ein CSB-Verhältnis zwischen den zwei Substraten von 1:1 vorlag. In allen Versuchen wurde die HRT auf 10 Tage eingestellt. Die Vergärung von Bioabfällen mit verschiedenen Co-Substraten wurde jeweils ca. 20 Tage verfolgt. Biogasproduktion, Methankonzentration des produzierten Biogases, Fettsäuren, pH und CSB Wert vom Ablauf wurden täglich gemessen. TS, o-TS und NH_4^+ von Ablauf wurden wöchentlich gemessen. In Tabelle 6 sind die Parameter für die kontinuierliche Vergärung der verschiedenen Co-Substrate zusammen mit Biomüll - durchschnittliche CSB- bzw. oTS-Elimination, tägliche Biogasproduktion und Methankonzentration, sowie die Biogasbildungsrate – jeweils für den steady-state-Betrieb zusammengestellt.

Tabelle 4-12: Zusammenfassung der Co-Vergärung verschiedener Co-Substraten mit Bioabfällen in kontinuierlichen Reaktoransätzen

Analyseparameter	Bioabfall+ Belebtschlamm	Bioabfall+ Primärschlamm	Bioabfall+ Brot-Maische	Bioabfall+ Joghurt	Bioabfall+ Speisereste	Bioabfall+ Rasenschnitte
Reaktorvolumen in L	10	8	10	8	8	8
HRT in d	10	10	10	10	10	10
OLR in $\text{g CSB} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	5,2 – 6,2	6 – 7,6	7,6 -7,9	10 – 10,5	6,9 – 7,5	4,2
CSB Elimination in %	60	61	69	60	67	63
o-TS Elimination in %	30	51	66	54	58	55
Biogas Produktion in $\text{l} \cdot \text{d}^{-1}$	10,9	15,2	29,6	25,7	22,3	7,6
Methankonzentration in %	69	70	60	62	68	60
Biogasbildungsrate in $\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \text{CSB} \cdot \text{d}^{-1}$	0,19	0,26	0,35	0,30	0,32	0,23

Biogasproben der verschiedenen Ansätze wurden für die Analyse von Spurengasen an das DVGW im EBI weitergegeben. Die Zusammensetzung des Biogases sowie die Schwefel-, Chlor- und Fluorkonzentrationen im Biogas sind in Tabelle 4-13 zusammengestellt. Die Werte für die Zusammensetzung des Biogases wurden auf 100% normiert und als luftfrei berechnet.

Tabelle 4-13: Gasanalysen

Analyseparameter	Bioabfall + Belebtschlamm	Bioabfall + Primärschlamm	Bioabfall + Brot-Maische	Bioabfall + Joghurt	Bioabfall + Speisereste	Bioabfall + Rasenschnitte
CH ₄ (%)	75,73	70,91	59,92	56,82	64,19	54,95
CO ₂ (%)	26,40	29,72	39,72	36,62	35,39	42,58
Gesamtschwefel (mg·m ⁻³)	11,22	6,68	496,9	140,4	497,2	32,9
Gesamtchlor (mg·m ⁻³)	1,89	0,80	0	0	0	0
Gesamtfluor (mg·m ⁻³)	0	0,47	0	0	0	0

4.2.2.3 Fazit Vergärung organischer Abfälle

Die Vergärung von organischen Abfällen ist erwartungsgemäß möglich. Allerdings hat die Zumischung von Co-Substraten einen doch erheblichen Einfluss auf die Biogasbildungsrate, die Methankonzentration und die Biogasproduktion. Insbesondere schon teilweise abgebaute Biomasse wie Belebtschlamm aus kommunalen Kläranlagen oder stickstoffreiche Biomasse wie Grasschnitt können die Biogasproduktionen spezifische Methanerzeugung für Bioabfall von 1,6 L_{CH₄}/(L_{Suspension} d) um bis zu 75 % verringert werden. Andererseits können Co-Substrate wie Speisereste die spezifische Methanerzeugung auf ca. 130 % anheben. Die CSB-Elimination liegt zwischen 60 und 72 % für alle Substrate ähnlich. Zu erkennen ist ebenfalls, dass verschiedene Co-Substrate aus dem Lebensmittelsektor die Biogasbildungsrate um über 50 % auf über 0,3 (L×g⁻¹CSB×d⁻¹) anheben können. Auffällig ist, dass der Methananteil bei reinem Bioabfall mit 72 Vol.-% teilweise höher liegt als der bei Bioabfall mit Co-Substraten (54 – 70 Vol.-%). Die Biogasproduktion liegt dabei in einem Bereich von 200 bis 380 ml/g CSB_{zugeführt}. Halogene wurden nur im Biogas von Co-Vergärungen von Primärschlamm und Belebtschlamm zusammen mit Biomüll gefunden.

4.2.3 Fazit Vergärung biogene Reststoffe und Abfälle

Sowohl biogene Reststoffe als auch biogene Abfälle können vergoren werden. Grundsätzlich sind auch Monochargen vergärbar. Zu beachten ist jedoch, dass dann eventuell Nährstoffe zugegeben werden müssen. Die Abbaugrade sind abhängig von den Substraten liegen aber im Bereich zwischen 30 und 70 % wobei der Großteil der untersuchten Substrate in einem Bereich zwischen 50 und 70 % liegen. Ebenfalls liegen die Biogasproduktionsraten und die Methangehalte auf einem ähnlichen Niveau.

4.3 Untersuchungen zur Gasbeschaffenheit

Von zwei Abfallvergärungsanlagen (AVA) und zwei Reststoffanlagen mit industriellen und gewerblichen Reststoffen wurden die Rohbiogase untersucht.

Da das Substrat insbesondere bei Bioabfällen nicht exakt definiert ist, wird ein besonderes Augenmerk auf die im Gas enthaltenen Minorkomponenten gelegt. Ferner war zu prüfen, ob Biogas aus Bioabfall einem Deponiegas ähnelt. Deponiegasen können Fluorchlorkohlenwasserstoffe und siliziumorganische Verbindungen enthalten, sodass diese Gase laut DVGW Arbeitsblatt G 262 nicht in das Erdgasnetz eingespeist werden dürfen [50]. Bei Ähnlichkeiten könnte auch Biogas von dieser Verordnung betroffen sein.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden vier Biogasanlagen jeweils mindestens zweimal stichprobenartig beprobt. Innerhalb der Prozesskette wurden die Gasproben direkt nach dem Fermenter und nach einer etwaigen Grobentschwefelung entnommen.

Eine Anlage verwendete Lebensmittelreste und zwei Anlagen biogene Reststoffe und Gülle als Substrat.

Zusätzlich zu den in diesem Projekt ermittelten Daten, werden für die Identifikation von Schwankungsbreiten der Zusammensetzungen der Rohbiogase, Daten aus früheren Messkampagnen hinzugezogen. Diese sind von zwei Biogasanlagen, die mit nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) und Gülle als Substrat arbeiten.

4.3.1 Messaufbau und Messprogramm

Die Beprobungen der Anlagen wurden als Stichprobenmessungen und mehrtägige kontinuierliche Messungen ausgeführt. Analysiert wurden das Rohbiogas und das aufbereitete Gas.

Folgenden Komponenten wurden analysiert:

- gasförmige Hauptbestandteile (CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2 , O_2)
- korrosive Bestandteile: Schwefelwasserstoff (H_2S), Ammoniak (NH_3)
- Chlor- und Fluorverbindungen (Summenwert)
- Silizium (Summenwert, berechnet aus Einzelwerten)
- Kohlenwasserstoffe bis C_6 und aromatische Verbindungen (BTEX)
- organische Säuren (z. B. Essigsäure) und Alkohole und weitere Kohlenwasserstoffe
- Gasfeuchte

Die kontinuierlichen Messungen wurden mit Sensormesssystemen ausgeführt, die Stichprobenmessungen als Vor-Ort-Probenahmen mit anschließender Laboranalytik.

4.3.1.1 Kontinuierliche Messungen

Für die kontinuierliche Messung wurde ein Messsystem der Firma ABB Automation GmbH eingesetzt. Bei der quasi-kontinuierlichen Messung erfolgte je nach Messgerät alle 10 s eine Probenahme für die Komponenten Methan und Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff. Stickstoff wurde rechnerisch ermittelt.

Tabelle 4-14: Eingesetzte Messtechnik für kontinuierliche Messungen

Komponente	Messgerät	Messbereich	Auflösung	Fehler	Sensor
CH ₄	INCA Bio 04	0 – 100 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
CO ₂	INCA Bio 04	0 – 100 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
O ₂	INCA Bio 04	0 – 21 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±3% v. MBEW	EC
H ₂ S	INCA Bio 04	0 - 5000 ppm	1 ppm	±3% v. MBEW*	EC
H ₂	INCA Bio 04	0 - 5000 ppm	1 ppm	±3% v. MBEW*	EC
CH ₄	SR 2 Bio	0 – 100 Vol.-%	1 Vol.-%*	±3% v. MBEW	WLD
CO ₂	SR 2 Bio	0 – 100 Vol.-%	1 Vol.-%*	±3% v. MBEW	WLD
O ₂	SR 2 Bio	0 – 25 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±3% bei 20,9 Vol.-%	EC
H ₂ S	SR 2 Bio	4 - 2000 ppm	2 ppm*	±10% bei 40 ppm	EC
NH ₃	SR 2 Bio	2 - 5100 ppm	1 ppm	±6% bei 50 ppm	EC
CH ₄	Uras	0 – 100 Vol.-%	0,4 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
CO ₂	Uras	0 – 100 Vol.-%	0,4 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
O ₂	Magnos	0 – 100 Vol.-%	50 ppm	±2% v. MBEW	paramagnetisch
H ₂ S	Limas	0 – 3000 ppm	2,5 ppm	±1% v. MBEW	UV
H ₂	Caldos	0 – 10 Vol.-%	100 ppm	±2% v. MBEW	WLD

v. MBEW = vom Messbereichsendwert
WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor
EC = Elektrochemischer Sensor

4.3.1.2 Stichprobenmessungen

Die folgenden Komponenten wurden vor Ort beprobt und im Labor bestimmt:

- Gasförmige Hauptbestandteile (CH₄, H₂, CO₂, N₂, O₂)
- Korrosive Bestandteile: Schwefelwasserstoff (H₂S), Ammoniak (NH₃), Mercaptane, COS
- Gesamtschwefel
- Chlor-, Fluor, Brom- und Jodverbindungen, gesamt
- Silizium, gesamt
- Kohlenwasserstoffe bis C₆ und aromatische Verbindungen (BTEX)
- organische Säuren (z. B. Essigsäure) und Alkohole

Die Stichprobenmessungen erfolgten mit den in Tabelle 4-15 und Tabelle 4-16 beschriebenen Messmethoden. Zur Probenahme der verschiedenen Spurenkomponenten wurden an den jeweiligen Messstellen entweder Gaszylinder gefüllt oder das Messgas in einer flüssigen Lösung oder in einem Adsorptions-Röhrchen angereichert und anschließend im Labor analysiert. Soweit möglich wurden standardisierte Verfahren verwendet. Für zahlreiche Spurenstoffe wie Siloxane oder höhere Kohlenwasserstoffe existieren keine standardisierten Probenahme- und Analyseverfahren.

Tabelle 4-15: Eingesetzte Verfahren für die Stichprobenmessungen (Teil 1)

Stoffgruppe Laborbestimmung	Bestimmungsgrenze (inkl. Probenahme)	Untersuchungsverfahren
Permanentgase, Kwst bis C ₆	0,05 Vol.-% (PG) 0,05 Vol.-% (Kwst)	GC-FID/WLD ohne Anreicherung DIN 51 872-4, DIN EN ISO 6974-3
H ₂	10 ppm	GC-WLD
H ₂ S, COS, Merkaptane	< 0,2 mg/m ³	Absorption in 35 % KOH, potentiometrische Titration mit Ag ⁺ , DIN 51855-6
H ₂ S, COS, Merkaptane	< 0,2 mg/m ³	GC-PFPD, DIN51855-8
Gesamt-S	1 mg/m ³ (S)	UV-Fluoreszenz DIN EN ISO 20846
Gesamt-S, Cl, F, J, Br	7 mg/m ³ (S) 14 mg/m ³ (Cl) 4 mg/m ³ (F) 14 mg/m ³ (Br) 14 mg/m ³ (J)	Gasprobenahmebeutel, Wickbold: DIN EN 24 260 IC: DIN EN ISO 10304-1
Alkohole (bis C ₄), qualitativ	qualitativ	GC-MS ohne Anreicherung in Anlehnung an DIN 51405
Org. Säuren (bis C ₄)	< 30 mg/m ³	dest. H ₂ O - Adsorptionslösung IC-UV, GC-FID
Sonstige Kohlenwasserstoffe	< 0,1 mg/m ³	KW-Index (berechnet als Hexan), GC-MS (EBI- Hausmethode)
Ammoniak	< 0,02 mg/m ³	0,01 m H ₂ SO ₄ -Adsorptionslösung, Photometrischer Küvettest nach DIN 38406 E5-1
Ammoniak	< 0,02 mg/m ³	0,01 m H ₂ SO ₄ -Adsorptionslösung, Titration nach DIN 38406-E5-2
Organische Siliziumverbindungen	< 0,1 mg/m ³	Absorptionsprobenahme (EBI-Hausmethode), GC- MS (EBI-Hausmethode)
Organische Siliziumverbindungen	< 0,1 mg/m ³	Adsorptionsmethode (Fraunhofer Hausmethode), GC-MS (Fraunhofer Hausmethode) basierend auf DIN EN ISO 16017-1
Organische Siliziumverbindungen	< 0,2 mg/m ³	Probenahme mit Stahl Druckflasche (OGE Hausmethode), ICP-OES (OGE Hausmethode)
Gesamt-Si	< 0,1 mg/m ³	Absorptionsprobenahme (EBI-Hausmethode), GC- MS (EBI-Hausmethode)

Tabelle 4-16: Eingesetzte Verfahren für die Stichprobenmessungen(Teil 2)

Stoffgruppe Vor-Ort-Bestimmung	Bestimmungsgrenze (inkl. Probenahme)	Untersuchungsverfahren
CH ₄ , CO ₂	0,1 Vol.-%	NDIR
O ₂	0,1 Vol.-%	paramagnetische Sauerstoffmessung
H ₂ S	1 mg/m ³	UV- Absorption
Relative Feuchte	± 2,5 %rF ± 0,5 °C	Kapazitive Feuchtemessung Temperatur
Taupunkt	± 1 °C	Metalloxid Feuchtesensor

4.3.1.3 Beprobte Anlagen

Im DVGW-Forschungsvorhaben G 1/08/10 „Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung“ wurden nur die Rohbiogasströme der Biogasanlagen untersucht. Insgesamt wurden 24 Stichproben und 6 Langzeitmessungen zwischen 5 und 8 Tagen durchgeführt (s. Tabelle 4-17).

Bei der Ergebnisdarstellung wurden auch die Daten der DVGW-Forschungsvorhaben G1/07/07 „Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“ [50], G1/03/10 „Monitoring Biogas II“ [51] und weitere vom DVGW-EBI durchgeführte Messungen hinzugefügt.

Tabelle 4-17: Messungen Biogasanlagen „Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung“

Aufbereitung	Substrat	Anzahl Stichproben	Anzahl kontinuierliche Messung (Dauer in d)
-	Reststoffe	4	1 (6)
-	Reststoffe	4	1 (6)
-	Bioabfall	8	2 (8, 7)
-	Bioabfall	8	2 (6, 5)

Tabelle 4-18: Messungen Biogasanlagen und andere DVGW-Messprogramme

Aufbereitung	Substrat	Anzahl Stichproben	Anzahl kontinuierliche Messung (Dauer in d)
DWA	NawaRo	9	4 (9, 9, 6, 6)
DWW	NawaRo	8	4 (15, 7, 8, 10)
DEA	NawaRo	6	3 (10, 8, 13)
-	NawaRo	6	2 (22, 11)
Genoserb	NawaRo	4	2 (8, 10)
-	Gülle	6	2 (22, 11)
DEA	NawaRo	2	1 (13)
DEA	NawaRo	4	2 (10, 8)
DEA	NawaRo/Gülle	4	1 (34)
Membran	Reststoffe	4	2 (13, 8)
Chem. Wäsche	Reststoffe	7	4 (1, 1, 1, 1)
Chem. Wäsche	Reststoffe	1	-
DWW	NawaRo/Gülle	4	1 (22)
DEA	NawaRo/Gülle	4	1 (34)
-	NawaRo/Gülle	5	2 (15, 15)
DWA	Reststoffe	6	1 (7)
Chemische Wäsche	Reststoffe	8	4 (1, 1, 1, 1)
Membran	Reststoffe	4	2 (13, 8)
-	Reststoffe	5	1 (14)
-	Kläranlage	6	1 (30)

4.3.1.4 Grundlagen zur Auswertung

Die aus den Stichproben- und Dauermessungen erhaltene Datenmenge (im weiteren Stichprobenmenge genannt) wurde in diesem Bericht nach statistischen Methoden aufbereitet und im Wesentlichen in Diagrammen dargestellt. Um die Auswertung der Stichprobenmenge anschaulich zu gestalten, wurden folgende Größen verwendet:

- Mittelwert
- Standardabweichung
- Median
- gestutztes Mittel
- Quintil
- Minimumwert (Min)
- Maximumwert (Max)

Durch die Angabe dieser Werte können nun der maximale Schwankungsbereich inklusive der Extremwerte, der extremwertebereinigte Bereich und ein mittlerer An-

haltswert sowie die Streuung abgelesen werden. Zur Darstellung in Diagrammen wurden der Median, die Quintile und die Minimum- bzw. Maximumwerte aller Stichprobenmengen der beprobten Biogasanlagen auf die Substrate aufgeschlüsselt zusammengefasst und aufgetragen.

Mittelwert

Das arithmetische Mittel gibt den Durchschnitt einer Stichprobenmenge wieder und berechnet sich wie folgt

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Der Mittelwert erfasst alle Werte der Stichprobe inklusive der Extremwerte/Ausreißer und dient als Basis für die Medianwertberechnung.

Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung. In diesem Bericht erfasst die Standardabweichung alle Werte der Stichprobenmenge und gibt die Streuung des arithmetischen Mittelwerts wieder. Sie berechnet sich wie folgt:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Median

Der Median gibt den Wert wieder, der die Stichprobenmenge halbiert. Dieser Median wird durch Ausreißer geringer beeinflusst als das arithmetische Mittel. Der Median berechnet sich wie folgt und bezieht sich auf die Mittelwerte der einzelnen Stichproben und Dauermessungen inklusive der Extremwerte/Ausreißer:

$$\bar{x} = x_{\frac{n+1}{2}} \quad \text{für eine ungerade Anzahl von Stichproben}$$

$$\bar{x} = x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1} \quad \text{für eine gerade Anzahl von Stichproben}$$

Gestutztes Mittel

Das gestutzte Mittel ist der Mittelwert einer um einen prozentualen Anteil der höchsten bzw. niedrigsten Stichproben reduzierten Stichprobenmenge. In diesem Bericht werden die höchsten und die niedrigsten 20 % der Stichprobenmenge von der Gesamtmenge entfernt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass das gestutzte Mittel den Bereich widerspiegelt, in dem die Biogaszusammensetzungen sich zumeist bewegen und die Schwankungen aufgrund von Extremwerten nicht berücksichtigt

werden. Da das gestutzte Mittel nur geringfügig vom Mittelwert abweicht, wird das gestutzte Mittel im Bericht nicht weiter untersucht.

Quartil

Durch die Quartil wird die Stichprobenmenge, die im Vorfeld der Größe nach steigend angeordnet wird, in fünf gleiche Teile aufgeteilt. In diesem Bericht werden die Quartilen 2, 3 und 4 in den Diagrammen als Bereich angegeben.

Minimum- und Maximumwerte

Die Minimum- und Maximumwerte geben den höchsten und den niedrigsten Wert der Stichprobenmenge wider. Sie sind ein Maß für die maximale Schwankungsbreite.

Datenaufbereitung

Die aufgenommenen Daten eines Substrats werden in einem ersten Schritt entsprechend Tabelle 4-19 aufbereitet. Aus den Datensätzen (Stichprobe 1 bis 5) werden die Daten für das Diagramm berechnet und für alle Substrate entsprechend Tabelle 4-20 zusammengefasst und als Diagramm entsprechend Abbildung 4-19 dargestellt.

Tabelle 4-19: Beispieltabelle aller Stichproben für ein Substrat und eine Komponente i

	Mittelwert	Standard- abweichung.	gestutztes Mittel = 80 % der Messwerte	Median	Median berechnet
Stichprobe 1	53,4	0,5	53,3	53,3	
Stichprobe 2	52,9	0,1	52,9	52,9	
Stichprobe 3	52,2	0,1	52,2	52,2	
Stichprobe 4	53,8	0,8	53,9	53,8	
Stichprobe 5	52,7	0,2	52,7	52,6	
Diagramm					52,9
	QUINTIL (80%)	Minimum	Maximum	QUINTIL (20%)	Anmerkung
Stichprobe 1		52,1	63,0		
Stichprobe 2		51,7	53,5		
Stichprobe 3		51,8	53,1		
Stichprobe 4		45,2	56,2		
Stichprobe 5		52,1	53,7		
Diagramm	53,4	51,7	56,2	52,7	

Tabelle 4-20: Beispieldatentabelle für Abbildung 4-19

	Median	QUINTIL (80%)	Minimum	Maximum	QUINTIL (20%)
Substrat 1	52,9	53,7	45,2	63,0	51,9
Substrat 2	54,6	56,5	50,0	58,0	53,6
Substrat 3	51,8	53,7	47,8	54,1	50,4
Substrat 4	63,5	64,6	58,0	67,4	62,2

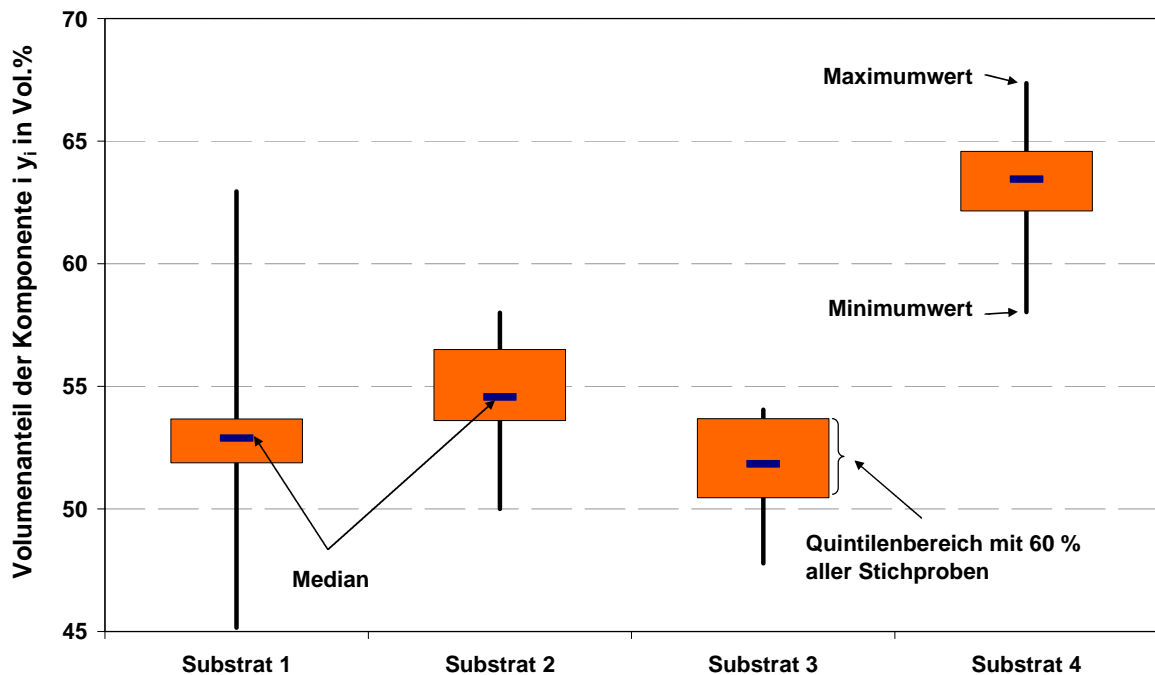


Abbildung 4-19: Beispiel der grafischen Auswertung mit statistischen Methoden

Substrat 1 weist weit auseinander liegenden Minimum- und Maximumwerte auf und der Quintilenbereich ist klein. Diese Konstellation weist darauf hin, dass die Biogasanlagen bei Substrat 1 ein Biogas mit geringen Konzentrationsschwankungen und einer größeren Anzahl an Ausreißern erzeugt. Solche Schwankungen können z. B. aufgrund von Rühraktivitäten und Fütterungen entstehen. Substrat 3 dagegen weist einen größeren Quintilenbereich bei gleichzeitig eng beieinander liegenden Minimum- und Maximumwerten auf. Diese Konstellation lässt eine stabile Biogasanlage vermuten, die weder Ausreißer noch auffallend große Schwankungen aufweist.

Der Median zeigt innerhalb des Quintilenbereich, ob Schwankungen eher in Richtung höhere oder niedrigere Konzentrationen/Gehalte weisen.

4.3.2 Stichprobenanalysen

4.3.2.1 Methan

In Tabelle 4-21 ist die Anzahl der durchgeführten Stichprobenmessungen aufgeführt. Die Methangehalte der untersuchten Biogase sind in Abbildung 4-20 gezeigt.

Tabelle 4-21: Anzahl der Stichproben für CH₄

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	26
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	12
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	18
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	-

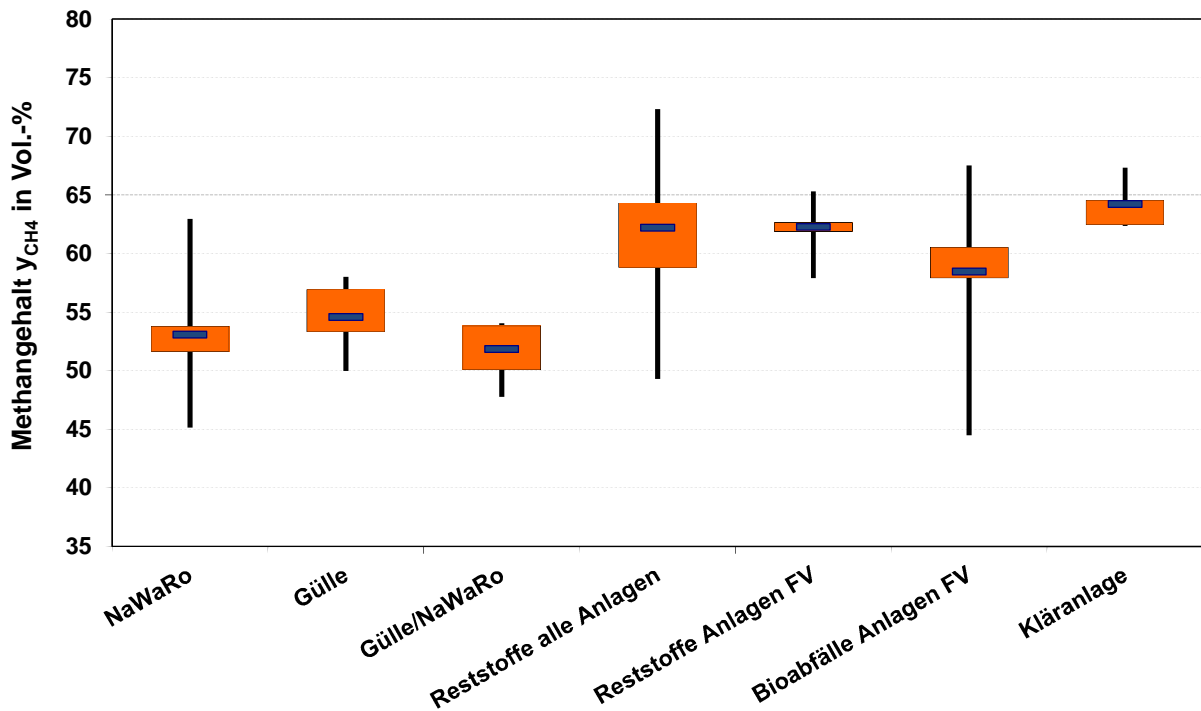


Abbildung 4-20: CH₄-Gehalte der Biogase

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

Wie in Abbildung 4-20 zu erkennen ist, weisen NawaRo-Anlagen den niedrigsten Methangehalt mit durchschnittlich 52 - 53 Vol.-% auf. Im Vergleich dazu können Reststoff- und Abfallanlagen Methangehalte deutlich höhere Gehalte zwischen 65- und 75 Vol.-% erreichen. Die in diesem Forschungsvorhaben vermessenen Anlagen liegen im Bereich der Betrachtung über alle Reststoffanlagen. Diese hohen Gehalte können z. B. durch Einbringung von Proteinen und Fetten erzeugt werden. Im Mittel liegen die Gehalte jedoch zwischen 58 und 65 Vol.-%, wobei Anlagen mit Reststoffe im Allgemeinen höhere Methangehalte erzeugen als Bioabfallanlagen. Auffällig sind die großen Spannweiten bei den NawaRo-, den Reststoff- und Bioabfall-Anlagen mit teilweise über 20 Vol.-%. Bei den Reststoff- und Bioabfallanlagen können diese Spannweiten bei einer Anlage auftreten, da die eingesetzten Substrate sehr unterschiedlichen in der Zusammensetzung sein können. Bei den NawaRo-Anlagen sind die Spannweiten einer Anlage üblicherweise bedeutend geringer, da der Methangehalt im Wesentlichen durch die Substrate und die Fahrweise bedingt werden und diese bei NawaRo-Anlagen gegenüber z. B. Reststoffen sehr gleichmäßig ist.

4.3.2.2 Kohlenstoffdioxid

In Tabelle 4-22 ist die Anzahl der Stichprobenmessungen für Kohlenstoffdioxid gezeigt. In Abbildung 4-21 sind die Kohlenstoffdioxidgehalte der Stichprobenmessungen gezeigt.

Tabelle 4-22: Anzahl der Stichprobenmessungen für CO₂

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	26
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	12
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	18
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	-

Einsatzsubstrate mit hohen Methananteilen (Reststoffe, Bioabfälle, Kläranlagen) weisen einen niedrigeren Kohlenstoffdioxidanteil auf als Substrate mit geringeren Methanansbeuten. Wie Abbildung 4-21 zu entnehmen ist, variieren die Kohlenstoffdioxidanteile bei den einzelnen NawaRo-Anlagen recht stark (bis 17 Vol.-%). Bei Reststoff- und Abfall-Anlagen sind äquivalent wie bei den Methangehalten große Spannweiten von bis zu 25 Vol.-% zu beobachten. Die in diesem Forschungsvorhaben vermessenen Anlagen liegen näher beieinander, was an der geringen Anlagenanzahl und der geringeren Streuung der Substrate liegt. Bedingt durch hohe Luftbeimischraten lag der durchschnittlich gemessene Kohlenstoffdioxidanteil bei Gülle-Biogasanlagen nur bei ca. 37 Vol.-%. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei gleichen Luftzumischraten auch der Kohlenstoffdioxidanteil annähernd gleich ist wie bei NawaRo- und NawaRo /Gülle-Anlagen.

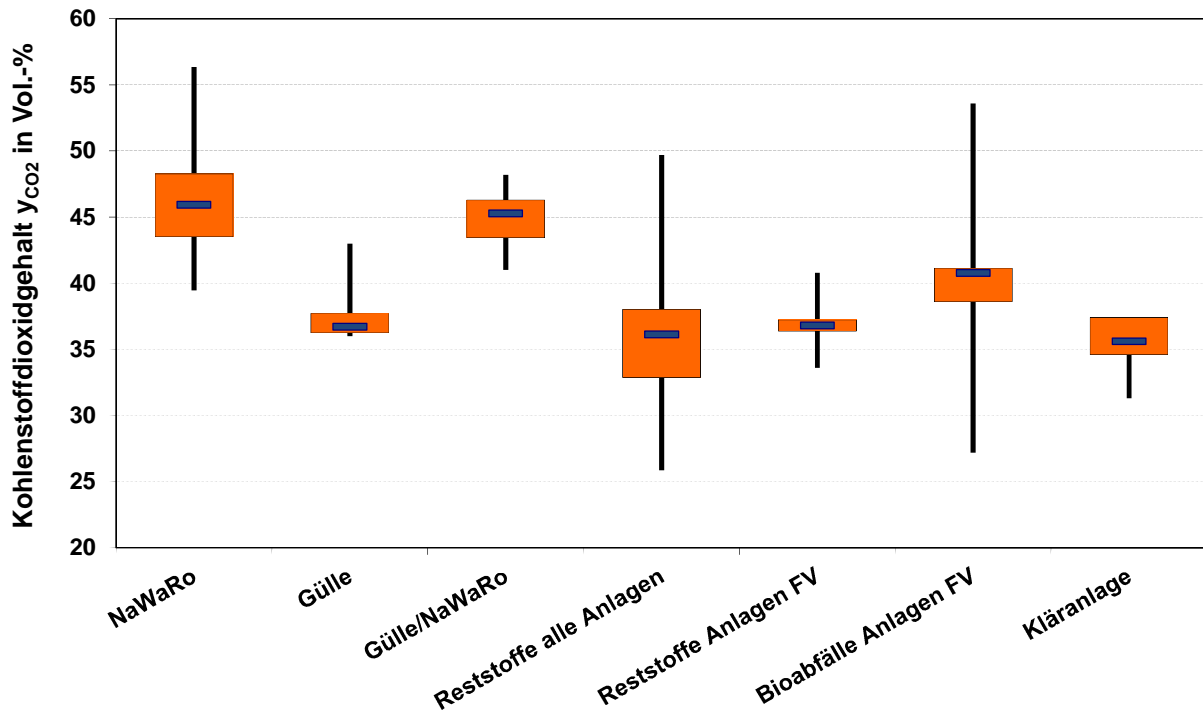


Abbildung 4-21: CO₂ Gehalte der Biogase

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

4.3.2.3 Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelkomponenten

Sauerstoff und Stickstoff gelangen hauptsächlich durch Einblasen von Luft für die Entschwefelung und bei der Substratzugabe (z.B. innerhalb der Hohlräume im Substrat) in den Fermenter und somit in das Rohbiogas [53]. Der in den Fermenter eingebrachte Sauerstoff wird dabei teilweise bis komplett bei der Biogasentschwefelung verbraucht (biologische Entschwefelung). Aus diesem Grund finden sich bei Biogasanlagen, welche eine biologische Entschwefelung im Fermenter mit Luft betreiben, meist Sauerstoff- und immer Stickstoffanteile im Rohbiogas. Bei Anlagen ohne biologische Entschwefelung (z.B. Entschwefelung mit Eisenhydroxid) wird ebenfalls häufig Sauerstoff, aber zumindest Stickstoff gefunden, welcher durch die Substratzufuhr eingebracht wird und nicht komplett durch Mikroorganismen abgebaut wird. Der dabei nachgewiesene Anteil ist jedoch sehr klein und liegt in einer Größenordnung unter 0,5 Vol.-%. Sauerstoff. Der Sauerstoffabbaugrad wird durch die Siedlungsfläche für die Mikroorganismen bestimmt, der gerade bei Anlagen ohne Grobentschwefelung mit Luft/Sauerstoff meist gering ist.

Ein Überblick über die gemessenen Sauerstoff- und Stickstoffanteile ist in Abbildung 4-22 und Abbildung 4-23 dargestellt. Auffällig ist, dass bei zwei vermessenen NawaRo-Anlagen kurzzeitig während einer Dauermessung auch sehr hohe Sauerstoffan-

teile (bis zu 9 Vol.-%) nachgewiesen wurden. Da bei Dauermessungen Stickstoff nicht direkt gemessen werden konnte, ist keine Aussage über die Qualität der Messung zu machen. Dies bedeutet, dass kurzfristige Lufteinbrüche in der Anlage detektiert wurden oder dass ein Messfehler vorlag. Allerdings erscheinen diese Ausreißer bei Betrachtung des Medianes und des Quintilenbereichs nicht problematisch. Zusätzlich ist in einer nachgeschalteten Aufbereitungsanlagen im Allgemeinen eine Vergleichmäßigung der Gasschwankungen zu beobachten, so dass kurzfristige Schwankungen keine Auswirkungen auf die Qualität des Biogases H/L haben.

Die durchschnittlich höchsten Sauerstoff- und Stickstoffanteile wurden bei Gülle-basierten Anlagen sowie bei Anlagen, welche Reststoffe und Bioabfälle einsetzen, registriert. Aufgrund der bei diesen Substraten auftretenden hohen Schwefelwasserstoffbeladungen wurde entsprechend viel Luft zu Entschwefelung zugegeben.

Im Durchschnitt wurden die geringsten Luftanteile bei einspeisenden Anlagen (NawaRo und Reststoffe) gefunden, da diese häufig nicht mit Luft im Fermenter entschwefeln. Die geringen Luftanteile bei Kläranlagen sind auf die geringeren Schwefelwasserstoffanteile bei der Biogasentstehung zurückzuführen.

Bei den in diesem Forschungsprojekt vermessenen Anlagen wurden bei den Reststoffanlagen sehr geringe Sauerstoffanteile gemessen. Die Stickstoffanteile liegen dagegen im Mittelfeld und die Schwefelwasserstoffkonzentrationen leicht höher, was darauf hin deutet, dass die Grobentschwefelung sehr gut eingestellt ist.

Tabelle 4-23: Anzahl Stichprobenmessungen für O₂

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	25
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	14
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	7

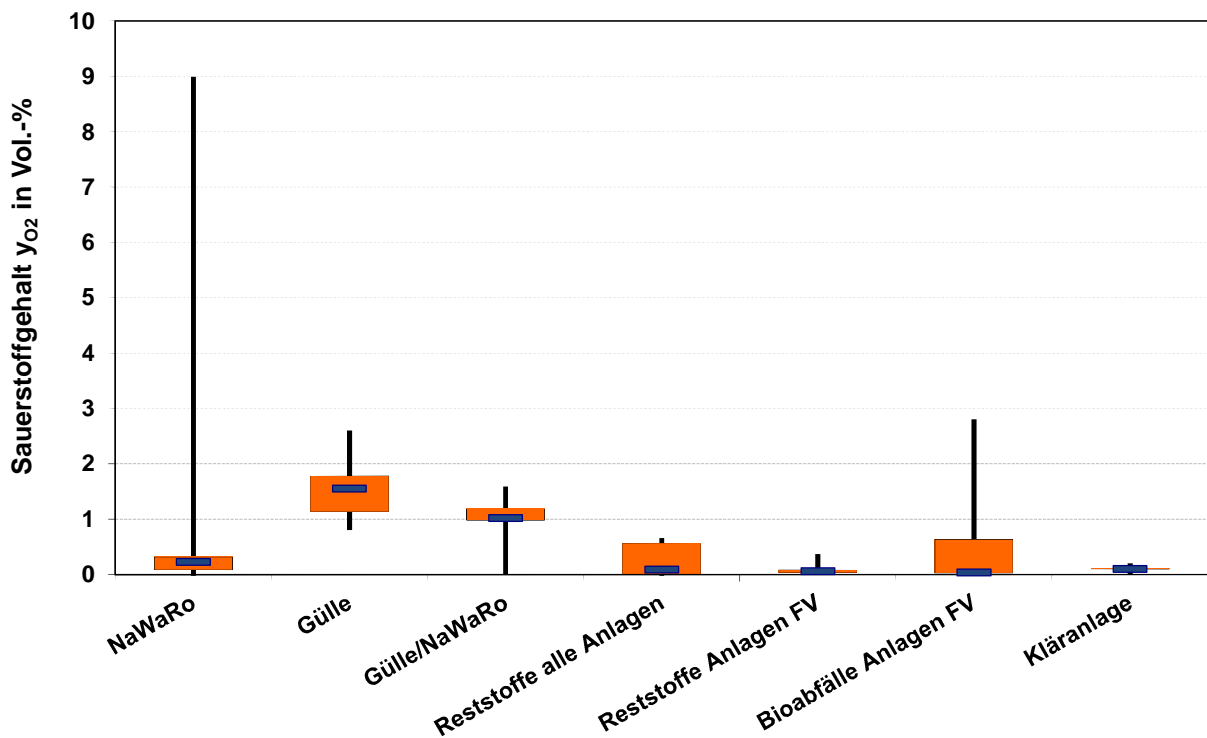


Abbildung 4-22: O₂-Gehalte im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

Tabelle 4-24: Anzahl Stichprobenmessungen für N₂

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	25
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	14
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	7

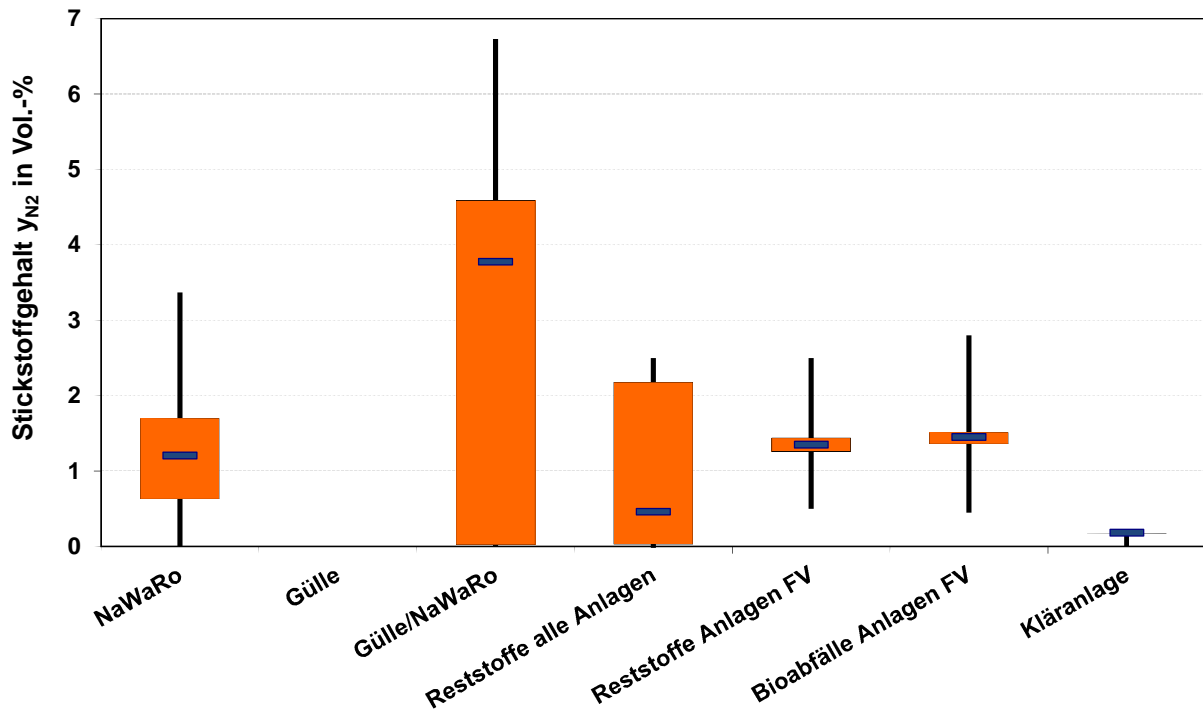


Abbildung 4-23: N₂-Gehalte im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

Aufgrund der Tatsache, dass die meisten untersuchten Anlagen bereits im Fermenter eine Entschwefelung mittels Luft bzw. Eisensalz durchführen, ist eine Betrachtung bezüglich der tatsächlich entstehenden Anteile an Schwefelwasserstoff nur eingeschränkt möglich. Bei einer Betrachtung der einzelnen Substratklassen ist auffällig (s. Abbildung 4-24, dass Biogase aus Kläranlagen sehr geringe Schwefelwasserstoffanteile ($< 40 \text{ mg/m}^3$) beinhalten. Die höchsten mittleren Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden bei Bioabfallanlagen gemessen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass über den Biomüll viel Schwefel eingetragen wird und nur begrenzt Besiedlungsfläche für die Grobentschwefelung mit Luft zur Verfügung steht. Insgesamt höhere mittlere Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden bei Anlagen mit Gülle gefunden, obwohl diese zur Entschwefelung mit hohen Luftzugaben arbeiten. Die höchsten ermittelten Schwefelwasserstoffkonzentrationen von bis zu 15.750 mg/m^3 bei einer Reststoffanlage ist darauf zurückzuführen, dass diese Anlage eine externe Entschwefelung betreibt und nicht im Fermenter vorentschwefelt, so dass am Messpunkt ein Biogas zur Verfügung stand, das noch nicht grobentschwefelt war.

Tabelle 4-25: Anzahl Stichprobenmessungen H₂S

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	28
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	12
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	25
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	-

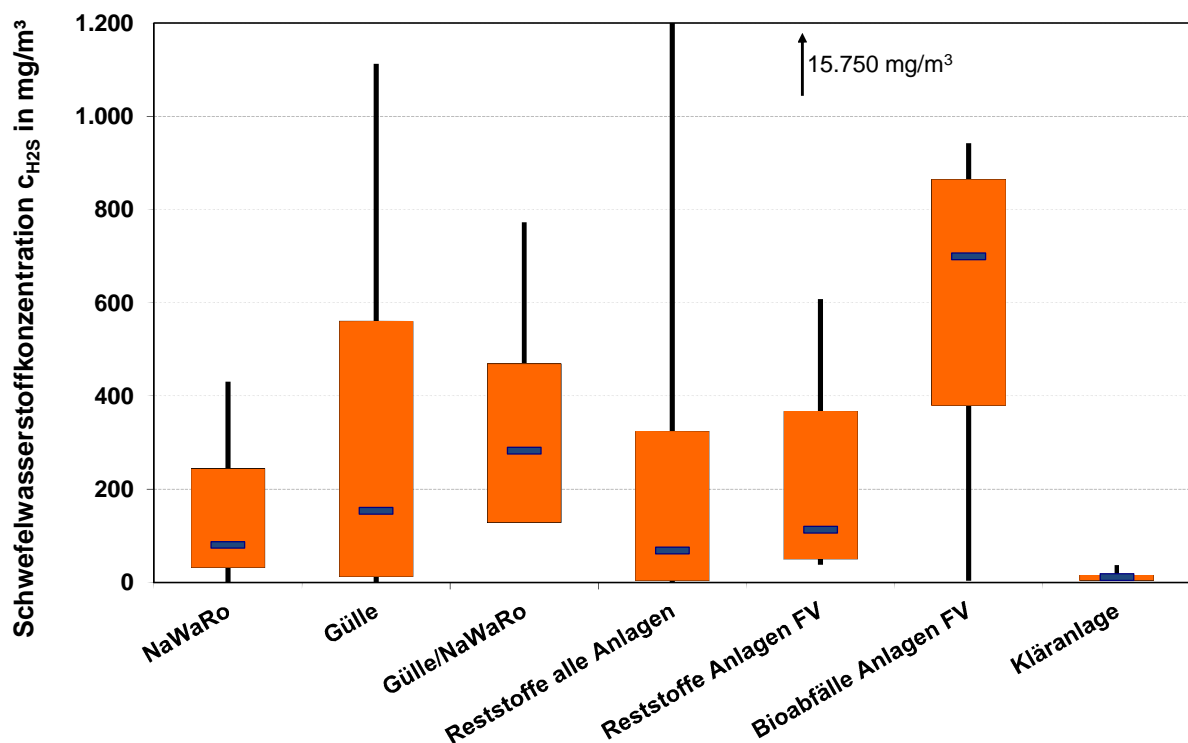


Abbildung 4-24: H₂S-Konzentrationen im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

Neben Schwefelwasserstoff werden im Rohbiogas auch Merkaptane nachgewiesen. Die höchsten mittleren Merkaptanschwefelkonzentration konnten in Gülle-Anlage und Bioabfallanlagen nachgewiesen werden (s. Abbildung 4-25). Diese betragen in der

Regel bis zu 5 mg/m³. Deutlich niedriger lagen die durchschnittlichen Mercaptanschwefelkonzentrationen in Reststoff-, Kläranlagen und NawaRo-Anlagen.

Tabelle 4-26: Anzahl Stichprobenmessungen Mercaptanschwefel Konzentration

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	3
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	3
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	1
Bioabfälle	als definierter Messwert	15
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	2

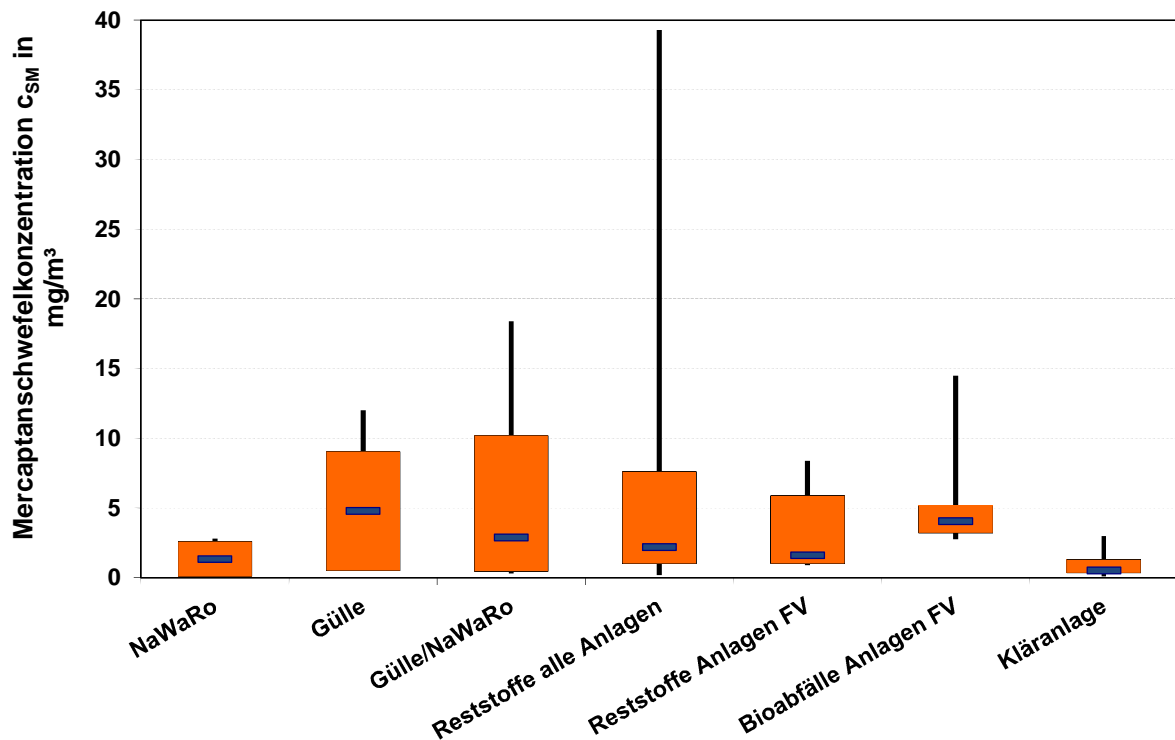


Abbildung 4-25: Mercaptan-Konzentrationen im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

Bei den betrachteten Biogasanlagen lagen die Carbonylsulfid-Konzentrationen (COS) häufig unterhalb der Nachweisgrenze (s. Tabelle 4-27). Bei den Reststoffanlagen konnte einmalig eine Konzentration von 0,6 mg/m³ gemessen werden. Die wei-

teren 4 Messungen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die maximal feststellbare COS-Konzentration bei den betrachteten Kläranlagen betrug 0,4 mg/m³, 0,3 mg/m³ und 0,1 mg/m³ sowie 7,9 mg/m³, 2,1 mg/m³ und 0,7 mg/m³ bei NawaRo/Gülle-Anlagen.

Tabelle 4-27: Anzahl Stichproben COS-Messungen

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	7
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	6
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	4
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	2

Eine ähnliche Konzentrationsverteilung wie beim Schwefelwasserstoff ist bei einer Betrachtung des Gesamtschwefelgehaltes festzustellen. Die im Durchschnitt geringsten Gesamtschwefelgehalte wurden in NawaRo- und Kläranlagen mit < 100 mg/m³ festgestellt (s. Abbildung 4-26). Rohbiogase aus Reststoffanlagen weisen im Mittel Gesamtschwefelkonzentrationen von ca. 100 mg/m³ auf. Jedoch haben verschiedene Anlagen höhere Gesamtschwefelkonzentrationen von bis zu 650 mg/m³ gemessen. Die parallel gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration lag bei ca. 550 mg/m³. Vereinzelt können entsprechend der H₂S-Konzentration sehr hohe Konzentrationen auftreten wie z. B. 11.800 mg/m³. Zu beachten ist, dass die Proben für die Bestimmung der Gesamtschwefelkonzentration und die Messung des Schwefelwasserstoffs nacheinander erfolgte, was bei den starken Schwankungen des Schwefelwasserstoffs zu größeren Konzentrationsunterschieden führen kann. Mercaptane wurden zwar nachgewiesen, können den hohen Gesamtschwefelkonzentrationen aber nicht einwandfrei zugeordnet werden.

Tabelle 4-28: Anzahl Stichprobenmessungen Gesamtschwefel

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	1
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	9
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	20
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-

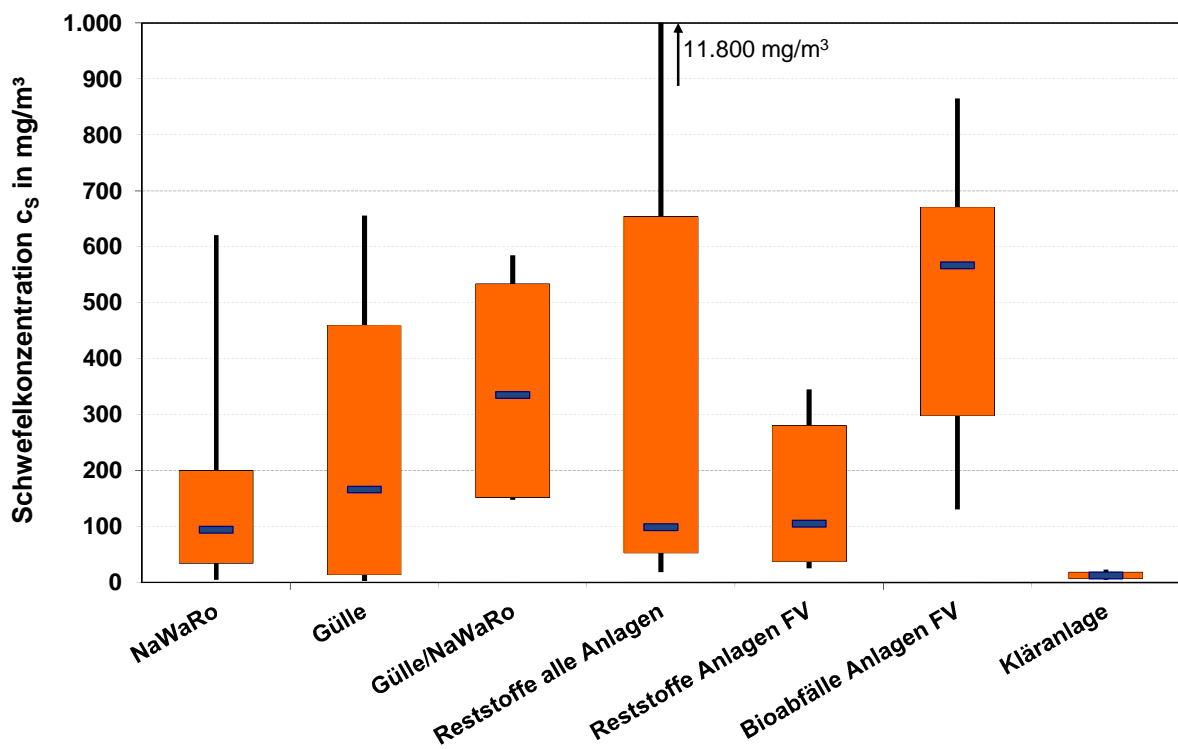


Abbildung 4-26: Gesamtschwefelkonzentrationen im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

4.3.2.4 Ammoniak

Ammoniak konnte häufig gemessen werden (s. Tabelle 4-29). Sowohl in den NawaRo- als auch in den Kläranlagen konnten nur geringen Mengen nachgewiesen werden. Die maximale Ammoniak-Konzentration betrug bei NawaRo-Anlagen 51,7 mg/m³, wobei durchschnittlich 0,2 mg/m³ festgestellt wurden (s. Abbildung 4-27). Ähnliches gilt für Gülle- und Reststoffanlagen. Reine Gülleanlagen erreichten mittlere Konzentrationen von 7,6 mg/m³ und Spitzen bis zu 66 mg/m³. Gülle/NawaRo-Anlagen weisen ein sehr weites Spektrum auf, was sicherlich an der unterschiedlichen Güllemengenzugabe liegt. Bei Reststoffanlagen konnten Werte über 117 mg/m³ und ein Durchschnitt von 2,5 mg/m³ gemessen werden. Bei den in diesem Forschungsvorhaben betrachteten Reststoffanlagen wurde ein weites Spektrum ermittelt, was aber dennoch im Bereich der möglichen Werte aller bisher gemessenen Reststoffanlagen liegt. Bei den betrachteten Kläranlagen wurden nur geringe Konzentrationen gemessen (max: 1,6 mg/m³, durchschnittlich: 0,1 mg/m³). Trotz der doch teilweise hohen Konzentrationen kann insgesamt festgehalten werden, dass Ammoniak üblicherweise kein Problem bei Biogasanlagen darstellt.

Tabelle 4-29: Anzahl der Stichprobenmessungen Ammoniak

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	23
	< BGR	2
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	6
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	10
	< BGR	2
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	19
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	1

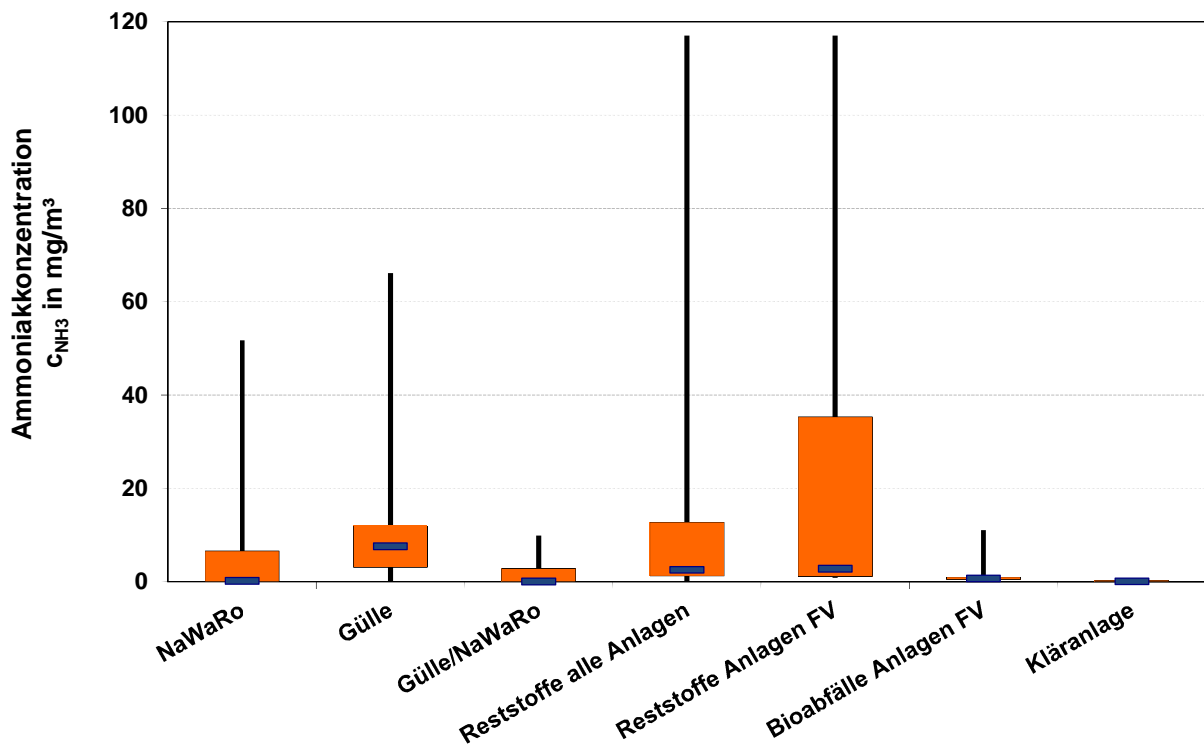


Abbildung 4-27: Ammoniakkonzentration im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

4.3.2.5 Wasserstoff

Der Wasserstoffgehalt im Biogas hängt stark vom eingesetzten Substrat ab. Wurden bei NawaRo-Anlagen bis zu 2.200 ppm H_2 gemessen, lagen die Werte bei Gülle-Anlagen unterhalb der Nachweisgrenze. Für Gülle/NawaRo-Anlagen wurde einmalig eine Konzentration von 590 ppm gemessen. Bei 11 weiteren Messungen lagen unterhalb die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. Tabelle 4-30). Für die anderen betrachteten Substratklassen lag der Wasserstoffanteil in der Regel unterhalb von 400 ppm, wobei NawaRo-Anlagen im Durchschnitt 75 ppm, Reststoffanlagen 190 ppm, Bioabfallanlagen 120 ppm und Kläranlagen 220 ppm aufwiesen (s. Abbildung 4-28).

Tabelle 4-30: Anzahl Stichprobenmessungen H₂

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	9
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	7
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	2
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	5

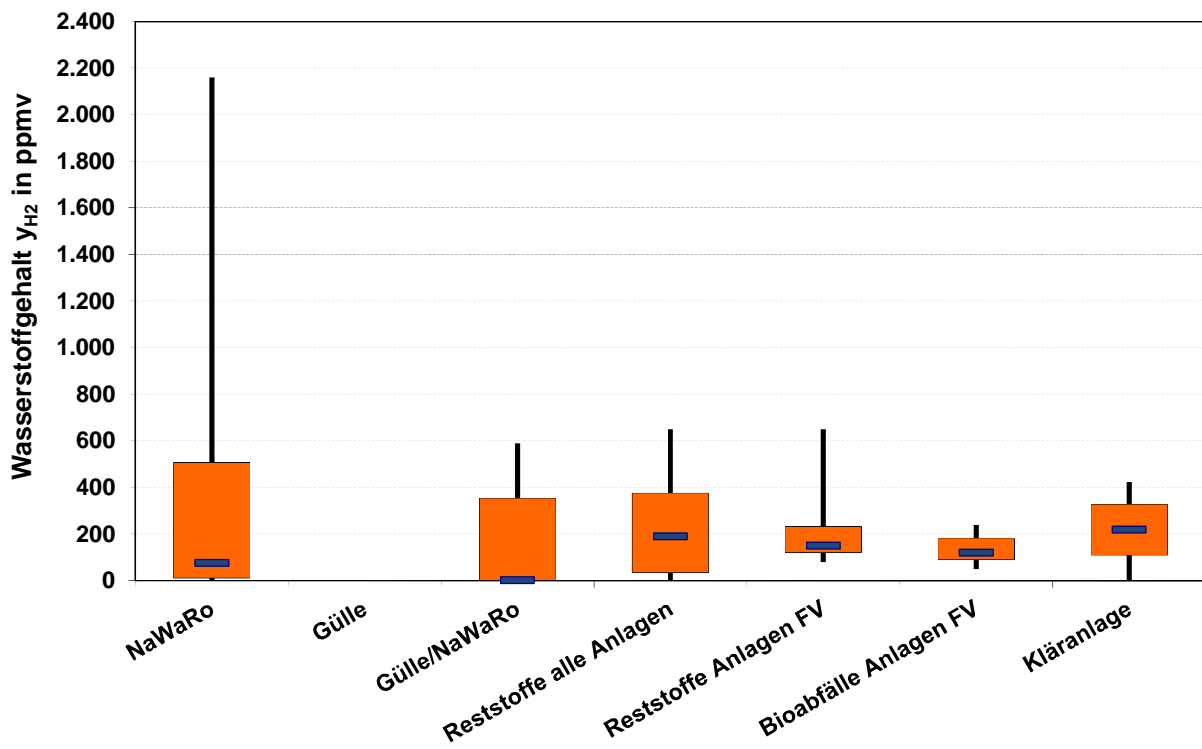


Abbildung 4-28: H₂-Gehalte im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

4.3.2.6 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) konnten in allen Anlagen nachgewiesen werden. Die Anzahl der Stichproben kann Tabelle 4-31 bis Tabelle 4-34 entnommen werden. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei in Kläranlagen nachgewiesen. Jedoch fand sich bei Kläranlagen (5 Stichproben) ausschließlich Toluol in Konzentrationen von 6,7 bis 41 mg/m³. Der Median lag bei 28,5 mg/m³. Die anderen Komponenten konnten nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 4-31: Anzahl Stichproben Benzol

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	13
	< BGR	9
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-

Tabelle 4-32: Anzahl Stichproben Toluol

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	19
	< BGR	5
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-

Tabelle 4-33: Anzahl Stichproben Ethylbenzol

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	20
	< BGR	4
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	13
	< BGR	11
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

Tabelle 4-34: Anzahl Stichproben o-, m-, p-Xylol

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	21
	< BGR	3
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	9
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

In Abbildung 4-29 ist zu erkennen, dass insbesondere bei Reststoffe und Kläranlagen BTEX auftreten. Bei den Kläranlagen wurde in höheren Konzentrationen nur Toluol gefunden. Benzol, Ethylbenzol und die Xylole lagen sonst alle unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für die in diesem Forschungsvorhaben vermessenen Anlagen sind die Werte sehr ähnlich. Nur der Median ist deutlich höher. Dies liegt daran, dass eine Anlage mit sehr niedrigen BTEX-Konzentrationen nicht enthalten ist.

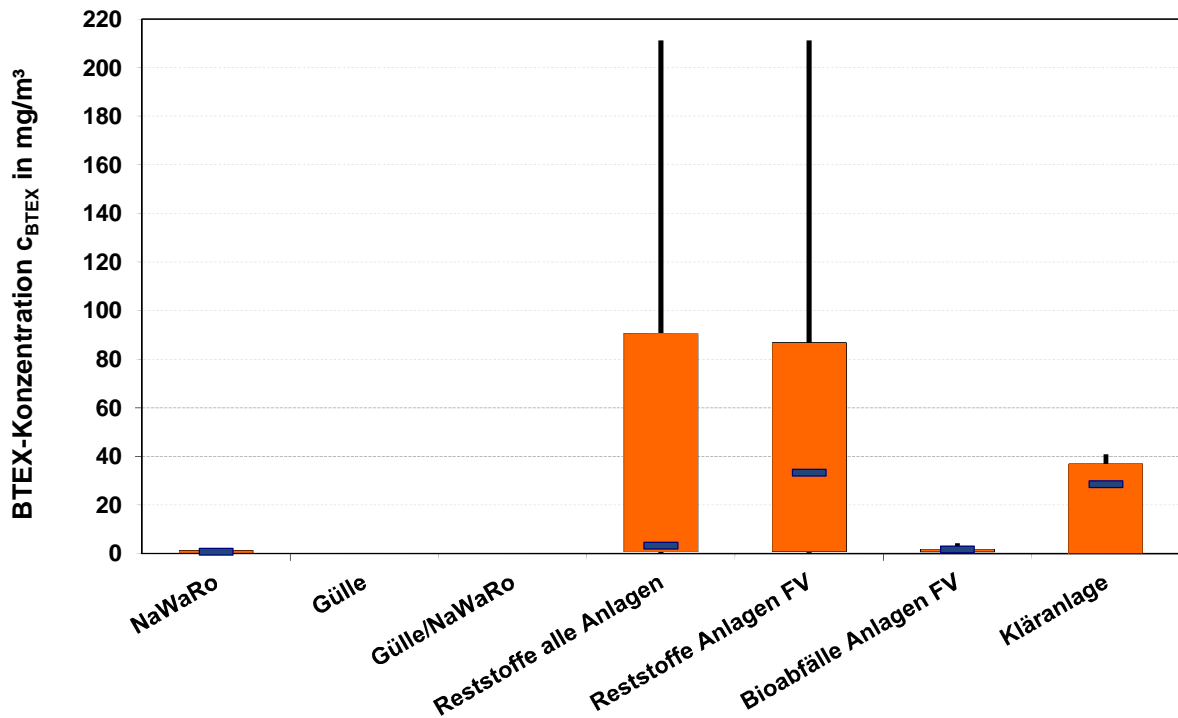


Abbildung 4-29: BTEX- Konzentrationen

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

Bei einer Betrachtung der Messergebnisse für Reststoffanlagen (s. Abbildung 4-30) ist das Bild nicht einheitlich. Bei 16 der untersuchten Stichproben konnte BTEX nur in geringen Mengen nachgewiesen werden, bei acht weiteren Stichproben erhöhte Konzentrationen bis zu 211 mg/m^3 . Insbesondere Toluol und die Xylole tragen zu den hohen Konzentrationen bei. Die großen Schwankungen sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Menge sind auf die zugeführte Substratqualität zurückzuführen. Diese kann bei den eingesetzten Lebensmittelabfällen täglich schwanken.

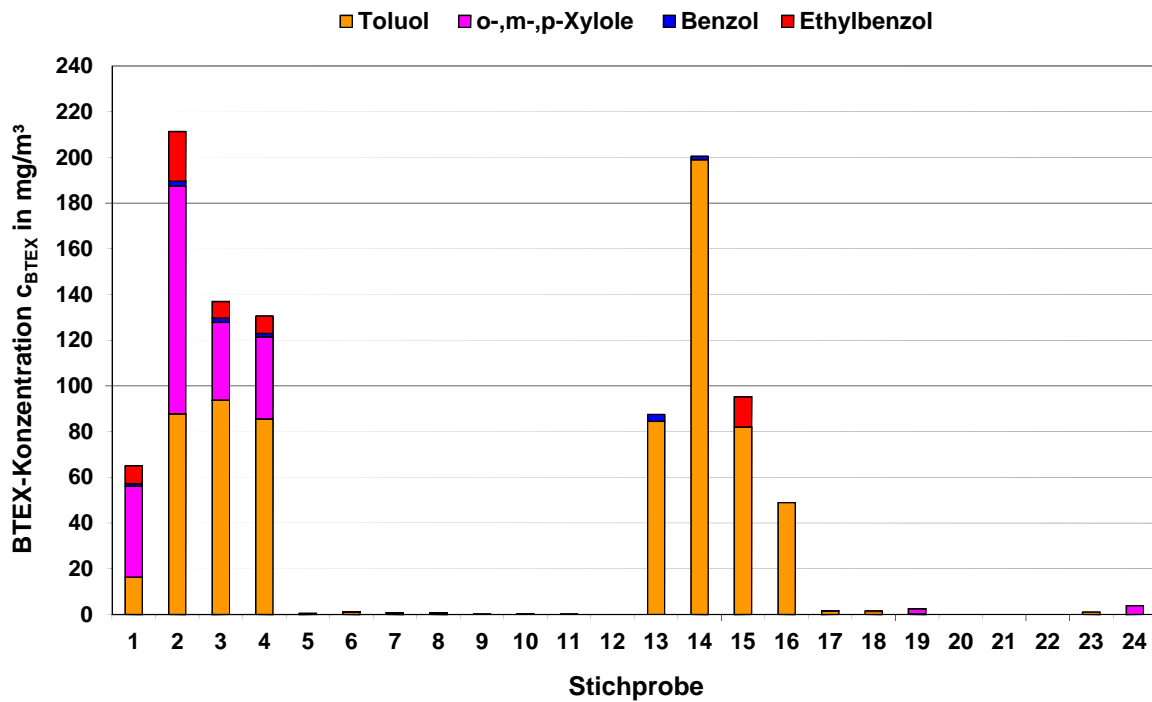


Abbildung 4-30: Streuung BTEX- Konzentrationen im Rohbiogas

Bei NawaRo-Biogasanlagen (s. Abbildung 4-31) wurden in der Regel für alle 24 Stichproben sowohl Benzol als auch Toluol, Ethylbenzol und Xylol nachgewiesen. Die maximalen Konzentrationen sind dabei für Toluol (bis zu 1,2 mg/m³) gefolgt vom Xylol (bis zu 0,75 mg/m³) zu verzeichnen. Benzol und Ethylbenzol sind nur in geringen Konzentrationen (in der Regel kleiner 0,1 mg/m³) enthalten. Abbildung 4-31 zeigt, dass die Konzentrationen BTEX als sehr gering und somit unproblematisch zu betrachten sind.

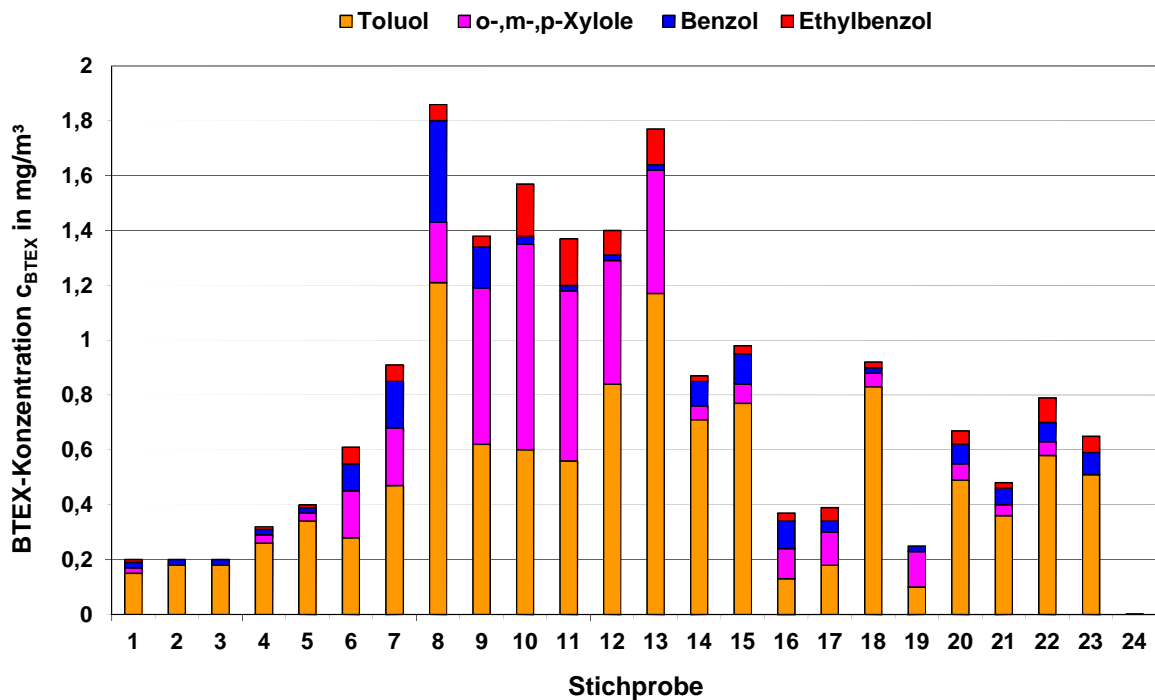


Abbildung 4-31: BTEX- Konzentrationen im Rohbiogas mit NawaRo als Substrat

In Gülle- bzw. Gülle/NawaRo-Anlagen konnte bis auf eine einzige Ausnahme keine BTEX-Konzentration ermittelt werden, da für die anderen Messungen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Dieser Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze ist einer Gülle/NawaRo-Anlage zuzuordnen und ergab für o-,m-,p-Xylole einen Wert von 1,12 mg/m³.

4.3.2.7 Kohlenwasserstoffe

Restkohlenwasserstoffe (> C6 ohne BTEX) konnten sowohl in NawaRo-Biogasanlagen als auch in Reststoff- und Bioabfallanlagen nachgewiesen werden (s. Tabelle 4-35). Für Biogasanlagen mit anderen Substraten konnten keine verwertbaren Stichproben ermittelt werden. Bei NawaRo-Anlagen lag der Median bei 14,2 mg/m³ Restkohlenwasserstoffe. Allerdings wurden auch erhöhte Konzentrationen an einer Anlage bis 90,3 mg/m³ gefunden. Bei allen anderen Anlagen lagen die Konzentrationen im Allgemeinen unter 17,4 mg/m³ lagen.

Bei Reststoff- und Bioabfallanlagen lagen die nachgewiesenen Restkohlenwasserstoff-Konzentrationen mit Werten bis zu 11.026 mg/m³ deutlich höher als bei NawaRo-Biogasanlagen. Diese hohen Werte sind auf flüchtige Kohlenwasserstoffe wie z. B. ätherische Öle zurückzuführen. In Tabelle 4-36 und Tabelle 4-37 findet sich eine Übersicht zu den nachgewiesenen Verbindungen. Insbesondere Cumol (Methyl-(1-

Methylethyl)-Benzol), Limonen, Diethylphtalat, Dimethylphtalat wurden teilweise in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen.

Tabelle 4-35: Anzahl Stichproben Kohlenwasserstoffe > C4 ohne BTEX

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	17
	< BGR	7
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	2
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-

Tabelle 4-36: Weitere im Biogas identifizierte Kohlenwasserstoffe (Teil I, rot markierte Substanzen kommen häufig vor)

Kohlenwasserstoff	NawaRo	Reststoffe	Abfall
(+)-4-Caren	X	X	X
1,2,3-Trimethylbenzol		X	
1,3-Dimethylbenzol		X	
1-Ethyl-2-Methyl-Benzol		X	
1,2,4,5-Tetramethylbenzol			X
1-Methyl-4-methylethyldien-cyclohexan		X	X
2,6-Dimethyl-3-octen			X
2-Butanol			X
2-Caren		X	
2-Ethylendioxyethanol	X	X	
2-Methyl-5-(1-Methylethyl)-bicyclohexen			X
2-Pentyl-Furan	X		
3,7-Dimethyl-2-octen			X
3-Caren	X	X	X
3-Hydroxybutanal	X	X	
3-Methyl-2-Butanol		X	X

Tabelle 4-37: Weitere im Biogas identifizierte Kohlenwasserstoffe (Teil II, rot markierte Substanzen kommen häufig vor)

Kohlenwasserstoff	NawaRo	Reststoffe	Abfall
alpha-Pinen	X	X	
Benzendicarboxylsäure, butylethylhexylester		X	
Camphen		X	X
Caryophyllen		X	X
Dibutylphthalat	X	X	
Didodecylphthalat	X	X	
Diethylphthalat	X	X	X
Dimethylphthalat	X	X	X
Dioctylphenylamin			X
Dodecan		X	
Eucalyptol	X		
Fenchon			X
Heptan	X	X	
2-Heptanon	X		
Indan		X	
Isopropylpalmitat		X	
Limonen	X	X	X
Methyl-(1-Methylethyl)-Benzol (Cumol)	X	X	X
Propylbenzol		X	
p-Xylol		X	
β -Phellandren		X	X
β -Pinen	X	X	X
Styrol	X	X	
Toluol	X	X	
Trimethyldodecan		X	
β -Mycen		X	

4.3.2.8 Gesamt-Silizium

In allen Biogasanlagentypen konnte Silizium im Rohbiogas nachgewiesen werden (s. Abbildung 4-32). In NawaRo/Gülle-Biogasanlagen lagen die Siliziumkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. Tabelle 4-38). In den betrachteten Gülle-Anlagen wurden geringe Siliziumkonzentrationen kleiner $0,6 \text{ mg/m}^3$ nachgewiesen. Die höchsten Silizium-Konzentrationen wurden in Biogas aus Kläranlagen festgestellt. Silizium-Konzentrationen von bis zu 18 mg/m^3 traten bei diesen Biogasen auf, wobei durchschnittlich ca. $9,5 \text{ mg/m}^3$ enthalten waren. Bei Reststoff- und Abfallanlagen waren die Siliziumkonzentrationen meist unter den in dem DVGW-Arbeitsblatt G 262 empfohlenen Wert von 5 mg/m^3 . Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass die gemessenen Siliziumkonzentrationen für nahezu alle Biogase unter 5 mg/m^3 lagen. Auch ist auffällig, dass die Siliziumkonzentrationen stark schwanken. Da organische Siliziumkomponenten wahrscheinlich nicht durch Mikroorganismen erzeugt, sondern von außen eingetragen werden, ist die Konzentration von den Substraten und Zusätzen abhängig. Denkbare Quellen können Entschäumer, Stallreinigungsmittel, Spritzmittel, Lebensmittel und Schmiermittel sein.

Tabelle 4-38: Anzahl der Stichprobenmessungen Silizium

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	11
	< BGR	5
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	-
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-

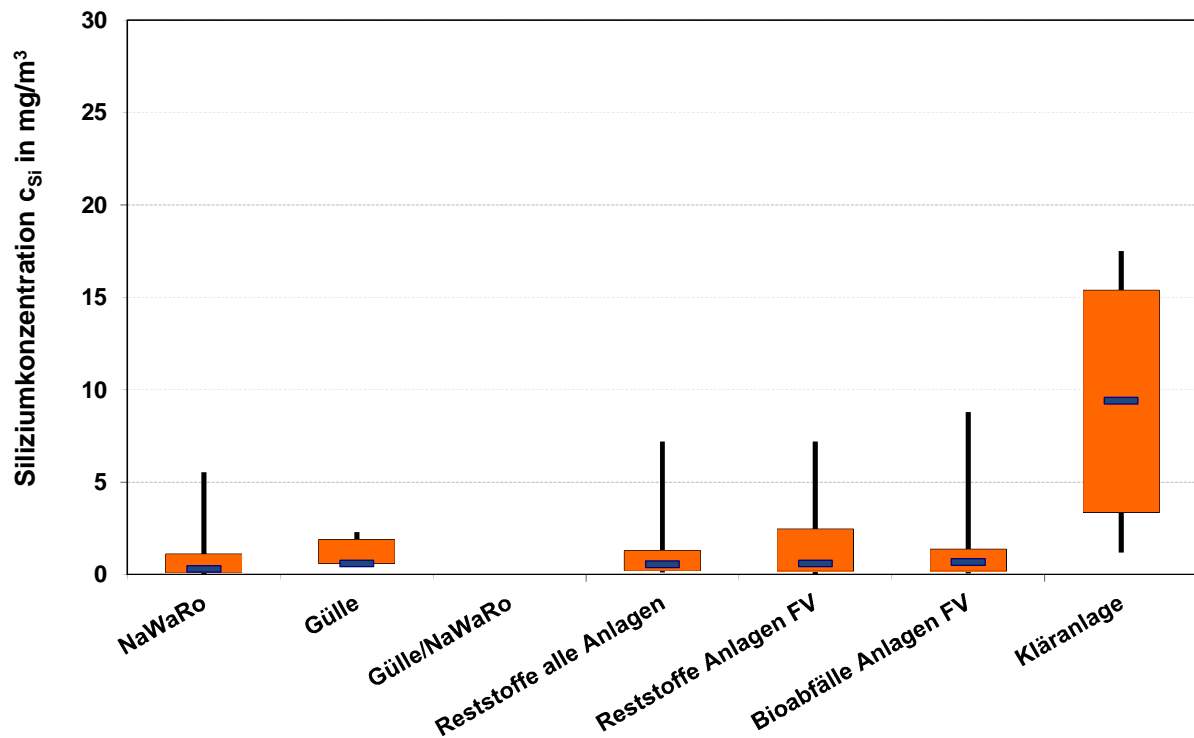


Abbildung 4-32: Si_{Gesamt}-Konzentrationen im Rohbiogas

FV: Forschungsvorhaben G1 08 10

4.3.2.9 Gesamt-Chlor und -Fluor

In Gülle-Anlagen wurden teilweise hohe Gesamt-Chlor-Konzentrationen (bis zu ca. 37 mg/m³) und Gesamt-Fluor-Konzentrationen (bis zu ca. 28 mg/m³) nachgewiesen. Bei den vermessenen Gülle-Biogasanlagen wurden die durchschnittlich höchsten Gesamt-Chlorkonzentrationen gemessen. Der höchste Wert von ca. 75 mg/m³ wurde jedoch bei einer Reststoff-Biogasanlage festgestellt. Allerdings lagen die meisten Werte bei Reststoff- und Abfallanlagen unter der Bestimmungsgrenze (s. Tabelle 4-39) In welcher Form Chlor im Biogas vorliegt, wurde im Rahmen der Messungen nicht untersucht. Es wurden lediglich Summenwerte gemessen. Rohbiogase aus NawaRo-Biogasanlagen wiesen im Allgemeinen sehr geringe Gesamtchlorkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Weder bei den vermessenen Gülle/NawaRo-Anlagen noch bei den Kläranlagen konnte Chlor nachgewiesen werden. Brom und Jod konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Fluorkonzentration lag im Allgemeinen unter der Bestimmungsgrenze (s. Tabelle 4-40). Lediglich bei NawaRo konnten 7,1 und 5,5 mg/m³ sowie bei Gülle konnten bis zu 28 mg/m³ nachgewiesen werden.

Tabelle 4-39: Anzahl Stichprobenmessungen Cl

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	24
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	5
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	19
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	< BGR	16
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

Tabelle 4-40: Anzahl Stichproben Fluor

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	18
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	4
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	20
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	< BGR	16
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

4.3.2.10 Alkohole und Carbonsäuren

Alkohole konnten im Rohbiogas selten nachgewiesen werden, lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. Tabelle 4-41 und Tabelle 4-42). Insbesondere bei Gülle-Anlagen konnten mit 218 und 151 mg/m³ sowie bei NawaRo/Gülle-Anlagen mit 48 und 36 mg/m³ signifikante Konzentrationen an Carbonsäuren detektiert werden. Bei Reststoffanlagen lag der einzige Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze bei 44 mg/m³.

Tabelle 4-41: Anzahl Stichproben Alkohole

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	19
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	6
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR (nicht nachgewiesen)	6 (17)
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	16
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	5

Tabelle 4-42: Anzahl Stichproben Carbonsäuren

NawaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	19
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	4
NawaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	7
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR (nicht nachgewiesen)	2 (11)
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	14
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	5

4.3.3 Langzeitmessungen Rohbiogas

Die Reststoff- und Abfallanlagen wurden zwischen 5 bis 8 Tage vermessen (s. Tabelle 4-17). Hierbei erfolgte alle 10 s eine Messung der Komponenten Methan, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff. Der Stickstoff wurde als Rest einer Differenzbildung zu 100 % gebildet und wird daher in diesem Kapitel nicht näher betrachtet. Für die in diesem Forschungsvorhaben betrachteten Anlagen sind zeitliche Verläufe für die Komponenten im Rohbiogas in Abbildung 4-33 bis Abbildung 4-36 abgebildet. Sowohl bei Abfall- als auch bei Reststoffanlagen kann es aufgrund von wechselnden

und teilweise nicht beeinflussbaren Subtratzusammensetzungen zu erheblichen Schwankungen mit größer 10 %-Punkten kommen. Teilweise sind diese Schwankungen innerhalb weniger Stunden (s. Abbildung 4-34) und teilweise innerhalb mehrerer Stunden (s. Abbildung 4-33) insbesondere bei den Abfallanlagen zu beobachten. Reststoffanlagen können bedeutend ruhiger gefahren werden, wenn die Substrate entsprechend ausgewählt werden (s. Abbildung 4-36).

Die Langzeitmessungen bestätigen den in Abbildung 4-22 ausgewiesenen Sauerstoffgehalt. Er liegt auch langfristig bei meist unter 0,1 Vol.-%.

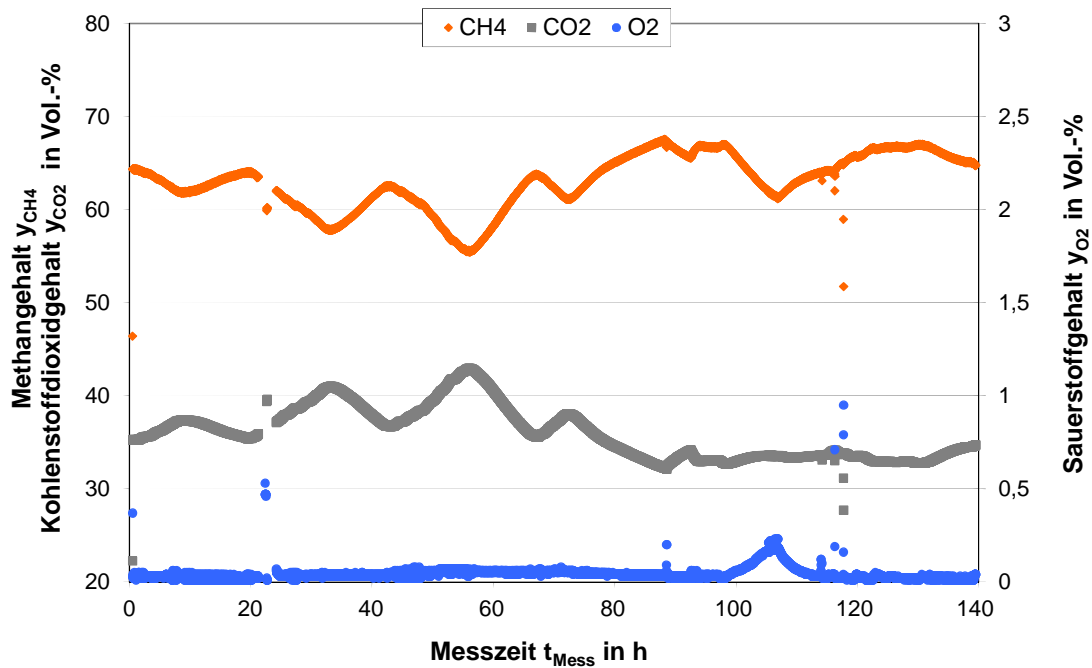


Abbildung 4-33: Langzeitmessung Rohbiogas Abfallanlage 1

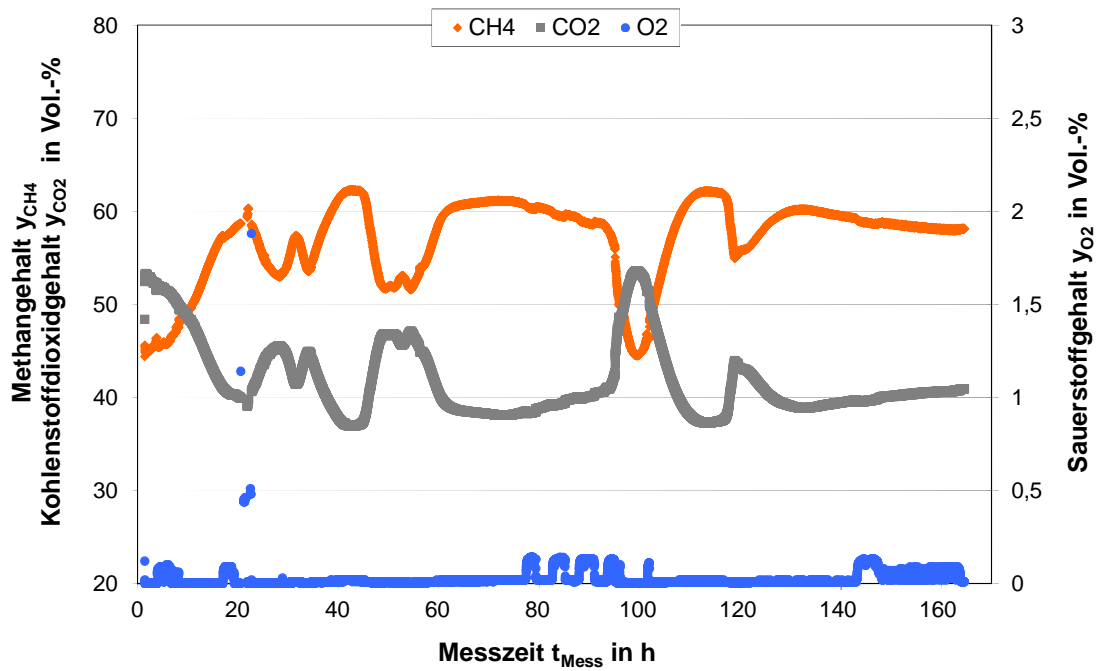


Abbildung 4-34: Langzeitmessung Rohbiogas Abfallanlage 2

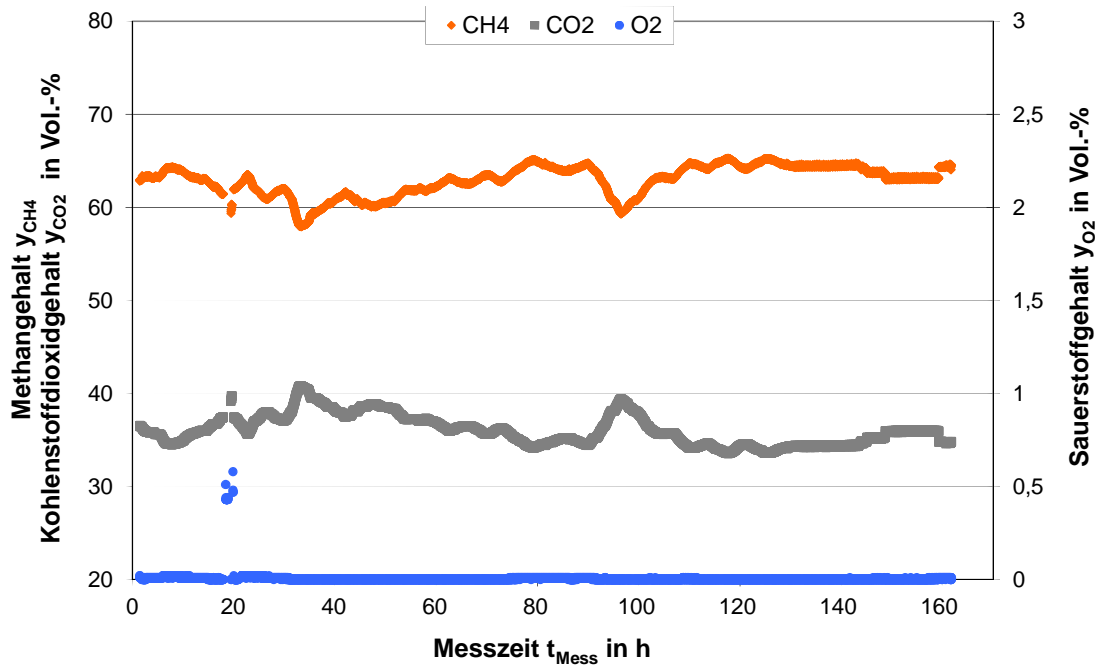


Abbildung 4-35: Langzeitmessung Rohbiogas Reststoffanlage 1

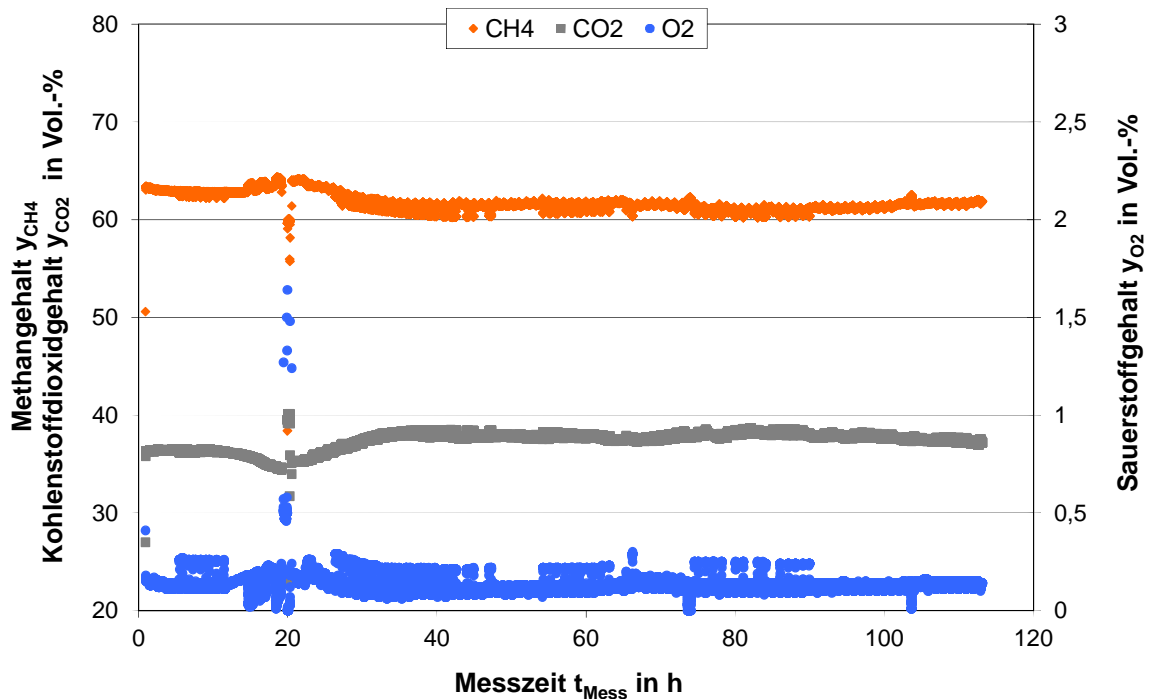


Abbildung 4-36: Langzeitmessung Rohbiogas Reststoffanlage 2

4.3.4 Zusammenfassung der Rohbiogas-Messergebnisse

In Tabelle 4-43 sind die durchschnittlichen Gehalte der Rohbiogasbestandteile zusammengefasst. Die Methankonzentrationen der Biogase liegen bei Reststoff- und Kläranlagen um ca. 10 Vol.-% höher als bei Gülle- und NawaRo-Anlagen. Bioabfallanlagen liegen dazwischen. Dem gegenüber ist der Kohlenstoffdioxidanteil bei Anlagen mit hohem Methangehalt entsprechend geringer.

Luft wird in den vielen Biogasanlagen zur Grobentschwefelung eingesetzt. Darüber hinaus kann Luft durch das Substrat in den Fermenter gelangen. Sauerstoff und Stickstoff sind somit in der Regel im Rohbiogas zu finden. Der Sauerstoffverbrauch bei der biologischen Entschwefelung im Fermenter ist stark vom Fermenter abhängig. Fermenter, welche große, biologisch aktive Oberflächen (Besiedlungsflächen für die Schwefelbakterien) bereitstellen, erzielen höhere Entschwefelungsleistungen und somit höhere spezifische Sauerstoffverbräuche als Fermentertypen, die kaum Besiedlungsflächen aufweisen. Dies spiegelt sich im Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis im Rohbiogas wider. Bei Fermentern mit geringer Besiedlungsfläche liegt dieses bei ca. 1:4 (ähnlich wie bei Luft). Optimierte Fermenter weisen hingegen ein Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis bis zu 1:6 auf. In Folge wird weniger Luft zur Durchführung der Grobentschwefelung benötigt, wodurch der spezifische Stickstoffeintrag gesenkt wird.

Tabelle 4-43: Durchschnittlich gemessene Konzentrationen der Biogashauptkomponenten (n.b. = nicht bestimmt; die Mittelwerte aus unterschiedlichen Messungen ergeben nicht zwangsweise 100 %)

Biogasanlagentyp	Methan in Vol.-%	CO ₂ in Vol.-%	O ₂ in Vol.-%	N ₂ in Vol.-%
NawaRo	53,1	45,9	0,23	1,2
Gülle	54,6	36,7	1,55	n. b.
Gülle/NawaRo	51,8	45,3	1,02	3,8
Reststoff	62,2	36,1	0,08	0,5
Bioabfall	58,5	40,8	0,04	1,45
Kläranlage	64,2	35,6	0,10	0,2

Schwefelverbindungen waren in allen Rohbiogasen zu finden. Besonders niedrige Schwefelanteile wurden bei den untersuchten Kläranlagen festgestellt (Gesamtschwefelgehalt kleiner 25 mg/m³). Aufgrund der schon im Fermenter eingesetzten Grobentschwefelungsverfahren (Luft, Eisensalz) ist eine genaue Aussage bezüglich der tatsächlich entstehenden Schwefelkonzentrationen nicht möglich. Grundsätzlich ist jedoch festzuhalten, dass in der Regel

- die niedrigsten Schwefelkonzentrationen bei NawaRo- und Kläranlagen auftreten
- kleine Schwankungsbreiten bei NawaRo- und Kläranlagen zu erwarten sind
- NawaRo-Biogasanlagen Gesamtschwefelgehalte im Mittel kleiner 100 mg/m³ aufweisen
- die Merkaptanschwefelkonzentration bei Gülle basierten und Bioabfallanlagen deutlich höher ist als bei Klär-, NawaRo- und Reststoffanlagen
- der Carbonylsulfid-Anteil (deutlich) unter 1 mg/m³ liegt.

Die gemessenen Ammoniakkonzentrationen lagen bei den betrachteten Anlagentypen auf geringem Niveau unterhalb von 10 mg/m³. Die geringsten Ammoniakanteile wiesen NawaRo-, Bioabfall- und Klärgasanlagen auf, die höchsten analog zum Schwefelwasserstoff die Gülle-basierten Anlagen sowie die Reststoffanlagen.

Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen lagen in der Regel unter 450 ppm, wobei auch deutlich höhere Anteile festgestellt wurden (bis zu 2.200 ppm). Eine direkte Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat ist dabei nicht festzustellen. Vermutlich spielen bei der Wasserstofffreisetzung andere betriebsbedingte Faktoren wie z. B. die Fermenterraumbeladung und die Vermischung eine entscheidende Rolle.

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) konnten bei allen Substratklassen nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen fanden sich bei Kläranlagen (bis zu 41 mg/m³ Toluol). Bei NawaRo- bzw. Abfallanlagen wurden Konzentrationen von bis zu 2 mg/m³ bzw. 4,5 mg/m³ festgestellt. Gülle- und NawaRo/Gülle-Anlagen lagen die

Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Reststoffanlagen wiesen teilweise sehr hohe Konzentrationen von bis zu 211 mg/m^3 auf.

Kohlenwasserstoffverbindungen im Bereich C2 bis C4 konnten bei keiner Biogasanlage nachgewiesen werden. Weitere Kohlenwasserstoffe ($> \text{C4}$) konnten jedoch in NawaRo- und Reststoff- und Bioabfallanlagen festgestellt werden, wobei deutlich höhere Konzentrationen bei Reststoff- und Abfallanlagen (bis zu ca. 11.000 mg/m^3) zu finden waren. NawaRo-Anlagen wiesen in der Regel einen Restkohlenwasserstoffgehalt von unter 15 mg/m^3 auf. Einzelne Anlagen können jedoch auch höhere Konzentrationen zeigen.

Alle Anlagen bis auf die Kläranlagen wiesen niedrige Silizium-Gehalte (in der Regel $< 5 \text{ mg/m}^3$) auf. Die Kläranlagen enthielten im Durchschnitt 10 mg/m^3 und max. 18 mg/m^3 . Vereinzelt können jedoch auch höhere Konzentrationen auftreten. Da die Siloxane wahrscheinlich nur über das Substrat eingebracht werden, ist hier insbesondere bei Reststoffen darauf zu achten, dass verunreinigte Substrate vermieden werden.

Der Gesamt-Chlor- und Gesamt-Fluor-Gehalt lag in der Regel für alle Anlagen auf geringem Niveau bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Gülle-Anlagen wurden teilweise hohe Gesamt-Chlor-Konzentrationen (bis zu ca. 37 mg/m^3) und Gesamt-Fluor-Konzentrationen (bis zu ca. 28 mg/m^3) nachgewiesen. Auffälligkeiten bei Abfall- und Reststoffanlagen konnten bei den Stichproben nicht gefunden werden. Aber grundsätzlich gilt, dass auch bei Chlor- und Fluor-Gehalten verunreinigte Substrate erhöhte Konzentrationen nach sich ziehen können.

Alkohole konnten im Rohbiogas nachgewiesen werden, lagen jedoch unter der Bestimmungsgrenze. Carbonsäuren konnten in signifikanter Höhe bei Gülle- (bis 218 mg/m^3) und Gülle/NawaRo-Anlagen (bis 48 mg/m^3) sowie in Reststoffanlagen (bis 44 mg/m^3) nachgewiesen werden.

Für Abfall- und Reststoffanlagen konnten als kritische Gasinhaltsstoffe Siloxane, höhere Kohlenwasserstoffe und Merkaptane identifiziert werden.

4.4 Untersuchung von Gärresten

Um einen Eindruck der Güte der Gärreste von Reststoff- und Bioabfallanlagen mit Bezug auf Anforderungen des Oberflächen- und Grundwasserschutzes zu erhalten, wurden an 5 Reststoff- und Bioabfallanlagen mehrere Proben genommen. Insbesondere bei Abfallanlagen, aber auch bei Reststoffanlagen können kontaminierte Substrate eingebracht werden, so dass die Gärreste nach einer Aufkonzentration der eingebrachten Schadstoffe durch den Abbau von Biomasse für eine Nutzung als Dünger nur noch bedingt genutzt werden könnten. Daher wurden die Gärreste auf Nährstoffe, Keime, Schwermetalle, perchlorierte Chemikalien, Arzneimittel, hormonwirksame Substanzen, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, Weichmacher, Pflanzenschutzmittel und Antibiotika untersucht.

Es wird darauf hingewiesen, dass es sich nur um Stichproben und nicht um eine statistische Verteilung handelt. Dies bedeutet, dass andere Anlagen und die beprobten Anlagen zu einem anderen Zeitpunkt oder an einer anderen Probenahmestelle andere Werte liefern können. Weitere Untersuchungen wären notwendig, um gesicherte Aussagen treffen zu können.

4.4.1 Beprobte Biogasanlagen

Tabelle 4-44 zeigt eine Übersicht der Biogasanlagen (Reststoff- und Abfallanlagen), bei denen Gärprodukte für die Analysen der Gärreste entnommen wurden.

Es handelt sich dabei um insgesamt fünf Anlagen:

- Vier Biogasanlagen (Nr. 1 bis 4), bei denen die Gärprodukte in der Landwirtschaft eingesetzt werden und zwar als Kompost oder mit anderweitiger Ausbringung.
- Eine industrielle Anlage (Nr. 5), bei der die Gärprodukte weder in der Landwirtschaft noch anderweitig in der Landschaft eingesetzt werden. Die flüssigen Gärprodukte dieser Anlage werden einer Abwasserreinigungsanlage, die Schlämme einer thermischen Nutzung zugeführt.

Die vier Anlagen mit Gärproduktnutzung in der Landwirtschaft (Nr. 1 bis 4) können wie folgt unterteilt werden:

- Zwei Anlagen, bei denen Biomüll als Substrat verwendet wird. Es handelt sich in einem Fall um eine Nassvergärungsanlage (Nr. 1) im anderen Fall um eine Trockenvergärungsanlage (Nr. 4).
- Zwei Nassvergärungsanlagen, bei denen neben verschiedenen biogenen Reststoffen Küchen- und Speiseabfälle, überlagerte Lebensmittel sowie verschiedene tierische Nebenprodukte eingesetzt werden (Nr. 2 & Nr.3).

Tabelle 4-44: Übersicht über die Biogasanlagen von denen Gärprodukte analysiert wurden

Eingangssubstrat	Verfahrensführung	Gärrestaufbereitung	Gärrestnutzung
Biomüll	Einstufige Nassfermentation, mesophil	Feststoffabtrennung, Kompostierung	Kompost (RAL)
Biogene Reststoffe, Küchen- und Speiseabfälle, tierische Nebenprodukte	Einstufige Nassfermentation, mesophil	Keine Aufbereitung	landwirtschaftliche Ausbringung
Biogene Reststoffe, Küchen- und Speiseabfälle, tierische Nebenprodukte	separate Hydrolyse Nassfermentation, mesophil	Keine Aufbereitung mech. Separation: Flüssig-Phase: biologische Reinigung Fest-Phase: Kompostierung	landwirtschaftliche Ausbringung Kompost (RAL)
Biomüll	Einstufige Trockenfermentation, thermophil	Trocknung Kompostierung	Kompost
Abfälle (AVV), z.B. Reste der Lebensmittelherstellung & Pharmaindustrie, Fettabscheiderinhalte, Biogene Abfälle, Lösemittelgemische, Schlachtabfälle, Klärschlämme	Einstufige Nassfermentation, mesophil	Entschwefelung mit Fe-Salzen	Schlämme: Verbrennung Prozesswasser: Abwasserreinigungsanlage

In der industriellen Anlage (Nr. 5) werden verschiedene Abfälle (verschiedene AVV-Nummern), sowie beispielsweise Reste aus der Lebensmittelherstellung & Pharmaindustrie, Fettabscheiderinhalte, Biogene Abfälle, Lösemittelgemische, Schlachtabfälle und Klärschlämme vergoren. Diese Anlage kann aufgrund der deutlich unterschiedlichen Substrate und der thermischen Gärprodukteverwertung der festen Gärprodukte bzw. der Einleitung des Prozesswassers in die Abwasserreinigung nicht direkt mit den anderen vier Anlagen verglichen werden, sondern muss separat bewertet werden.

4.4.2 Probenahme

Die Proben mit jeweils 3,6 L wurden entweder am Gärrestausgang des Nachgärers oder aus dem Gärrestlagerbehälter entnommen. Um frischen Gärrest aus dem Behälter und nicht den in der Leitung stehende Gärrest als Probe zu erhalten, wurde an der Probenahmestelle je nach Anlage Gärrest entnommen und verworfen. Die Probenahmegefäße wurden vor der Probenahme abgeflammt, so dass keine Fremdkei-

me in die Proben gelangen konnten. Zur Vermeidung einer weiteren Gärung während des Transports wurden die Proben sofort mit Eiswasser gekühlt.

4.4.3 Probenaufarbeitung

Insgesamt wurden elf Gärproduktproben von fünf Anlagen untersucht. Bei vier Anlagen handelte es sich um Nassvergärungsanlagen, bei einer Anlage um eine Trockenvergärungsanlage. Die Proben der Nassvergärungsanlagen wiesen hohe wässrige Anteile bzw. geringe Trockenmassegehalte auf. Für die Analytik dieser Proben wurden die festen und flüssigen Bestandteile daher separiert. Der Trockenmassegehalt der Proben der Trockenvergärungsanlage war dagegen so hoch, dass keine für die geplanten Analysen ausreichende Flüssigkeitsmenge gewonnen werden konnte.

Nach Erhalt der Proben aus den Nassvergärungsanlagen wurden diese am TZW sofort in sechs 500 ml Zentrifugenbehälter überführt und im Laborabzug 24 Stunden belüftet, um den Restgasgehalt zu entfernen. Anschließend wurden Flüssiganteil und Festanteil mit einer Zentrifuge (Firma Sigma) 15 Minuten bei 3000 rpm voneinander getrennt. Der wässrige Überstand mit etwa 600 ml bis 800 ml je Probe wurde jeweils in eine pyrolysierte 1 Liter Flasche dekantiert. Ein Luftpolster sollte bei einem eventuellen Weitergären der Probe das Zerschlagen der Flasche verhindern. Der feste Rückstand wurde für die anschließende Gefriertrocknung in Aluschälchen gefüllt und bei -18 °C eingefroren.

Für die analytische Untersuchung der wässrigen Proben wurden diese mit Leitungswasser 1:100 verdünnt und für die jeweiligen Analyseparameter in pyrolysierte 2 Liter Steilbrustflaschen abgefüllt. Gelagert wurden die Proben bei +4 °C.

Der feste eingefrorene Rückstand wurde in einer Gefriertrocknungsanlage (Firma Christ Beta 2-16) bei -25 °C und einem Unterdruck von 0,630 mbar getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff zuerst mit einem Sieb einer Maschenweite von 2 mm, danach mit 600 µm homogenisiert. Aufgrund der geringen Wassergehalte wurden die Proben aus der Trockenvergärung nur gefriergetrocknet und gesiebt.

Gärprodukte können infektiös sein. Nach Abschluss der Probennahme wurden daher alle Arbeitsmaterialien wie Zentrifugenbehälter, Messzylinder, Siebe und Spatel intensiv gereinigt. Die verwendeten Materialien wurden mit dem Mittel Bode Bacillol AF einer Wischdesinfektion unterzogen. Anschließend erfolgte die Reinigung mit einem handelsüblichen Spülmittel.

Für Untersuchungen, die am LTZ durchgeführt wurden sind Gärreste sogenannte Sonderproben, für deren Arbeitsvorgänge bestimmte Hygieneanforderungen gelten. Alle Proben dieser Kategorie müssen auf Salmonella untersucht werden. Die Proben werden unter Berücksichtigung aller Hygieneanforderungen bearbeitet.

Vorgehensweise:

- Homogenisieren der frischen Originalprobe
- Entnahme einer Teilprobe für die mikrobiologischen Untersuchungen
- Trocknung der Probe bei ca. 105°C und Bestimmung des Trocknungsverlustes
- getrocknetes Probenmaterial gut vermengen und mahlen (<1 mm)
- Mahlgut in Probengläser/-becher füllen und verschließen; Laborprobe = Rückstellprobe

Die Untersuchungen am EBI wurden unter besonderen hygienischen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt. Des Weiteren wurden übliche Vorschriften im Umgang mit Proben eingehalten, um die Proben nicht zu kontaminieren.

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen zum Vergasungsverhalten von Brennstoffen wurden die Proben luftgetrocknet und anschließend gemahlen. Eine repräsentative Probe wurde vom Mahlgut genommen.

4.4.4 Analysenmethoden

Die verdünnten wässrigen Proben wurden mit der am TZW Karlsruhe etablierten Analytik untersucht. Neben den Summenparametern TOC und AOX wurden der Chloridgehalt, sowie verschiedene aus Gewässerschutzsicht derzeit relevante anthropogene Spurenstoffe bestimmt (Tabelle 4-45). Hierbei wurden die Proben hauptsächlich mittels Festphasenextraktion oder Flüssig/flüssig-Extraktion angereichert. Anschließend wurden die verschiedenen Parameter durch Gaschromatographie oder Flüssigchromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer bestimmt.

Jeweils 200 mg des festen Rückstands wurden mit am TZW etablierten Methoden auf PFC, PAK, Phthalate und hormonell wirksame Substanzen (Steroidhormone und Alkylphenole) analysiert. Für die Analytik der Arzneimittelrückstände, Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und Antibiotika wurde ein Gesamtextrakt aus 10 g Feststoff und einem 10 ml Lösemittelgemisch aus Methanol/Acetonitril hergestellt. Danach wurden aliquote Teile wie die wässrigen Proben aufgearbeitet und analysiert.

Die Parameter TOC, AOX und Chlorid wurden nur in den wässrigen Proben analysiert.

Folgende Sonderanalysen wurden zusätzlich durchgeführt:

- Sonderanalysen I von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (Lösemittel, Kunststoffherstellung),
- Sonderanalytik II des Tensids TMDD (Schaumhemmer, Netzmittel),
- Sonderanalytik III (synthetische Süßstoffe (Zuckerersatzstoffe, Lebensmittelzusatzstoffe)),

- Sonderanalytik IV (schwerflüchtige Verbindungen, Industriechemikalien und Zwischenprodukte),
- Sonderanalytik V (Mineralölkohlenwasserstoffe) wurde aufgrund eines auffälligen Geruchs in den Proben der Anlage Nr. 4 (Trockenvergärung) durchgeführt.

Tabelle 4-45: Übersicht der Analysemethoden

Parameter	Analysemethode	
	wässriger Teil	fester Teil
Gesamt organischer Kohlenstoff (TOC)	DIN38409 H	-
Chlorid	DIN EN ISO 10304-1	-
Adsorbierbare Halogenverbindungen (AOX)	DIN EN 1485	-
Perfluorierte Verbindungen (PFC)	Festphasenanreicherung, LC/MS	Extraktion mit Methanol, LC/MS
Arzneimittelrückstände / Antibiotika	Festphasenanreicherung, LC/MS	
Pflanzenschutzmittelwirkstoffe	Festphasenanreicherung, HPLC/DAD (Diodenarray-Detektor)	
Hormonell wirksame Stoffe	Festphasenanreicherung, GC/MS	Extraktion mit n-Hexan /Aceton Gemisch, GC/MS
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Flüssig-flüssig Extraktion, GC/MS, in Anlehnung an DIN 38407-39:2011	Extraktion mit Cyclohexan, GC/MS, in Anlehnung an DIN 38407-39:2011
Weichmacher (Phthalate)	Festphasenanreicherung, GC/MS	Extraktion mit n-Hexan /Dichlormethan, clean-up, GC/MS
Sonderanalytik I (leichtflüchtige organische Verbindungen)	Purge and Trap, GC/MS	-
Sonderanalytik II (Tensid TMDD)	Festphasenanreicherung, GC/MS	-
Sonderanalytik III (Süßstoffe)	direkte Injektion, LC/MS-MS	-
Sonderanalytik IV (schwerflüchtige Verbindungen)	Festphasenanreicherung, GC/MS	-
Sonderanalytik V (Mineralölkohlenwasserstoffe)	-	In Anlehnung an DIN EN ISO 9377-2:2000

4.4.4.1 Bestimmungen von TOC, Chlorid und AOX

TOC

Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) erfolgte nach DIN 38409 H3-1 mittels katalytisch-thermischer Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxid. Das entstandene Kohlendioxid wurde durch Infrarotspektrometrie analysiert.

Chlorid

Die Chloridbestimmung wurde auf der Grundlage der DIN EN ISO 10304-1 durchgeführt. Hierbei werden die Ionen Chlorid, Fluorid, Nitrat und Sulfat flüssigchromatographisch auf einer Anionenaustausch-Säule getrennt. Als mobile Phase diente ein Carbonat/Hydrogencarbonateluent. Die Detektion erfolgte durch einen Leitfähigkeitsdetektor.

AOX

Die adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX) wurden nach DIN EN ISO 9562 (DEV H14); 02/2005 in Wasser bestimmt. Nach Ansäuern der Probe mit Salpetersäure erfolgt die Adsorption der in der Wasserprobe enthaltenen Substanzen an Aktivkohle durch Schütteln (Schüttelverfahren). Zum Schluss erfolgte eine Verbrennung der beladenen Kohle im Sauerstoffstrom und die mikrocoulometrische Bestimmung der Halogenidionen.

4.4.4.2 Per- und polyfluorierte Verbindungen

Bestimmung in wässriger Probe

Die Zielsubstanzen wurden nach Einstellen des pH-Wertes der Wasserprobe auf pH 5 an einem schwachen Anionenaustauscher (Strata X-AW, Phenomenex) angereichert. Nach dem Trocknen der Festphase wurden die Zielsubstanzen mit Methanol und ammoniakalischem Methanol eluiert. Nach weiteren Aufbereitungsschritten des Eluates wurden die perfluorierten Verbindungen mittels HPLC-MS/MS identifiziert. Die Quantifizierung erfolgt über interne isotoopenmarkierte Standards. Insgesamt wurden in den wässrigen Gärproduktproben 21 per- und polyfluorierte Einzelverbindungen analysiert.

Bestimmung in fester Probe

500 mg Probe wurden zweimal mit je 5 ml Methanol im Ultraschallbad extrahiert und anschließend zentrifugiert. Von den vereinigten organischen Phasen wurden 2 ml in 50 ml Leitungswasser überführt. Die perfluorierten Verbindungen wurden schließlich wie unter 3.2.3.1 beschrieben angereichert und analysiert. In den Feststoffproben wurden ebenfalls 21 per- und polyfluorierte Verbindungen analysiert.

4.4.4.3 Arzneimittelrückstände

Die Verbindungen wurden nach Einstellen des pH-Wertes der Wasserprobe auf pH 3 an dem Festphasenmaterial SDB1 von Baker angereichert. Nach dem Trocknen der Festphase wurden die Zielsubstanzen mit 10 ml Aceton eluiert. Nach weiteren Aufbereitungsschritten des Eluates wurden die Arzneimittelrückstände mittels HPLC-MS/MS identifiziert und quantifiziert. Insgesamt wurden 20 Arzneimittelwirkstoffe analysiert.

4.4.4.4 Antibiotika

Die Zielsubstanzen wurden nach Einstellen des pH-Wertes der Wasserprobe auf pH 5 an dem Festphasenmaterial StrataX (Phenomenex) angereichert. Nach dem Trocknen der Festphase wurden die Zielverbindungen mit einer Mischung aus Aceton und Aceton/Wasser eluiert. Nach weiteren Aufbereitungsschritten des Eluates wurden die Zielsubstanzen mittels HPLC-MS/MS identifiziert und mit Hilfe von Internen Standards quantifiziert. Insgesamt wurden 42 Antibiotikawirkstoffe analysiert.

Aufgrund der Ergebnisse (keine Antibiotika nachgewiesen in 2011, vgl. Abschnitt 4.4.5.6) wurde entschieden, im Jahr 2012 bei den festen Gärproduktproben auf diese Analytik zu Gunsten von Sonderanalysen zu verzichten

4.4.4.5 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Die Anreicherung der Substanzen wurde mittels Fest-Flüssig-Extraktion auf RP C18 Material durchgeführt. Die Elution der Pflanzenschutzmittel erfolgte mit Aceton. Anschließend wurde der Extrakt in das Messsystem injiziert und mittels HPLC/Dioden-Array-Detektor analysiert. Insgesamt wurden 72 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in den wässrigen Gärproduktproben analysiert. Da Pflanzenschutzmittelwirkstoffe überwiegend polar sind und daher meist leicht in die wässrige Phase übergehen, wurde entschieden, bei den festen Gärproduktproben auf die PSM-Analytik zu verzichten und dafür verschiedene Sonderanalysen durchzuführen.

4.4.4.6 Hormonell wirksame Stoffe

Die hormonell wirksamen Substanzen wurden aus 1 Liter wässriger Probe auf dem Festphasenmaterial StrataX (Phenomenex) angereichert. Nach der Elution mit Aceton erfolgte eine Derivatisierung mit 100 µl N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoracetamid (MSTFA). Die Bestimmung der hormonwirksamen Stoffe wurde mit der GC/MS-Technik durchgeführt. Insgesamt wurden 13 hormonwirksame Stoffe sowohl in den flüssigen Gärproduktproben als auch in den gefriergetrockneten festen Materialien analysiert.

4.4.4.7 Polyzyklische Aromatische Verbindungen (PAK)

Bestimmung in wässriger Probe

Die Bestimmung der PAK aus 1 Liter Probe erfolgte in Anlehnung an DIN 38407-39:2011 durch Flüssig/flüssig Extraktion mit 20 ml Cyclohexan. Das organische Lösemittel wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend zentrifugiert. Das Lösemittel wurde für die GC/MS-Analytik auf 1 ml eingeeengt. Insgesamt wurden 16 PAK-Einzelstoffe (EPA-PAK) sowohl in den flüssigen Gärproduktproben als auch in den gefriergetrockneten festen Materialien analysiert.

Bestimmung in fester Probe

Für die Analytik des festen Anteils in Anlehnung an DIN 38407-39:2011 wurde 200 mg Gärprodukt zweimal mit je 5 ml Cyclohexan im Ultraschallbad extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Kieselgel aufgereinigt. Die Messung erfolgte mit der GC/MS-Technik.

4.4.4.8 Weichmacher – Phthalate

Bestimmung im wässrigen Teil

Für die Analytik der Weichmacher wurden 500 ml Probe auf 2 g Chromabond C18 Hydra-Glaskartuschen angereichert. Eluiert wurden die Phthalate mit 5 ml Ethylacetat. Nach Reduzierung des Eluatvolumens auf 200 µl erfolgte die Bestimmung mit der GC/MS-Technik. Insgesamt wurden zehn Einzelstoffe sowohl in den flüssigen Gärproduktproben als auch in den gefriergetrockneten festen Materialien analysiert.

Bestimmung im festen Teil

200 mg Probe wurden mit 10 ml Lösemittelgemisch Hexan/Dichlormethan 60:40 im Ultraschallbad extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Chromabond C18 Hydra aufgereinigt. Die Messung erfolgte mit der GC/MS-Technik.

4.4.4.9 Leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC)

Für die Bestimmung der flüchtigen organischen Verbindungen wurden 10 ml Probe mittels Headspace Trap an einem Trägermaterial adsorbiert und anschließend thermisch desorbiert. Schließlich wurde die Messung mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie durchgeführt. Insgesamt wurden zwei leichtflüchtige organische Verbindungen (1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan) in der Flüssigphase der Industrieanlage (Nr. 5) analysiert.

4.4.4.10 Tensid - 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD)

200 ml Probe wurden nach Einstellung auf pH-Wert 7 mittels Festphasenextraktion (StrataX, 100 mg) angereichert. Nach der Trocknung im Stickstoffstrom wurde die Elution mit 4 ml Ethylacetat durchgeführt. Nach weiteren Aufbereitungsschritten des Eluates erfolgte die Bestimmung mit einem GC/MS-System. Dieses Tensid wurde in der Flüssigphase der Industrieanlage analysiert, da in einem GC/MS-Screening Hinweise auf derartige Substanzen gefunden wurden.

4.4.4.11 Süßstoffe

Die Süßstoffe wurden durch Direktinjektion mit einem LC/MS-MS-System analysiert. Es handelt sich dabei um eine am TZW in den Jahren 2008/2009 entwickelte spurenanalytische Methode zur Bestimmung von künstlichen Süßstoffen [54]. An ausgewählten Proben (je eine flüssige Gärproduktprobe von jeder Nassvergärungsanlage, 2 Proben von der Industrieanlage Nr. 5) wurden vier wichtige Süßstoffe bestimmt.

4.4.4.12 Schwerflüchtige organische Verbindungen

Für die Analyse der Verbindungen wurden 500 ml Wasserprobe auf pH 8,5 eingestellt. Anschließend erfolgte die Anreicherung auf 2 g C18 Material. Nach Trocknung des Sorbents im Stickstoffstrom wurden die Analyte mit 6 ml Aceton eluiert und mittels GC/MS-Technik bestimmt. Insgesamt wurden 60 schwerflüchtige organische Verbindungen nur in der Flüssigphase der Industrieanlage analysiert, da in einem GC/MS-Screening Hinweise auf derartige Substanzen gefunden wurden.

4.4.4.13 Mineralölkohlenwasserstoffe

Die Mineralölkohlenwasserstoffe in 200 mg Feststoff wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 9377-2:2000 „Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie“ analysiert. Hierbei wurde die Probe mit 100 ml Cyclohexan 20 min im Ultraschallbad extrahiert. Ein aliquoter Teil wurde anschließend über 1 g Florisil gereinigt. Nach der Reduzierung des Lösemittelvolumens im Stickstoffstrom auf 1 ml wurde der Zielparame-ter mittels GC/FID-Technik bestimmt. Es handelt sich dabei um die Summe von C10- bis C40-Kohlenwasserstoffen. Dieser Parameter wurde aufgrund eines auffal- lenden Geruches in der Gärproduktprobe der Trockenvergärungsanlage (Anlage Nr. 4) bestimmt.

4.4.4.14 Anorganische Parameter

Die folgenden Untersuchungen wurden am LTZ durchgeführt.

Der Gesamt-N wurde nach Kjeldahl (Methodenbuch III 4.1.1 VDLUFA), der Gesamt-Ammonium-N nach der Destillationsmethode (EN ISO 11885) bestimmt.

Die Bestimmung der Gesamtgehalte an mineralischen Elementen und Schwermetallen erfolgte im Königswasseraufschluss (Methodenbuch VII 2.1.2 VDLUFA) durch Vermessung mit der optischen Plasmaemissionsspektrometrie (ICP-OES) (P, K, Mg, Ca) (Methodenbuch VII 2.2.2.6 VDLUFA) und Plasmaemissionsspektrometrie mit Massendetektion (ICPMS) (As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Tl, Zn, U) (Methodenbuch VII 2.2.3.1 VDLUFA).

4.4.4.15 Mikrobiologische Untersuchungen

Salmonellen

Die Untersuchung auf Salmonellen erfolgte gemäß Methodenbuch der Bundesgemeinschaft Kompost [55] (BGK IV C1 bzw. V1.3). Dabei handelte es sich im Prinzip um die ISO-Methode 6579/2002 mit geringfügigen Anpassungen auf den Bioabfallbereich. Im Rahmen der hier vorgestellten seuchenhygienischen Untersuchungsparameter ist die Untersuchung auf Salmonellen am Bedeutendsten.

Escherichia coli

Die Bestimmung des Fäkalindikators E. coli erfolgte nach einem horizontalen Verfahren (d.h., die Methode kann (nahezu) unabhängig von der Probenart eingesetzt werden) gemäß Methode AOAC 991.14 [56].

Intestinale Enterokokken

Methode

Die Bestimmung von Enterokokken erfolgte gemäß Methodenbuch der Bundesgemeinschaft Kompost (BGK IV C4) für feste und flüssige Stoffe. Die Methode nennt Richtwerte für Input-Output-Kontrollen für Gärprodukte, die gemäß den Hinweisen zum Vollzug der BioAbfV bei $< 5 \times 10^3$ KBE/g liegen.

Alternativmethoden

Zur Bestimmung von intestinalen Enterokokken kommen Alternativmethoden in Betracht, auf die in diesem Zusammenhang hingewiesen werden muss, die aber im Rahmen dieses Projekts nicht angewendet worden sind. Es handelt sich hierbei um Methoden, die üblicherweise bei Wasseruntersuchungen gemäß TrinkwV angewendet werden, nämlich die ISO 7899-1 (Fluoreszenzverfahren) und die ISO 7899-2 (Membranfilterverfahren).

Beide Methoden haben den Nachteil, dass ihr Anwendungsbereich nicht ohne weiteres auf zähflüssige Matrices wie Gärprodukte übertragen werden kann. Modifikationen dieser Methoden sind möglich, die jedoch deutlich höhere Nachweisgrenzen nach sich ziehen. Zudem stellt sich in Fachkreisen stets die Frage der Akzeptanz einer solchen modifizierten Methode.

Hintergrundinformationen

Es muss darauf hingewiesen werden, dass der Begriff „intestinale Enterokokken“ je nach Fachgebiet unterschiedlich verstanden wird. Im Bioabfall-Bereich handelt es sich um eine Gruppe von Bakterien, die die Charakteristika der Methode nach BGK IV C4 erfüllen. Auf dem Gebiet der Wasseruntersuchungen erfolgt die Definition nach der ISO 7899. Beide Methoden prüfen dabei ganz unterschiedliche biochemische Charakteristika der Mikroorganismen ab. Dies führt dazu, dass auch zwei unterschiedliche Gruppen von Mikroorganismen erfasst werden, die zwar einen großen Überschneidungsbereich haben, aber nicht vollständig deckungsgleich sind.

Begrifflichkeiten: Mit dem Begriff „Fäkalstreptokokken“ aus der TrinkwV 1990 wurde eine Vielzahl verschiedener Streptokokkenarten, die sich durch den Besitz des so genannten Lancefield-Gruppen-Antigens D auszeichnen (so genannte D-Streptokokken), erfasst. Neuerdings fasst man die meisten Arten zu einer Gattung *Enterococcus* zusammen, die im Wesentlichen die Arten *E. hirae*, *E. durans*, *E. faecalis* und *E. faecium* beinhaltet. Diese werden als intestinale Enterokokken bezeichnet. Deshalb wird der Parameter seit der TrinkwV 2001 als „Enterokokken“ und nicht mehr mit dem alten Begriff „Fäkalstreptokokken“ bezeichnet [57].

Beiden Methoden gemein ist der Umstand, dass sie ursprünglich dazu entwickelt wurden, die intestinalen Enterokokken/Fäkalstreptokokken durch eine überschaubare Anzahl an biochemischen bzw. serologischen Reaktionen einfach und praktikabel nachzuweisen. Dies hat im medizinischen Bereich und bei der Untersuchung von Wasser oder Siedlungsabfällen seine Berechtigung. Eine achtlose Übertragung der Methode auf andere Anwendungsbereiche wie z. B. Proben aus der Landwirtschaft oder der Umwelt kann aber zu Fehlinterpretationen führen, weil es hier auch harmlose Epiphyten und Saprophyten bis hin zu nützlichen Probiotika gibt, die durch ihr ähnliches biochemisches Profil fälschlicherweise als intestinale Enterokokken/ Fäkalstreptokokken identifiziert werden, ohne dass diese aus menschlichen/tierischen Ausscheidungen abstammen oder virulente Eigenschaften besitzen. Bestes Beispiel hierfür sind bestimmte Stämme von *Enterococcus faecium*, die als Probiotika in Futtermitteln oder als Zusatz von Siliermitteln zur Steuerung des Gärverlaufs in Silagen verwendet werden.

Die Untersuchung auf intestinale Enterokokken ist im Bereich der Gärprodukte immer dann sinnvoll, wenn es nicht nur um diese Keimgruppe selbst geht, sondern auch um das, was ihre Existenz stellvertretend bescheinigt. Experten wie Dr. Philipp (Institut

für Umwelt und Tierhygiene der Uni Hohenheim) empfehlen Enterokokken generell dort sinnvoll zu untersuchen, wo es um thermische Prozesse hinsichtlich der Abtötung relevanter Organismen geht, also bei Temperaturen weit über 50 °C. Dadurch hat man ein Verfahren, das in der Temperaturresistenz neben der Mehrzahl der nicht sporenbildenden Bakterien auch beinahe die ganze Palette der Viren abdeckt und insbesondere auch die schwer zu untersuchenden Parasiten. **Für mesophile Anlagen kommt dieses Untersuchungsverfahren demnach nur bedingt in Frage.**

Clostridien

Die Bestimmung der sulfitreduzierenden Clostridien erfolgte gemäß DIN 10103. Clostridien decken ein weites Feld ab von harmlosen und (biotechnologisch) sogar nützlichen Arten bis hin zu Krankheitserregern. Aus diesem Grund ist eine Artbestimmung stets wünschenswert, in der Realität mitunter aber nicht zu erreichen, weil die biochemische Differenzierung oft schwierig zu interpretieren ist und auf lückenhafte Datenbanken angewiesen ist. Clostridienuntersuchungen werden aber auch stellvertretend durchgeführt, weil sie durch ihre Eigenschaft als Sporenbildner typische Hygienisierungsprozesse (z. B. 70 °C, 1h) überstehen und dadurch Umgebungsbedingungen anzeigen können, die auch ein Überleben von Parasiteneiern oder anderen Sporenbildnern ermöglichen.

4.4.4.16 Schwermetalle und brenntechnische Analysen

Die Schwermetallanalyse und die brenntechnische Analysen der Gärreste wurden nach den in Tabelle 4-46 aufgeführten Normen durchgeführt und hier daher nicht näher erläutert.

Tabelle 4-46: Methoden zur Analyse von Schwermetallen und brenntechnischen Kennwerten

Untersuchungsparameter	Analysemethode
Wassergehalt	DIN 51718
Asche	DIN 51719
Flüchtige Bestandteile	DIN 51720
org. Trockensubstanz (oTS)	DIN 51719
Elementaranalyse	DIN E 15104
Brennwert	DIN 51900-1
Schwefel	DIN 51400-2 (Grote-Krekeler)
Chlor	DIN 51400-2 (Grote-Krekeler)
Schwermetalle: Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn / Hg	DIN EN ISO 11885 / DIN EN 1483-E12-4

4.4.5 Analyseergebnisse

4.4.5.1 Charakterisierung der Brennstoffe

Die Feuchte, die Asche und die flüchtigen Bestandteile sind für einen Brennstoff charakteristische Größen (s. Tabelle 4-47). Zu erkennen ist, dass die Feuchte sowohl innerhalb der Anlage als auch zwischen den Anlagen schwanken kann. Sie liegt jedoch bei einer Nassfermentation bei über 96 - 99 Mass.-%. Bei der Trockenfermentation liegt sie deutlich darunter bei 55 – 70 Mass.-%. Die Aschegehalte liegen für andere Brennstoffe sehr hoch zwischen 28 und 48 Mass.-%. Dies ist auf den Abbau der organischen Masse zurückzuführen, so dass inerte Materialien wie die Asche aufkonzentriert werden. Die Flüchtigen Bestandteile, die beim Erhitzen der Probe in die Gasphase übertreten liegen zwischen 40 und 78 Mass.-%. Nur die Probe der zweiten Messung der Reststoffanlage 2 weicht davon nach unten ab. Grundsätzlich hängen der Aschegehalt und die flüchtigen Bestandteile von den Substraten und des Abbaugrades ab.

Tabelle 4-47: Wasser, Asche und Flüchtige Bestandteile von Gärresten

Anlage	Mes- sung	Grobe Feuchte	Hygros- kopische Feuchte	Wasser- gehalt	TM	Asche- gehalt	Flüchtige Bestand- teile
	Nr.	Mass.-% von FM	Mass.-% von FM lufttrocken	Mass.-% von FM	Mass.-% von FM	Mass.-% von TS	Mass.-% von TS
Abfall 1	1	96,6	11,4	97	3	36,9	43,7
	2	99,11	4,45	99,1	0,9	36	46,18
Abfall 2	1	67,9	6,4	70	30	33,2	42,7
	2	55,41	1,75	56,2	43,8	47,53	40,46
Reststoff 1	1	95,5	14,6	96,2	3,8	31	49,2
	2	96,26	12,89	96,7	3,3	34,8	39,6
Reststoff 2	1	95,9	10,6	96,3	3,7	33,3	47,5
	2	95,74	15,66	96,4	3,6	28,38	16,76
Reststoff 3	1	99,24	13,03	99,3	0,7	39,12	45,51

Eine weitere Charakterisierung der Gärreste als Ersatzbrennstoff erfolgt über die elementare Zusammensetzung (s. Tabelle 4-48). Im Wesentlichen hängt der Brennwert vom Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Gärrestes ab, was auch zu beobachten ist. Durch die Schwankungen in der Elementarzusammensetzung schwanken die Brennwerte ebenfalls.

Tabelle 4-48: Elementaranalyse und Brennwert von Gärresten

Anlage	Mes- sung	N	C	H	O	S	Brennwert
	Nr.	Mass.-% von TM	Mass.-% von TM	Mass.-% von TM	Mass.-% von TM	Mass.-% von TM	kJ/kg
Abfall 1	1	4,02	31,6	3,93	-	0,143	12.607
	2	2,82	27,33	3,85	38,8	0,18	10.992
Abfall 2	1	1,85	29,07	3,43	-	0,118	11.013
	2	1,55	23,52	3,14	43,6		9.092
Reststoff 1	1	5	36,45	4,98	-	0,332	15.878
	2	5,1	28,94	4,71	37,4	0,45	12.985
Reststoff 2	1	5,89	33,1	4,4	-	0,359	13.713
	2	4,56	28,17	5,49	37,6	0,44	12.371
Reststoff 3	1	3,43	22,73	4,34	36,8	0,17	9.339

4.4.5.2 Pflanzenbaulich relevante Inhaltsstoffe von Gärprodukten

Allgemeine Parameter

Die **Trockenmasse(TM)-Gehalte** der untersuchten flüssigen Gärprodukte betragen im Mittel 3 - 4 % FM mit einer sehr geringen Schwankungsbreite. Gärprodukte aus dem Endlager sind damit - sofern keine weitere Aufbereitung erfolgt - ähnlich wie Gülle durchweg sehr dünnflüssige Produkte, die ein rasches Einsickern bei Ausbringung auf unbewachsenem Boden ermöglichen, wodurch N-(NH₃-)Verluste reduziert werden können. Ursache für die Absenkung der TM-Gehalte in Gärprodukten ist der Abbau von organischer Trockenmasse im Verlauf des Gärprozesses. In der einzelnen Biogasanlage schwanken die TM-Gehalte meist nur wenig. Nur bei der Abfallanlage 2 liegen die TM-Gehalte im Bereich von 30 % FM, vergleichbar mit einer Feststoffphase nach Separierung. In dieser Anlage schwanken die Werte jedoch stark.

Der **pH-Wert** der Gärprodukte fällt mit mittleren Werten von 8,0 recht hoch aus. Ursache ist auch hier der Abbau von organischer Trockenmasse im Verlauf des Gärprozesses, in dessen Folge es zu einer vermehrten Freisetzung von Kalzium-Ionen kommt. Bei Gärprodukten besteht deshalb eine höhere Gefahr der Ammoniakausgasung als bei Gülle. Unterschiede zwischen den Anlagen bestehen nicht. Auffällig ist die geringere Streubreite der pH-Werte bezogen auf die einzelne Anlage. Eine Bewertung der Gärprodukte anhand von Mittelwerten führt deshalb kaum zu Fehlbeurteilungen.

Die geprüften Gärprodukte weisen auf Grund ihrer Dünnschmelze nur gering schwankende Rohdichten (Volumengewichte) von im Mittel 0,97 bis 0,99 kg/Liter auf. Sie können deshalb in der Praxis problemlos gewichtsbezogen bewertet und behandelt werden.

Wertstoffe

Die Gehalte an **organischer Substanz (OS)** liegen bei den flüssigen Gärprodukten im Mittel bei 56 kg/t. Gülle enthält beispielsweise mit 70 - 80 kg/t FM gesichert höhere OS-Gehalte, jedoch mit geringerer Abbaustabilität. Berechnet man aus dem Angebot an organischer Substanz die Kohlenstoffmenge, die letztendlich für eine Humusproduktion (= repr. C) zur Verfügung stehen könnte, so ergeben sich im Falle der flüssigen Gärprodukte ca. 3 kg repr. C/t FM, bei der festen Variante ca. 33 kg repr. C/t FM. Dies bedeutet, dass nur mit den festen Gärprodukten ein ausreichender C-Ersatz stattfindet. Im Falle einer Düngung mit flüssigen Gärprodukten muss ein weiterer C-Input zum Erhalt des Humushaushalts bzw. der Bodenfruchtbarkeit erfolgen.

Das **C/N-Verhältnis** der flüssigen Gärprodukte liegt in Abhängigkeit von den eingesetzten Bioabfällen zwischen 5:1 bis 16:1 und somit deutlich und statistisch gesichert niedriger als in Gülle (im Mittel 10 bis 11:1). Bei der Verwertung von Gärprodukten ist deshalb mit einer zügigeren N-Mineralisierung zu rechnen, die sich positiv auf die N-Düngeeffizienz auswirken dürfte (soweit die größere Abbaustabilität der restlichen OS dem nicht entgegensteht).

Die Zufuhr an **basisch wirksamer Substanz (BWS)** mit flüssigen Gärprodukten fällt im Mittel mit etwa 4,0 kg CaO/t FM relativ gering aus, Standort Nr. 4 liefert mit etwa 27 kg CaO/t FM deutlich mehr. Zwischen den Anlagen und zu verschiedenen Probenahmeterminen gibt es Unterschiede, die an Hand einer Analyse im Zuge einer landwirtschaftlichen Verwertung Berücksichtigung finden sollten. Allerdings ist, unabhängig von den festgestellten Differenzierungen, kaum mit einer messbaren Kalkwirkung bei der landwirtschaftlichen Verwertung flüssiger Gärprodukte zu rechnen. Bei Gaben von 30 t/ha FM würde nur etwa 1 dt/ha CaO ausgebracht, eine Kalkmenge, die den pH-Zustand des Bodens kaum beeinflusst. Anders verhält es sich bei den festen Gärprodukten Nr. 4. In diesem Fall würden mit einer Düngermenge von 15 t FM/ha ca. 4 dt/ha CaO im Sinne einer Erhaltungskalkung ausgebracht werden.

Nährstoffe

Die flüssigen Gärprodukte enthalten erhebliche Gesamtgehalte an **Stickstoff** von im Mittel 5 - 6 kg/t FM, die in der Regel aus Gründen einer ausgeglichenen Nährstoffbilanz den begrenzenden Faktor für die Höhe der Gärproduktgaben bilden können (Ausnahme: Flächen mit hoher P-Versorgung!). Ca. 70 - 75 % des N-Gesamtgehaltes liegen als Ammonium-N vor. Zwischen den Anlagentypen bestehen bei beiden Stickstoff-Komponenten keine Unterschiede mit Ausnahme des Standort-

tes Nr. 1 mit sehr niedrigen Gehalten von 1,7 bzw. 1,9 kg/t FM Gesamt-N bzw. ca. 50 % Ammoniumanteil. Die Gesamt-N-Gehalte am Standort Nr. 4 sind besonders beim 2. Probeentnahmeterrain höher, die Ammonium-N-Gehalte jedoch mit 40 % bis 50 % niedriger. Dies ist für separierte Gärprodukte als typisch zu bewerten.

Ebenso sind die Gesamtgehalte an **Phosphor** am Standort Nr. 4 um 60 % bis 80 % höher als bei den flüssigen Formen. Dies beruht darauf, dass bei einer Separierung/Entwässerung nur ein Teil des löslichen Phosphats mit der Flüssigphase abgetrennt wird, während der organische P-Anteil nahezu quantitativ im Feststoff verbleibt.

Noch deutlicher werden die Unterschiede bei den Nährstoffen **Kalium**, **Magnesium**, **Calcium** und **Schwefel**, die in den festen Gärprodukten um ein vielfaches konzentrierter vorliegen als in den flüssigen. Inwieweit hierbei die Zusammensetzung und Art der Eingangssubstrate eine Rolle gespielt haben, entzieht sich den Kenntnissen des Autors.

Für Nährstoffkalkulationen im Rahmen einer Düngung bzw. Nährstoffbilanzierung nach der DüV sind durchweg die relativ großen Streuungen zu beachten. Die mittleren Bereiche sind damit strenggenommen nur geeignet, um die Größenordnung der Nährstoffanteile von Gärprodukten abzuschätzen. Für die einzelne Anlage bzw. bei der Verwendung der Gärprodukte als organisch-mineralische Dünger in der Landwirtschaft ist zu empfehlen, in regelmäßigen Abständen Einzeluntersuchungen durchzuführen, um mit diesen Anlagen-bezogenen Daten zu gewährleisten, dass Fehlkalkulationen vermieden werden.

Empfehlungen

Da die Verfügbarkeit aller Nährstoffe der untersuchten Gärprodukte sehr gut ist, muss deren Verwendung unter Beachtung der BioAbfV und DüV als Dünger genau berechnet und eine standort-, wie kulturabhängige Ausbringung erfolgen. Hierbei gilt, besonders auf eine verlustfreie Ausbringung zu achten, da in Folge der hohen Ammoniumgehalte und pH-Werte die Dünger besonders anfällig gegenüber Ammoniakverlusten sind. Daher muss eine zeitnahe Einarbeitung der Dünger im Falle einer Aufbringung auf nicht bewachsenem Boden erfolgen. Ebenso ist auf eine mengenmäßig angepasste Düngerrhöhe mit Phosphat zu achten, damit die P-Gehalte der entsprechenden Böden nicht weiter steigen mit der Folge eines erhöhten Risikos an P-Austrägen über Erosion oder Makroporenfluss. Da Phosphat nach DüV im 6 jährigen Turnus saldiert werden muss, ist auch dieser Forderung entsprechend früh Rechnung zu tragen.

Fazit

Die im Rahmen des Projektes untersuchten Gärprodukte lagen hinsichtlich Nährstoffzusammensetzung und Nährstoffgehalte, aber auch im Hinblick auf die Schwermetallgehalte im Rahmen sog. BioAbfV-Anlagen.

Werden diese Gärprodukte – insbesondere die flüssigen - nach guter fachlicher Praxis in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion eingesetzt, kann die Nährstoffversorgung mit Phosphor, Magnesium und Schwefel, aber auch in der Regel mit Spurennährstoffen sichergestellt werden. Je nach Kultur und Ertragserwartung sind einzig Kalium und Stickstoff zu ergänzen, um optimale Erträge und Qualitäten zu erzielen. Ebenso ist die Zufuhr an humusreproduzierbarem Kohlenstoff sowie basisch wirksamer Substanzen als Qualitätsmerkmal zu sehen. Hierdurch wird der Erhalt einer standorttypischen Bodenfruchtbarkeit gefördert, wodurch wiederum Einflüsse auf die Umwelt (Erosion, Stoffverlagerungen etc.) vermindert werden.

Werden die gesetzlichen Rahmenbedingungen wie eine standort- und kulturabhängige Düngebedarfsermittlung sowie die Vorgaben der BioAbfV und der DüngeV eingehalten, sind keine zusätzlichen Umweltbelastungen durch Nährstoffe und Schwermetalle zu erwarten.

Die Gärprodukte sollten daher regelmäßig untersucht (BioAbfV!), der richtige Düngemitteltyp (DüMV) definiert und deklariert sowie eine entsprechende Gütesicherung gewählt und durchgeführt werden.

4.4.5.3 Schwermetalle

Die Gärreste der Vergärungsversuche der Reststoffe wurde auf Schwermetalle untersucht, um einen Eindruck zu erhalten inwieweit die Gärreste der Monochargen für eine Düngung geeignet wären. Die Versuche Lebensmittelreste, Kartoffelpülpe, Biertreber und der Gärrest des Inokolums wurden per Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) auf folgende 45 Elemente untersucht:

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr.

Der Versuch Schlachtabfall wurde per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf 22 Elemente untersucht:

Al, Au, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn.

Nachgewiesen wurden folgende Elemente:

Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr.

In Tabelle 4-49 und Tabelle 4-50 sind die nachgewiesenen Elementkonzentrationen aufgelistet. Die erhöhten Werte für Natrium (Na), Kalium (K), Phosphor (P), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) sind teilweise bedingt durch die Nährsalz- bzw. Pufferzugaben. Auffällig ist vor allem der Eintrag von Aluminium (Al), Arsen (As), Silicium (Si), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Blei (Pb) durch die Substrate.

Tabelle 4-49: Nachgewiesene Elemente in den Gärresten (Teil 1)

	Impfmaterial	Kartoffelpülpe	Lebensmittelreste	Biertreber	Einheit
Al	1	0,6	39	9,8	mg/l
As	0,008	0,006	0,043	0,037	mg/l
Sb	0,16	0,15	0,23	0,1	mg/l
Ba	0,22	0,08	0,33	0,31	mg/l
Ca	61	40	100	66	mg/l
Cd	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,017	mg/l
Co	0,072	0,061	0,12	0,082	mg/l
Cr	0,01	0,021	1,5	0,078	mg/l
Cu	0,95	1	1,7	1,6	mg/l
Fe	24	27	85	40	mg/l
Ga	< 0,01	< 0,01	0,02	0,06	mg/l
K	530	450	480	180	mg/l
Mg	26	40	50	35	mg/l
Mn	0,79	0,33	1,2	0,98	mg/l
Mo	0,03	< 0,02	0,12	0,02	mg/l
Na	4650	5630	5550	2610	mg/l
Ni	0,075	0,21	1,2	0,18	mg/l
P	140	180	190	140	mg/l
Pb	0,03	0,05	0,1	0,11	mg/l
Rb	0,57	0,42	0,49	0,21	mg/l
Si	28	22	82	63	mg/l

Tabelle 4-50: Nachgewiesene Elemente in den Gärresten (Teil 2)

	Impfmateriale	Kartoffelpülpe	Lebensmittelreste	Biertreber	Einheit
Sn	0,045	0,056	0,066	0,049	mg/l
Sr	0,42	0,17	0,44	0,51	mg/l
Th	< 0,005	< 0,005	0,01	< 0,005	mg/l
Ti	0,08	0,06	1,6	0,59	mg/l
V	< 0,01	< 0,01	0,08	0,02	mg/l
Y	< 0,005	< 0,005	0,017	0,005	mg/l
Zn	1,6	2,8	3,3	3,3	mg/l
Zr	< 0,02	< 0,02	0,05	0,06	mg/l

Um die Gehalte der Schwermetalle Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Blei (Pb) und Zink (Zn) besser einordnen zu können sind diese in Tabelle 4-51 Grenzwerten der Düngemittelverordnung (DüMV) und der Bioabfallverordnung (BioAbfV) gegenübergestellt. Die gemessenen Konzentrationen wurden dafür von mg/l in mg/kg_{TS} umgerechnet. Überschreitungen von Grenzwerten sind rot und kritische Konzentrationen orange markiert.

In der BioAbfV werden zwei Gruppen von Grenzwerten geführt, in Tabelle 4-51 als „Grenzwerte 1“ und „Grenzwerte 2“ benannt. Abhängig von diesen Grenzwertgruppen können 20 Tonnen beziehungsweise 30 Tonnen Trockenmasse (TM) Material pro Hektar in einem Zeitrahmen von 3 Jahren ausgebracht werden [49].

Tabelle 4-51: Vergleich der Schwermetallgehalte mit Grenzwerten nach DüMV [48] und BiOAbfV [49]

Element	Kartoffel- pülpe	Lebens- mittelreste	Bier- treber	Schlacht- abfall	Grenz- werte DüMV	Grenz- werte 1 BiOAbfV 1)	Grenz- werte 2 BiOAbfV 2)	Einheit
As	0,3	1,8	3,3	-	40	-	-	mg/kg _{TS}
Cd	-	-	1,5	-	1,5	1,5	1	mg/kg _{TS}
Cr	1,0	61,7	7,0	28,4	2 (CrVI)	100	70	mg/kg _{TS}
Cu	49,0	70,0	142,9	23,7	-	100	70	mg/kg _{TS}
Hg	-	-	-	-	1	1	0,7	mg/kg _{TS}
Ni	10,3	49,4	16,1	4,4	80	50	35	mg/kg _{TS}
Pb	2,5	4,1	9,8	24,7	150	150	100	mg/kg _{TS}
Tl	-	-	-	-	1	-	-	mg/kg _{TS}
Zn	137,3	135,8	294,6	444,2	-	400	300	mg/kg _{TS}

Keine Beanstandung: grün

Kritische Konzentrationen: orange

Grenzwertüberschreitung: rot

1) Grenzwert für die Ausbringung von 20 t/ha innerhalb von 3 Jahren bezogen auf die Trockenmasse des Gärrests

2) Grenzwert für die Ausbringung von 30 t/ha innerhalb von 3 Jahren bezogen auf die Trockenmasse des Gärrests

Allgemein lässt sich feststellen, dass es zu einer Anreicherung von Schwermetallen und anderen Inerten während der Fermentation kommt. Ursache hierfür ist die Abnahme der Substratmasse aufgrund der Biogaserzeugung (Organikabbau zu Biogas). Bei einem Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den Grenzwerten der Bioabfallverordnung (BiOAbfV) ist festzustellen, dass diese teilweise (Cd, Cu und Ni) tangiert bzw. überschritten werden (s. Tabelle 4-51). Im Gegensatz dazu werden die Grenzwerte der Düngemittelverordnung nicht erreicht (s. Tabelle 4-51), da die Grenzwerte der Düngemittelverordnung höher liegen als die der Bioabfallverordnung. Am kritischsten hinsichtlich der Schwermetallgehalte stellt sich der Biertreber dar. Die Grenzwerte der BiOAbfV für Cadmium und Kupfer werden nicht eingehalten. Diese Anreicherung könnte durch die Verwendung von Kupfergerätschaften (Braukessel etc.) im Brauprozess erklärt werden. Der Schlachtabfall zeigt einen sehr hohen Wert an Zink. Schweinegülle weist von Natur aus einen relativ hohen Anteil von Zink auf. Wenn dieser Sachverhalt auf den eingesetzten Schlachtabfall übertragen wird, ist der hohe Zinkgehalt erklärbar. Auch die Lebensmittelreste zeigen kritische Schwermetallkonzentrationen. Der Grenzwert für Nickel (BiOAbfV) wird überschritten

und der für Kupfer wird erreicht. Auch Chrom ist in erhöhten Mengen vorhanden. Da die Lebensmittelreste sehr heterogen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind, ist hier eine Erklärung für die Herkunft der Schwermetalle schwierig. Denkbar wäre z.B., dass Schwermetalle aus Pestiziden stammen (Kupfersalze werden bspw. als Fungizide eingesetzt). Am unkritischsten zeigt sich der Gärrest der Kartoffelpülpe. Nur der Kupfergehalt kommt in die Nähe des Grenzwertes, welcher wiederum durch den eventuellen Einsatz von Pestiziden erklärt werden kann.

Mit Hilfe der Trockenmasse der Gärreste wurden die auszubringenden Gärreste als Frachten in Tonnen pro Hektar und Jahr ausgerechnet und sind in Tabelle 4-52 entsprechend dargestellt. Falls die Grenzwerte 1 bzw. 2 der BiOAbfV nicht eingehalten werden, sind die Felder rot hinterlegt (siehe Tabelle 4-51). Diese Gärreste dürfen nicht ausgebracht werden. Somit ist nur der Gärrest der Kartoffelpülpe nach beiden Grenzwertgruppen ausbringbar. Der Gärrest der Lebensmittelreste hält nur die Grenzwertgruppe 1 ein und darf dementsprechend weniger ausgebracht werden. Die Gärreste des Biertreibers bzw. Schlachtabfalls halten jeweils keine der beiden Grenzwertgruppen ein und sind demnach nicht für die Ausbringung geeignet.

Tabelle 4-52: Mögliche Ausbringung von Gärrestfrachten nach Grenzwerten

	Kartoffelpülpe	Lebensmittelreste	Biertreber	Schlachtabfall	Einheit
BiOAbfV 1 [20t/(ha*3a)]	65,4	54,9	119,0 Cu und Cd	132,0 Zn	t/(ha*a)
BiOAbfV 2 [30t/(ha*3a)]	98,0	82,3 Ni	178,6 Cu	198,0 Zn	t/(ha*a)

Es ergeben sich je Verordnung unterschiedliche Konsequenzen. Nach der BiOAbfV dürfte nur der Gärrest der Kartoffelpülpe und der Lebensmittelreste weiterverarbeitet werden (z.B. Kompost oder Ausbringung auf Äcker). Die anderen Gärreste müssten entsprechend aufgearbeitet oder fachgerecht entsorgt werden. Laut den Grenzwerten der DüMV dürften alle Gärreste als Dünger eingesetzt werden.

In einem weiteren Schritt wurden die Gärreste realer Bioabfall- und Reststoffanlagen untersucht. Hierbei wurden auch auf Daten zurückgegriffen, die die Betreiber regelmäßig ermittelt haben. Diese wurden durch die Messungen bestätigt. In Abbildung 4-37 bis Abbildung 4-39 ist zu erkennen, dass die Grenzwerte der im Vergleich zur Düngemittelverordnung strengeren Bioabfallverordnung bei den untersuchten Abfallanlagen nur beim Chrom und Ni sowie bei den Reststoffanlagen nur beim Cu und Zn erreicht bzw. überschritten werden. Dies bedeutet, dass nahezu alle Gärreste unter Beachtung der Bioabfallverordnung als Dünger ausgebracht werden dürften. Im Vergleich mit den Werten der Monochargen ist zu schließen, dass durch Vermischen von Substraten eine Grenzwertüberschreitung vermieden werden kann. Dennoch gilt

grundsätzlich, dass der Eintrag von Schwermetallen in den Fermenter zu vermeiden bzw. zu beachten ist.

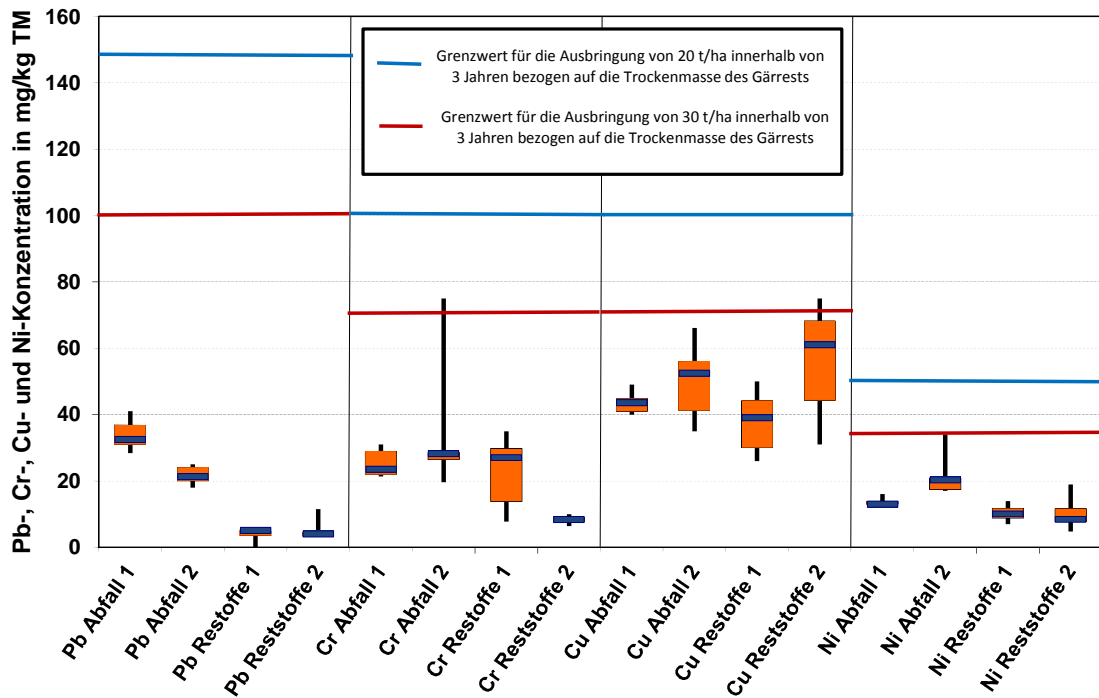


Abbildung 4-37: Pb-, Cr-, Cu-, Ni-Konzentration in Gärresten von Abfall- und Reststoffanlagen

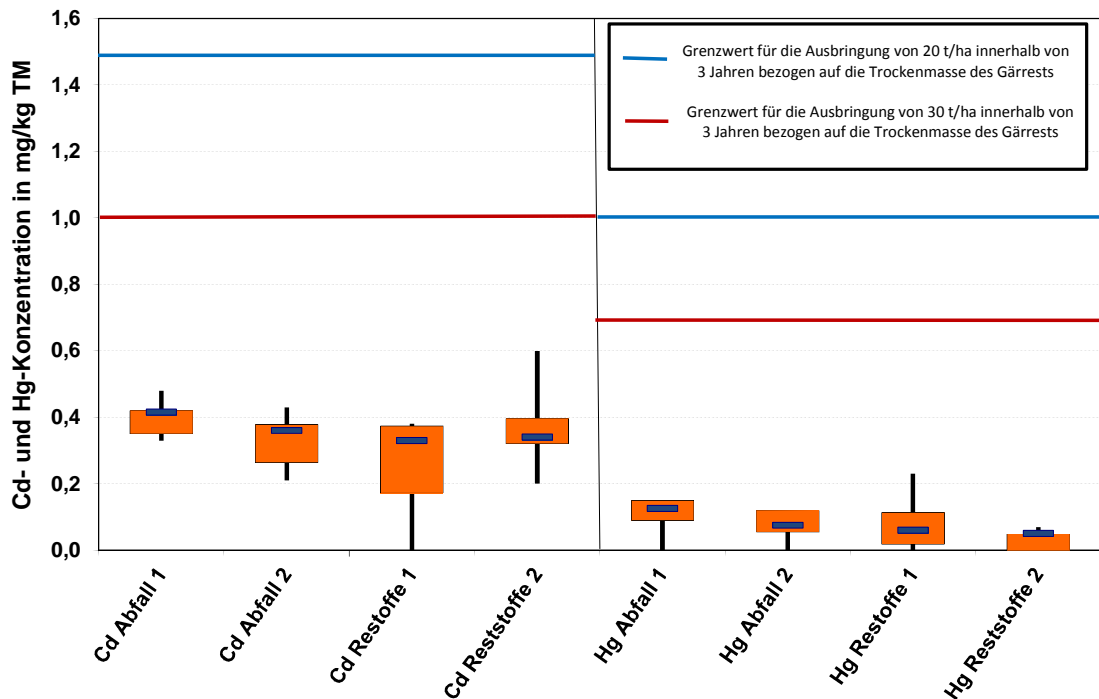


Abbildung 4-38: Cd- und Hg-Konzentration in Gärresten von Abfall- und Reststoffanlagen

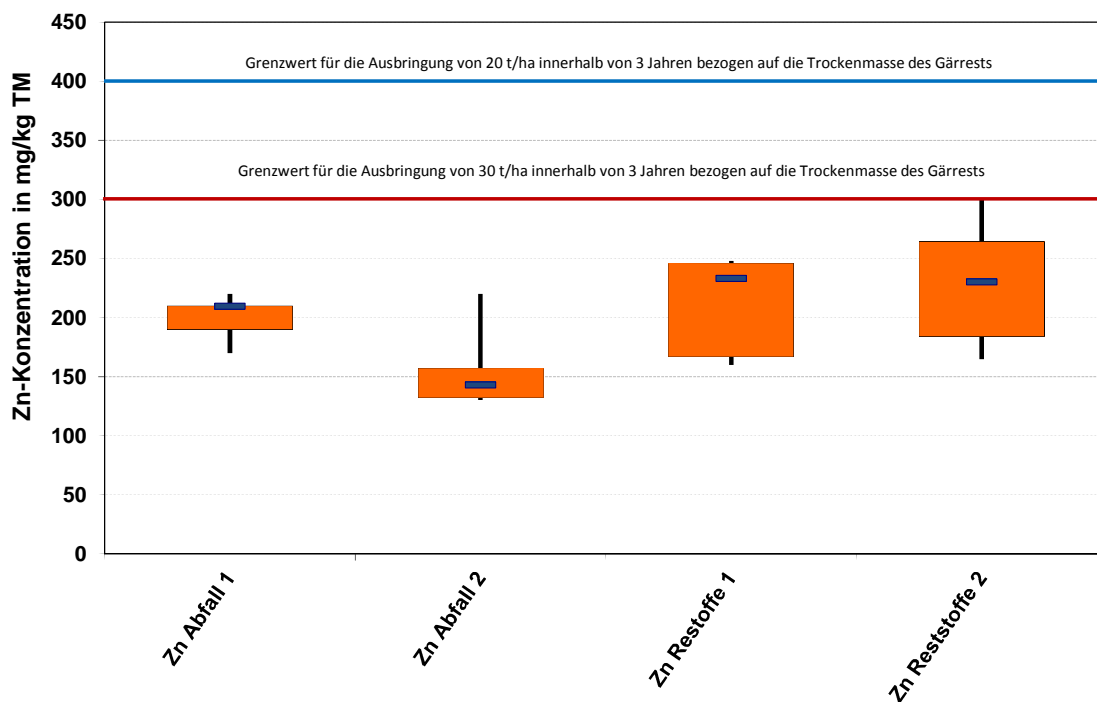


Abbildung 4-39: Zn-Konzentration in Gärresten von Abfall- und Reststoffanlagen

4.4.5.4 Per- und polyfluorierte Verbindungen

Verwendung und Eintragspfade

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) werden weltweit seit über 50 Jahren industriell hergestellt und in einer Vielzahl von Produkten und Anwendungen eingesetzt [58]. Sie finden zum Beispiel Anwendung in Antihalt-Beschichtungen für Pfannen, als Regenschutz bei Bekleidungen, in Feuerlöschschäumen oder zur Papierveredlung. PFC sind in der Umwelt inzwischen weit verbreitet und können auch im Blut und in der Muttermilch von Menschen nachgewiesen werden. Im nordrhein-westfälischen Hochsauerlandkreis setzten Landwirte einen Bodenhilfsstoff ein, der als Bioabfallgemisch deklariert, aber mit Klärschlamm kontaminiert war und sehr hohe Rückstände perfluorierter Chemikalien enthielt. Regen schwemmte die Chemikalien in umliegende Gewässer aus. Betroffen waren Zuläufe der Möhnetalsperre, die die Bevölkerung im Kreis Arnsberg mit Trinkwasser versorgt [59].

In [60] wurde festgestellt, dass die Hauptquellen von PFOS im Abfallstrom von der Teppichbranche (ca. 74%), gefolgt von Feuerlöschschäumen (ca. 20%) und der Galvanikindustrie (ca. 5%) zu suchen sind.

Fluortelomeralkohole (FTOH) und andere Stoffe werden in großem Maßstab zu verschiedenen oberflächenaktiven Chemikalien weiterverarbeitet und sind auch als Rückstände in Polymeren enthalten. Aus diesen Verbindungen werden Kunstfaserbeschichtungen hergestellt, die Textilien, Papier und Bauprodukte veredeln, indem

sie sie wasser-, fett- oder schmutzabweisend machen. Bei den Textilien handelt es sich vorrangig um Outdoor-, Sport-, Arbeitsschutztextilien, Sitzbezüge und Teppiche. Diese Substanzen sind außerdem in Polituren, Wachsen, Allzweckreinigern, Fensterreinigern und Imprägniersprays vorhanden und werden auch bei der Herstellung von Farben und Klebstoffen verwendet. Produzenten von Lebensmittelverpackungen nutzen bestimmte PFC für wasser- und fettabweisende Beschichtungen [59].

PFC können auf verschiedenen Eintragspfaden in die Gewässer gelangen. Hierzu gehören Emissionen aus der Produktion und der Anwendung in der Industrie, kommunale Kläranlagenabläufe, Abschwemmungen aus PFC-verunreinigten Feststoffen, wie z. B. durch Klärschlämme, Emissionen durch die Anwendung von PFC-haltigen Feuerlöschschäumen sowie die atmosphärische Deposition. Sofern nicht individuelle dominante Punktquellen vorhanden sind, gelten die Einträge aus kommunalen Kläranlagen derzeit als die Haupteintragsquelle, welche quasi die Grundlast in die Oberflächengewässer einbringen. Die daraus in den größeren Oberflächengewässern resultierenden Konzentrationen sind im Regelfall sehr niedrig [58].

Aufgrund des hohen Einsatzes und der Persistenz dieser Stoffe werden Spuren verschiedener niedermolekularer Perfluorotenside mittlerweile ubiquitär in der aquatischen Umwelt gefunden. Diese Verbindungen passieren naturnahe Wasseraufbereitungsschritte und können nur durch eine weiter gehende Wasseraufbereitung, z. B. mit Aktivkohle, aufwendig aus dem Rohwasser entfernt werden. Wo es technisch möglich ist, sollten daher poly- und perfluorierte Verbindungen nach Möglichkeit nicht mehr eingesetzt, sondern durch weniger persistente und toxikologisch weniger bedenkliche Produkte ersetzt werden [58].

Grenzwerte

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit empfehlen das UBA und die Trinkwasserkommission (TWK) des Bundesgesundheitsministeriums beim UBA die Einhaltung eines lebenslang gesundheitlich duldbaren Trinkwasserleitwertes von 0,3 µg/L PFC für die Summe aus Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonat (PFOS). Als Vorsorgewert halten sie für Summen stark akkumulierender PFC einen Jahresmittelwert von maximal 0,1 µg/L für angemessen [59].

Im April 2013 wurde von Vertretern von EU-Parlament und Ministerrat beschlossen, PFOS (Perfluorooctansulfonat) entsprechend dem EU-Vorschlag zur Überarbeitung der Liste prioritärer Stoffe als prioritär gefährlichen Stoff einzustufen. Stoffe, die in der Risikoliste aufgeführt sind, dürfen nur begrenzt oder gar nicht mehr in Gewässer eingeleitet werden [61].

Für die Novellierung der Klärschlammverordnung ist die bundesweite Übernahme eines Grenzwertes für Klärschlämme geplant – vor allem unter Beachtung der derzeit bekanntesten PFC-Verbindungen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonat (PFOS)[59]. Der Arbeitsentwurf der Klärschlammverordnung vom August 2010

[62] enthält für die PFC-Summe aus PFOA und PFOS einen Wert von 0,1 mg / kg TS. In einigen Bundesländern, etwa Nordrhein-Westfalen, gelten bereits Grenzwerte für PFC in Klärschlämmen, die auf landwirtschaftlichen Flächen zur Düngung eingesetzt werden, dort müssen 0,1 mg PFC/kg TS Klärschlamm unterschritten sein [59]. Weitere Bundesländer (z. B. Baden-Württemberg) möchten aus Vorsorgegründen und auch im Hinblick auf mögliche Rechtsfolgen der Produkthaftung aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung aussteigen, weshalb die landwirtschaftliche Officialberatung in Baden-Württemberg von einer landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm bereits seit 2001 abrät [63].

Nach der Düngemittelverordnung vom Dezember 2012 [64] ist die Einhaltung des Grenzwerts von 0,1 mg/kg TS für die Summe aus Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonat (PFOS) Voraussetzung für die Zulassung als Düngemittel. Ab einem PFC-Gehalt von 0,05 mg/kg TS sind die Düngemittel zu kennzeichnen. Für Düngemittel, zu deren Herstellung Klärschlämme verwendet wurden und die in den Verkehr gebracht werden, gelten noch bis zum 31.12.2014 Übergangsvorschriften (§ 10), danach sind die genannten Grenzwerte einzuhalten.

Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), deren Salze sowie Perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF) wurden in den Anhang B des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen (POP) mit akzeptierten Anwendungen und spezifischen Ausnahmen aufgenommen. Die Vertragsstaaten sind dazu verpflichtet, Produktion und Einsatz einzuschränken [60]. Dem Übereinkommen zufolge müssen in Abfällen enthaltene persistente organische Schadstoffe zerstört oder unumkehrbar in Stoffe umgewandelt werden, die keine vergleichbaren Eigenschaften aufweisen, soweit nicht andere Verfahren unter Umweltgesichtspunkten vorzuziehen sind [65].

In Biogasanlagen-Fermenter können PFC beispielsweise über Papier, Pappe, Lebensmittelverpackungen oder Textilien, die mit PFC behandelt wurden, eingetragen werden.

Ergebnisse

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden 20 unterschiedliche perfluorierte Verbindungen in den flüssigen und festen Gärproduktproben bestimmt, darunter, die derzeit im Focus stehenden Verbindungen PFOA und PFOS. Die Untersuchungsergebnisse für Einzelsubstanzen mit Positivbefunden zeigt Tabelle 4-53.

Tabelle 4-53: PFC-Gehalte in festen und flüssigen Gärproduktproben aus den untersuchten Anlagen

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
PFC in Flüssigphase, Bestimmungsgrenze BG: 0,1 µg/L										
PFC in Festphase, BG: 0,0005 mg/kg TS										
H4PFDS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
H4PFDS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,009	0,004
H4PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
H4PFOS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,0009	0,0009	0,006
PFDA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
PFDA	< BG	0,001	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,0008	0,003	0,003
PFDaA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
PFDaA	< BG	0,001	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,008	0,001	0,001
PFOA	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
PFOA	0,0009	0,0005	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,0008	0,0005	0,0006
PFOS	< BG	< BG	< BG	0,37	< BG	0,12	--	--	0,23	0,24
PFOS	0,0090	0,0030	< BG	0,002	0,0019	0,003	< BG	0,003	0,003	0,011
Σ PFC in Flüssigphase in µg/L	< BG	< BG	< BG	0,37	< BG	0,12	--	--	0,23	0,24
Σ PFC in Festphase in mg/kg TS	0,0099	0,0055	< BG	0,002	0,0019	0,003	< BG	0,0135	0,0174	0,0256

Flüssigphase

In den flüssigen Gärproduktproben wurden die höchsten Konzentrationen für PFOS mit Werten von 0,12 und 0,37 µg/L bei den Anlagen Nr. 2 + 3 festgestellt. Die Gehalte im Gärprodukt der Industrieanlage (Nr. 5) lagen mit Werten von 0,23 und 0,24 µg/L in der gleichen Größenordnung. Andere PFC-Einzelstoffe konnten nicht festgestellt werden.

Festphase

Die höchste Summenkonzentration von PFOA und PFOS wurde mit 0,0116 mg/kg TS in einer Probe aus der Industrieanlage (Nr. 5) gemessen. Der höchste Summengehalt für alle untersuchten PFC-Verbindungen betrug in dieser Probe 0,0256 mg/kg TS. Beide Werte liegen um den Faktor vier bis acht unter dem Wert 0,1 mg/kg TS des Grenzwertes für Klärschlamm und Düngemittel.

Nach [60] ist zu vermuten, dass PFOS sich aufgrund seines Adsorptionsverhaltens und tendenziell eher geringen Wasserlöslichkeitspotentials stärker in den Schlämmen anreichert.

Die weiteren analysierten 14 PFC-Einzelstoffe konnten nicht nachgewiesen werden.

Fazit

Die in den flüssigen Gärprodukten gemessenen PFC-Konzentrationen liegen etwas über dem Bereich des diskutierten Vorsorgewertes für Trinkwasser von 0,1 µg/L. Wenn diese Gärprodukte in der Landwirtschaft ausgebracht werden, ist aufgrund der Verdünnung im Zuge der Grundwasserneubildung kurzfristig mit keinen negativen Folgen für die Gewässer zu rechnen. Die Auswirkungen einer längerfristigen Ausbringung (mögliche Akkumulation im Boden) können derzeit jedoch noch nicht beurteilt werden (Forschungsbedarf).

Die Möglichkeit eines direkten Eintrags in die Oberflächengewässer infolge von Abwassermengen ist ebenfalls in Betracht zu ziehen.

4.4.5.5 Arzneimittelrückstände

Verwendung und Eintragspfade

In Deutschland werden jährlich allein im Rahmen der gesetzlichen Krankenversicherung, d. h. ohne rezeptfreie und privatärztlich verschriebene Humanarzneimittel, etwa 25.000 Tonnen arzneilich wirksame Bestandteile von Humanarzneimittel an die Versicherten abgegeben [66].

Damit die Stoffe im menschlichen Körper ihre beabsichtigte Wirkung entfalten können, werden die Arzneimittelwirkstoffe in der Regel auf Stabilität optimiert. Dies hat zur Folge, dass die Wirkstoffe oft nicht vollständig im Körper verstoffwechselt werden, sondern vorwiegend über den Urin und zum Teil unverändert wieder ausgeschieden werden, wodurch sie in das häusliche Abwasser gelangen. Die gewollte Stabilität der Moleküle verhindert ihren biologischen Abbau in den Kläranlagen, die i. d. R. auf dem Belebtschlammverfahren basieren: abhängig vom betrachteten Wirkstoff werden Eliminationsraten zwischen 0 und 100 Prozent beobachtet. Die diffusen Einträge über die häuslichen Abwässer stellen die Hauptquelle für Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt dar. Als wesentliche Punktquellen gelten Produktionsstätten für Arzneimittel sowie Krankenhäuser und andere medizinische Einrichtungen (z.B. Pflegeheime) [67].

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden 20 unterschiedliche Arzneimittelwirkstoffe in den flüssigen und festen Gärprodukten analysiert. In Tabelle 4-54 werden ausschließlich Untersuchungsergebnisse von flüssigen und festen Gärproduktproben mit Positivbefunden aufgeführt.

Tabelle 4-54: Arzneimittelwirkstoffe in flüssigen und festen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
Arzneimittelrückstände in Flüssigphase: Bestimmungsgrenze BG = 1 µg/L										
Arzneimittelrückstände in Festphase: BG: 0,02 mg/kg - 0,05 mg/kg TS										
Dimethylaminophenazon	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	21	31
Dimethylaminophenazon	--	< BG	--	< BG	--	< BG	--	< BG	0,12	0,21
Metoprolol	3,0	(0,6)	4,5	4,2	2,9	(0,6)	--	--	(0,4)	(0,4)
Metoprolol	0,16	0,03	0,09	0,10	0,08	0,05	0,02	(0,01)	0,02	0,02
Phenazon	< BG	(0,3)	< BG	(0,4)	< BG	1,1	--	--	4,7	10
Phenazon	--	< BG	--	< BG	--	< BG	--	< BG	2,5	6,7
Salbutamol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	2,4
Salbutamol	--	< BG	--	< BG	--	< BG	--	< BG	< BG	< BG
4-FAA	--	< BG	--	< BG	--	< BG	--	--	7,6	60
4-FAA, BG 0,4 mg/kg TS	--	< BG	--	< BG	--	< BG	--	< BG	< BG	(0,24)
4-AAA (Acetylaminoantipyrin)	1.500	(0,5)	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	1,2	11
4-AAA, BG: 0,2 mg/kg TS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Ketoprofen	--	< BG	--	< BG	--	< BG	--	--	6,3	16
Ketoprofen	0,01	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,04	0,12
Ibuprofen	110	110	43	31	26	12	--	--	4,7	5,5
Ibuprofen	1,2	0,96	0,35	0,19	0,31	0,23	0,75	0,9	< BG	< BG
Diclofenac	2,9	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Diclofenac	0,35	0,29	0,05	0,07	0,04	0,07	1,1	0,16	0,06	0,09
Carbamazepin	(0,7)	< BG	3,5	2,1	4,3	2,3	--	--	(0,4)	(0,3)
Carbamazepin	0,03	0,02	0,08	0,08	0,10	0,08	0,03	0,02	0,03	0,02
Σ in Flüssigphase in µg/L	1.617	110	51	37	33	15,4	--	--	46	136
Σ in Festphase in mg/kg TS	1,8	1,3	0,6	0,4	0,5	0,4	1,9	1,1	2,7	7,0

Die Untersuchungsergebnisse für einige ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe mit Positivbefunden werden nachfolgend näher erläutert.

a) Metoprolol

Verwendung

Metoprolol (Betablocker) wird üblicherweise angewendet bei Bluthochdruck, verschiedenen Herzkrankheiten und zur vorbeugenden Behandlung der Migräne [68].

Ergebnisse

Die höchsten Konzentrationen wurden mit Werten von 4,2 und 4,5 µg/L in den beiden flüssigen Gärproduktproben aus der Anlage Nr. 2 festgestellt. Bei den Anlagen Nr. 1 und Nr. 3 wurden mit rd. 3 µg/L, jeweils beim ersten Termin, demgegenüber etwas niedrigere Werte ermittelt. Beim jeweils zweiten Termin und bei der Industrieanlage wurden nur geringe Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze, die 1 µg/L beträgt, festgestellt.

In den festen Gärproduktproben wurden mit 0,16 mg/kg TS bei Anlage Nr. 1 die höchsten Metoprolol-Gehalte gemessen.

Vergleich

Im Main lagen die Metoprolol-Konzentrationen in den Jahren 2009/2010 etwa im Bereich 0,07 bis 0,14 µg/L. Die Konzentrationen sind gegenüber den Jahren 2006 bis

2008 deutlich angestiegen. Die Konzentrationsanstiege wurden auf eine Zunahme der Verordnungsmengen zurückgeführt [69].

b) 4-AAA (4-Acetylaminoantipyrin)

Herkunft

Bei 4-AAA (4-Acetylaminoantipyrin) handelt es sich um ein Abbauprodukt des Schmerzmittels Metamizol.

Ergebnisse

In der flüssigen Gärproduktprobe vom 28.09.2011 aus der Anlage Nr. 1 wurde mit 1500 µg/L einmalig ein sehr hoher Wert festgestellt. Nur in der Industrieanlage (Nr. 5) wurde dieser Wirkstoff, allerdings mit deutlich niedrigeren Konzentrationen von 1,2 bzw. 11 µg/L, ebenfalls nachgewiesen.

In den festen Gärproduktproben konnte dieser Wirkstoff nicht nachgewiesen werden.

c) Ibuprofen

Verwendung

Bei Ibuprofen handelt es sich um eine schmerz- und entzündungshemmende Substanz aus der Gruppe der Analgetika und (nichtsteroidalen) Antirheumatika, die vor allem bei akuten und chronischen Gelenk- und Wirbelsäulenerkrankungen eingesetzt wird [70].

Ergebnisse

Ibuprofen wurde in allen acht flüssigen Gärproduktproben in Konzentrationen zwischen 4,7 und 110 µg/L festgestellt, wobei der Maximalwert von 110 µg/L zweimal in den beiden Proben aus der Anlage Nr. 1 auftrat. Bei Anlage Nr. 1 handelt es sich um eine Anlage, die mit Biomüll betrieben wird. Bei der Anlage Nr. 2 lagen die Konzentrationen zwischen 31 und 43 µg/L, bei der Anlage Nr. 3 zwischen 12 und 26 µg/L. Bei Anlage Nr. 5 waren die Ibuprofenkonzentrationen mit Werten um 5 µg/L am niedrigsten.

In den festen Gärproduktproben aus den Anlagen Nr. 1 bis 4 wurde Ibuprofen mit Gehalten zwischen 0,19 und 1,2 mg/kg TS nachgewiesen. Der höchste Wert von 1,2 mg/kg TS wurde ebenfalls in der Anlage Nr. 1 festgestellt.

d) 4. Diclofenac

Verwendung und gesetzliche Regelungen

Diclofenac hat als schmerzstillendes, entzündungshemmendes Mittel (sogen. Nicht-opioid-Analgetikum) und Antirheumatikum ein breites Einsatzgebiet und wird in großen Mengen verwendet [71].

Diclofenac ist in den Vorschlag der EU-Kommission vom 31.01.2012 zur Fortschreibung der Liste der prioritären Stoffe aufgenommen worden. Für Diclofenac in Binnengewässern ist darin ein Jahresdurchschnittswert von 0,1 µg/L als Umweltqualitätsnorm vorgesehen [72]. Im April 2013 wurde entschieden, die drei Arzneimittel Diclofenac, 17 alpha-Ethinylestradiol und 17 beta-Estradiol zunächst in eine sogen. Überwachungsliste einzubeziehen. Die Standards gelten ab 2018. Bis 2027 (sechs Jahre später als von der Kommission vorgeschlagen) muss der gute chemische Zustand erreicht werden [55] [73].

Ergebnisse

Diclofenac wurde lediglich in der flüssigen Gärproduktprobe vom 28.09.2011 aus der Anlage Nr. 1 mit einer Konzentration von 2,9 µg/L festgestellt (Abbildung 4-40). In den anderen sieben Flüssigproben konnte Diclofenac nicht nachgewiesen werden (BG: 1 µg/L).

Auch in den festen Gärproduktproben aus der Anlage Nr. 1 wurden mit 0,35 und 0,29 mg/kg TS im Vergleich zu den Anlagen Nr. 2, 3 und 5 erhöhte Diclofenackonzentrationen festgestellt. Nur die Gärproduktprobe aus der Anlage Nr. 4 (Trockenvergärungsanlage) lag am 25.10.2011 mit 1,1 mg/kg TS noch höher. Wie bereits oben beschrieben, konnte aufgrund des hohen TS-Gehaltes hier keine flüssige Gärproduktprobe analysiert werden.

Vergleich

In der Abb. 4,3 erfolgt ein Vergleich zwischen den Diclofenac-Ergebnissen der flüssigen Gärproduktanalysen aus dem vorliegenden Projekt mit Ergebnissen von verschiedenen Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern.

In Abbildung 4-40 ist zu erkennen, dass der an der Gärproduktprobe gemessene Maximalwert von 2,9 µg/L etwas höher liegt als die Konzentrationen in den Abläufen kommunaler Kläranlagen (Stichproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen im Bereich 1,6 bis 2,3 µg/L) und deutlich höher liegt als die Konzentrationen im Rhein 2003 bzw. 2011 (bei Köln) und in der Nidda 2008 (Hessen), die bei max. 0,4 µg/L lagen.

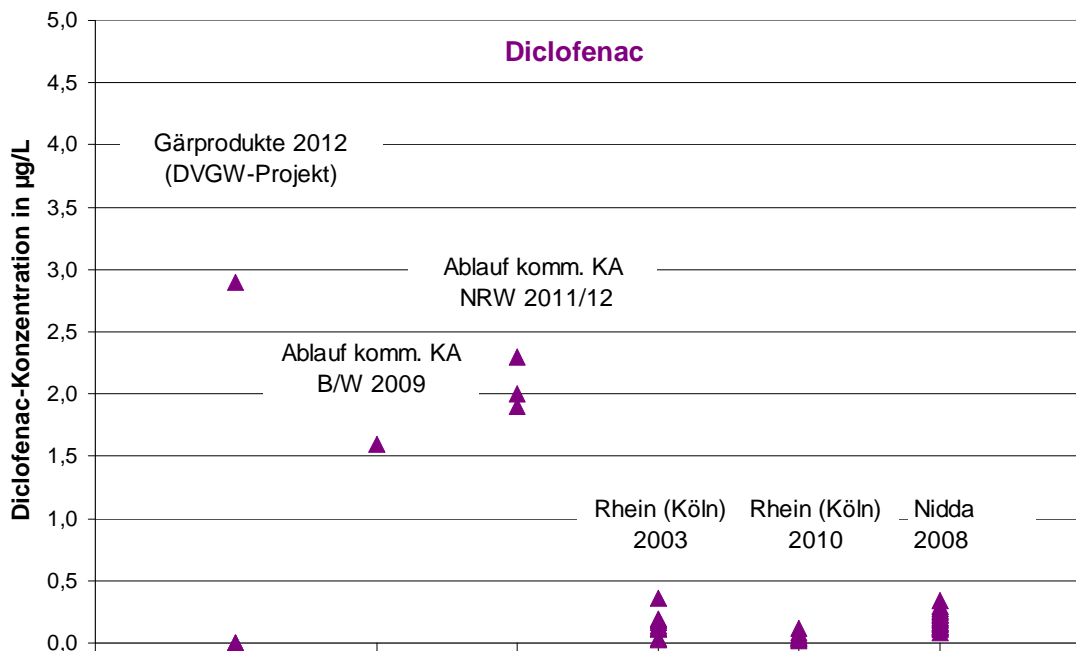


Abbildung 4-40: Vergleich der Ergebnisse der flüssigen Gärprodukte für Diclofenac mit Ergebnissen von Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern (Bestimmungsgrenzen Diclofenac in Gärprodukten 1 µg/L, übrige Bestimmungsgrenzen < 1 µg/L)

e) 5. Carbamazepin

Verwendung:

Carbamazepin ist das weltweit am häufigsten verwendete Antiepileptikum[71]. Es wird zur Vorbeugung von Krampfanfällen eingesetzt. Carbamazepin wird auch zur Behandlung von Nervenschmerzen eingesetzt[74].

Ergebnisse

Carbamazepin wurde in den flüssigen Gärproduktproben der Anlagen Nr. 2 und Nr. 3 mit Konzentrationen zwischen 2,1 und 4,3 µg/L festgestellt. In den Anlagen Nr. 1 und Nr. 5 lagen die gemessenen Konzentrationen im Spurenbereich unterhalb der Bestimmungsgrenze, die 1 µg/L beträgt.

Vergleich

Vier der acht an flüssigen Gärproduktproben gemessenen Carbamazepin-Werte liegen über 2 µg/L und damit höher als die Konzentrationen in den Stichproben von Abläufen kommunaler Kläranlagen (Stichproben aus Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen im Bereich 0,5 bis 1,7 µg/L, Abbildung 4-41). Im Vergleich zu den Konzentrationen in Oberflächengewässern liegen die Werte der flüssigen Gärproduktproben i. d. R. erheblich höher (Oberrhein 2011, im Bereich 0,1 µg/L). Damit ergibt sich für Carbamazepin ein ähnliches Bild wie für Diclofenac (Abbildung 4-40).

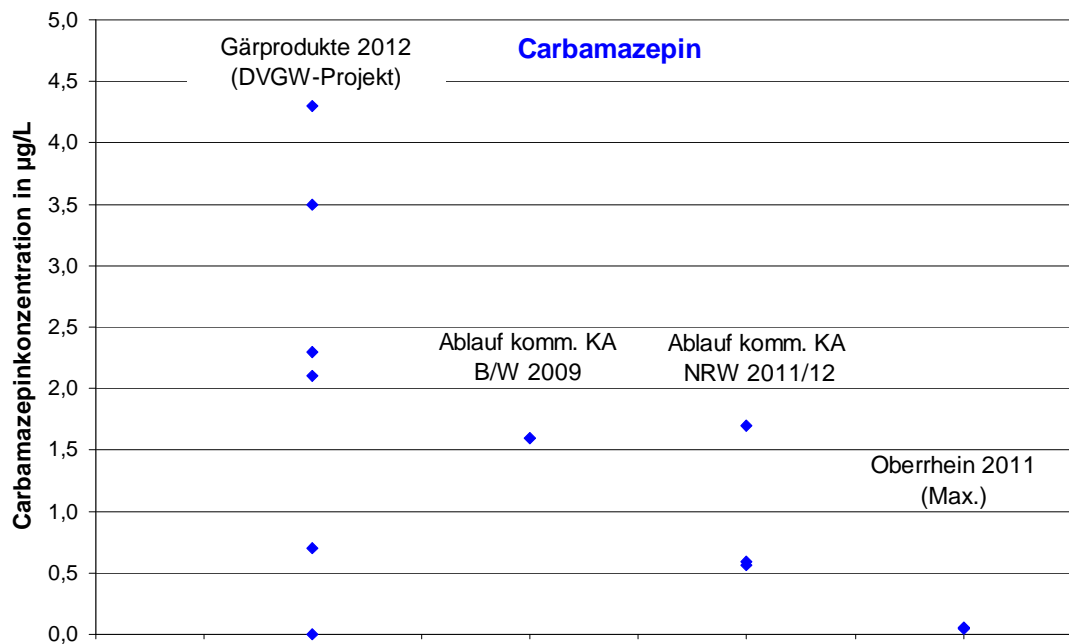


Abbildung 4-41: Vergleich der Ergebnisse der flüssigen Gärprodukte für Carbamazepin mit Ergebnissen von Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern (Bestimmungsgrenzen Carbamazepin in Gärprodukten 1 µg/L, übrige Bestimmungsgrenzen < 1 µg/L)

Weitere Arzneimittelrückstände

Die weiteren Arzneimittelrückstände Dimethylaminophenazon, Phenazon, Salbutamol, 4-FAA (4-Formylaminoantipyren) und Ketoprofen wurden insbesondere in den flüssigen Gärproduktproben der Industrieanlage (Nr. 5) festgestellt. Der Maximalwert dieser Stoffe wurde mit 60 µg/L für 4-FAA in der Probe vom 24.05.2012 gemessen, wobei es sich um einen weiteren Metaboliten von Metamizol handelt. Diese Arzneimittelbefunde in den Gärproduktproben der Anlage Nr. 5 dürften teilweise auf die Einleitung von Produktionsabwässern zurückzuführen sein, teilweise werden dort jedoch auch kommunale Abwässer in den Fermentationsprozess eingeleitet.

Zusammenfassende Bewertung der Arzneimittelrückstände

Insgesamt wurden zehn (von 20 analysierten) Arzneimittelrückstände in den flüssigen Gärproduktproben gefunden (Tabelle 4-55).

Tabelle 4-55: : Arzneimittelrückstände mit Positivbefunden in den flüssigen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert (incl. Werte kleiner Bestimmungsgrenze BG von 1 µg/L)

Parameter	Proben- anzahl	Positiv- befunde	Median	Mittelwert	Max.
4-AAA (Acetylaminoantipyren)	8	4	0,3	189,1	1500
Ibuprofen, BG	8	8	28,5	42,8	110
4-FAA	5	2	0,0	13,5	60
Dimethylaminophenazon	8	2	0,0	6,5	31
Ketoprofen	5	2	0,0	4,5	16
Metoprolol	8	8	1,8	2,1	4,5
Phenazon	8	5	0,4	2,1	10
Carbamazepin	8	7	1,4	1,7	4,3
Diclofenac	8	1	0,0	0,4	2,9
Salbutamol	8	1	0,0	0,3	2,4

Bei der Mittelwertbildung in Tabelle 4-55 wurden auch Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze einbezogen, die für alle untersuchten Arzneimittelrückstände aufgrund der schwierigen Matrix der Gärprodukte 1 µg/L betrug.

- In vier der untersuchten acht flüssigen Gärproduktproben wurde das Schmerzmittel-Abbauprodukt 4-AAA (4-Acetylaminoantipyren), davon in einem Fall mit einer sehr hohen Konzentration von 1.500 µg/L (Anlage Nr. 1) nachgewiesen, die zu dem hohen Mittelwert für diesen Wirkstoff führte.
- Der Wirkstoff Ibuprofen (Schmerzmittel) wurde in allen acht untersuchten flüssigen Gärproduktproben oft in relativ hohen Konzentrationen zwischen 5 und 110 µg/L (Anlage Nr. 1) festgestellt. Daraus resultierten sowohl der hohe Mittelwert als auch der hohe Medianwert.
- Metoprolol (Betablocker) wurde ebenfalls in allen acht untersuchten flüssigen Gärproduktproben, jedoch im Vergleich zu Ibuprofen auf deutlich niedrigerem Konzentrationsniveau, von Werten im Bereich der Bestimmungsgrenze bis zu max. 4,5 µg/L (Anlage Nr. 2) gemessen.
- Das Antiepileptikum Carbamazepin wurde in sieben flüssigen Gärproduktproben mit Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze bis zu max. 4,3 µg/L (Anlage Nr. 3) festgestellt.
- Der im April 2013 in die Überwachungsliste für prioritäre Stoffe aufgenommene Wirkstoff Diclofenac wurde lediglich in einer Probe mit einer Konzentration von 2,9 µg/L (Anlage Nr. 1) nachgewiesen.

Die in nahezu allen flüssigen Gärproduktproben gefundenen Arzneimittelrückstände Ibuprofen, Metoprolol und Carbamazepin wurden auch in nahezu allen festen Gärproduktproben nachgewiesen. Zudem wurde auch Diclofenac in allen untersuchten festen Gärproduktproben gefunden (Tabelle 4-56).

Tabelle 4-56: Arzneimittelrückstände mit Positivbefunden in den festen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Probenanzahl	Positivbefunde	Median	Mittelwert	Max.
Phenazon	6	2	0,00	1,5	6,7
Ibuprofen	10	8	0,33	0,5	1,2
Diclofenac	10	10	0,08	0,2	1,1
Metoprolol	10	10	0,04	0,1	0,2
Dimethylaminophenazon	6	2	0,00	0,1	0,2
Carbamazepin	10	10	0,03	0,05	0,1
4-FAA, BG 0,4 mg/kg	6	1	0,00	0,04	0,2
Ketoprofen	10	3	0,00	0,02	0,1
Salbutamol	6	0	0,00	0	0
4-AAA, BG: 0,2 mg/kg	10	0	0,00	0	0

Die höchsten Gehalte von Arzneimittelrückständen wurden mit 2,5 und 6,7 mg/kg TS Phenazon (Entzündungshemmer) in den festen Gärprodukten der Industrieanlage (Nr. 5) festgestellt. Weiterhin wurden auch für Ibuprofen und Diclofenac Gehalte über 1 mg/kg TS festgestellt, die Gehalte der anderen Arzneimittelrückstände lagen in den festen Gärproduktproben unter 1 mg/kg TS.

Zielwerte für Oberflächengewässer und Orientierungswerte für Trinkwasser:

Für viele naturfremde organische Stoffe sind keine Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung festgelegt. Im Donau -, Maas - und Rhein - Memorandum 2008 [75] wurde in Anlehnung an die behördlichen Vorsorgeziele für Pestizide in den Gewässern für Stoffe mit Wirkungen auf biologische Systeme eine Akzeptanzschwelle von 0,1 µg/L für vertretbar gehalten. Da solche Stoffe mit lediglich naturnahen Verfahren in der Regel nicht eliminiert werden können, ist ihr Auftreten in den Gewässern zu minimieren [75]

Im Januar 2010 erfolgte unter Federführung des Umweltbundesamts (UBA) und des Instituts für sozial-ökologische Forschung (ISOE) ein Fachgespräch unter verschiedenen Experten, wobei für nicht gentoxische Spurenstoffe ein gesundheitlicher Orientierungswert des UBA für anthropogene Spurenstoffe im Trinkwasser von 0,1 µg/l diskutiert und vorschlagsweise quantifiziert wurde. Es ist zu erwarten, dass mit dem prognostizierten Verbrauch von Humanarzneimitteln in den kommenden Jahren auch der Eintrag von Humanarzneimitteln in die Gewässer ansteigt. Im Sinne des Vorsorgeprinzips sollte der Übergang von Humanarzneimitteln in das Roh- und Trinkwasser weiter und kosteneffizient verringert werden. Aus Gründen der Nachhaltigkeit muss es dabei vor allem um solche Maßnahmen gehen, die bereits die Einträge von Humanarzneimitteln in die Gewässer deutlich begrenzen [76].

Ein Zielwert von 0,1 µg/L je Arzneimittelrückstand (Einzelstoff) wird auch im Memorandum „Forderungen zum Schutz von Fließgewässern und Talsperren zur Sicherung der Trinkwasserversorgung“ gefordert, das von den Verbänden ARW, ATT, AWBR, AWE, AWWR und DVGW im Jahr 2010 verabschiedet wurde [77]. Die Ziel-

werte dieses Memorandums gelten für Fließgewässer und Talsperren, die als Ressource zur Trinkwassergewinnung, einschließlich Uferfiltrat und künstlicher Grundwasseranreicherung, genutzt werden.

Für das Verhalten und die Bewertung von Arzneimittelwirkstoffen in Gewässern sind nach [78] Monitoring-Daten und Resultate von systematischen Untersuchungen aussagekräftig. Aus dem Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen verschiedener Arzneimittelwirkstoffe in ausgewählten Kläranlagen konnte abgeleitet werden, dass ein Großteil der untersuchten Wirkstoffe nur zum Teil biologisch abgebaut und eliminiert werden kann, sodass noch einige Verbindungen wie Carbamazepin, Diclofenac, Atenolol, Metoprolol und Sotanol auch in höheren Konzentrationen in Vorflutern und Oberflächengewässern gefunden werden. Auch wenn sich die Adsorption an Aktivkohle grundsätzlich gut zur Entfernung von Arzneimittelwirkstoffen eignet, gilt auch im Falle der Arzneimittelrückstände die Forderung eines vorsorgenden Gewässerschutzes: Grundsätzlich sind nach Ansicht der Wasserverbände die Einträge von organischen Spurenstoffen in die Gewässer bzw. Rohwasserressourcen vor Ort, d. h., direkt an der Quelle soweit wie möglich zu minimieren [78].

Diese Ausführungen geben zusätzliche Hinweise darauf, auf welche Arzneimittelrückstände auch bei den Gärproduktproben besonderes Augenmerk gerichtet werden sollte.

Entsprechend [67] finden sich mittlerweile in Deutschland und in fast allen Industrieländern Medikamentenwirkstoffe in nahezu allen Gewässern und sehr vereinzelt auch im Trinkwasser. Auch wenn die Konzentrationen in der Regel sehr gering sind, lassen sich erste Anzeichen für Auswirkungen auf Wasserlebewesen nachweisen. Akute Folgen für die menschliche Gesundheit sind bisher nicht erwiesen. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass sich Langzeitfolgen dieser Niedrigkonzentrationen entwickeln und unerwartete Effekte durch die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Wirkstoffen (Cocktail Effekt) entstehen. Besonders gefährdet sind dabei sensible Bevölkerungsgruppen wie Kinder und chronisch Kranke. Es besteht daher nicht zuletzt aus Vorsorgegründen Handlungsbedarf [67].

Die in den flüssigen Gärprodukten gefundenen Konzentrationen der Arzneimittelrückstände lagen im Bereich von einem bis mehreren $\mu\text{g/L}$ und damit teilweise erheblich über dem Zielwert für Oberflächengewässer von $0,1 \mu\text{g/L}$.

Beispielsweise ist ein direkter Eintrag in die Oberflächengewässer durch Abschwemmungen infolge von Starkniederschlägen nach Gärrestaustreibungen möglich. Bei bestimmten Bedingungen (z. B. ein hoher Eintrag und geringe Verdünnung) kann dies im Einzelfall dazu führen, dass der Zielwert im Oberflächengewässer zeitweise überschritten wird.

Auch im Hinblick auf mögliche Einträge ins Grundwasser ist unter bestimmten Umständen eine Verlagerung denkbar, wenn verschiedene ungünstige Ereignisse bzw.

Verhältnisse zusammenkommen, wie z. B. ein hoher Eintrag (hohe Gehalte im Gärrest) sowie Wirkstoffe mit geringer Sorption bzw. geringen Abbauraten und hydrogeologisch ungünstige Verhältnisse.

Fazit

Analog zu den bzgl. PFC getroffenen Aussagen kann abgeschätzt werden, dass aufgrund der Verdünnung im Zuge der Grundwasserneubildung mit keinen kurzfristig negativen Folgen für das Grundwasser zu rechnen ist, wenn die mit Arzneimittelrückständen belasteten Gärprodukte in der Landwirtschaft ausgebracht werden. Allerdings ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch die in den festen Gärprodukten enthaltenen Arzneimittelrückstände nach einer Ausbringung in der Landwirtschaft, abhängig von den Stoffeigenschaften der Substanz und des Gärproduktes, herausgelöst und verlagert werden können. Die Auswirkungen einer längerfristigen Ausbringung (mögliche Akkumulation im Boden, Abbauprodukte etc.) können derzeit jedoch noch nicht beurteilt werden (Forschungsbedarf). Die Möglichkeit eines direkten Eintrags in die Oberflächengewässer infolge von Abschwemmungen ist ebenfalls in Betracht zu ziehen.

4.4.5.6 Antibiotika

In den untersuchten flüssigen Gärproduktproben konnten keine Antibiotika festgestellt werden. Insgesamt wurden 42 Einzelstoffe analysiert mit Bestimmungsgrenzen zwischen 1 und 2 µg/L. Da im Jahr 2011 auch bei den Analysen der festen Gärproduktproben keine Antibiotika festgestellt werden konnten (Bestimmungsgrenze 0,05 mg/kg TS), wurde entschieden, im Jahr 2012 bei den festen Gärproduktproben auf diese Analytik zu Gunsten von Sonderanalysen zu verzichten (vgl. Kapitel 4.4.4).

4.4.5.7 Hormonell wirksame Stoffe

Tabelle 4-57: Hormonell wirksame Stoffe in flüssigen und festen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
Hormonwirksame Stoffe in Flüssigphase: Bestimmungsgrenze BG = 0,5 - 2,5 µg/L										
Hormonwirksame Stoffe in Festphase: BG: 0,05 - 0,5 mg/kg TS										
para-tert-Octylphenol, BG: 0,500 µg/L	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
para-tert. Octylphenol, BG: 0,05 mg/kg TS	0,06	< BG	0,05	< BG	< BG	< BG	0,06	< BG	0,05	0,06
iso-Nonylphenol, BG: 2,5 µg/L	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	16	79
iso-Nonylphenol, BG: 0,05 mg/kg TS	0,25	0,59	0,26	1,5	< BG	0,98	0,21	0,51	2,6	10
Nonylphenolmonoethoxylat, BG: 2,5 µg/L	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	15	25
Nonylphenolmonoethoxylat, BG: 0,05 mg/kg T	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,78	1,2
Bisphenol F, BG: 0,5 µg/L	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	0,81	4,9
Bisphenol F, BG: 0,5 mg/kg TS	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Bisphenol A, BG: 0,5 µg/L	24	40	1.100	64	490	96	--	--	11	19
Bisphenol A, BG: 0,01 mg/kg TS	1,3	1,3	9,8	4,6	13	2,8	0,85	0,76	0,61	1,3
Pentachlorphenol, BG: 0,05 mg/kg TS	0,09	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Σ in Flüssigphase in µg/L	24	40	1.100	64	490	96	--	--	43	128
Σ in Festphase in mg/kg TS	1,70	1,89	10,1	6,10	13,0	3,78	1,12	1,27	4,04	12,6

Die Untersuchungsergebnisse für einige ausgewählte hormonell wirksame Stoffe mit Positivbefunden (Tabelle 4-57) werden nachfolgend näher erläutert.

a) Bisphenol A

Verwendung und Eintragspfade

In Deutschland wurden 2005/2006 ca. 840.000 t Bisphenol A produziert. Aus Bisphenol A werden Polycarbonate hergestellt. Sie besitzen eine hohe Festigkeit, Zähigkeit, Steifheit und Härte, weshalb Bisphenol A in vielen technischen Geräten wie z. B. Mobiltelefonen oder Motorradhelmen und Haushaltsgegenständen zu finden ist, die aus Polycarbonaten bestehen. Darüber hinaus werden Polycarbonate in vielen Bereichen als Konstruktionswerkstoffe eingesetzt (z. B. für durchsichtige Dachabdeckungen oder für Gehäuse von Computern und Wasserkochern). Aus ihnen werden medizinische Geräte (z. B. Dialysegeräte) und Behältnisse für Lebensmittel wie z. B. Babyflaschen hergestellt [79].

Aus Bisphenol A werden auch Epoxidharze hergestellt. Diese werden überwiegend für Oberflächenbeschichtungen genutzt, darunter auch Innenbeschichtungen von Metallverpackungen (u. a. Getränke- und Konservendosen). Weiterhin wird Bisphenol A als Additiv zur Beschichtung von Thermopapier, beim Herstellen und Verarbeiten von PVC (Polyvinylchlorid)-Kunststoffen verwendet. In PVC-Kunststoffen dient Bisphenol A unter anderem dazu, das Altern von Weich-PVC zu verlangsamen [79].

Bisphenol A war eine der ersten synthetischen Substanzen, von der bekannt wurde, dass sie das natürliche weibliche Sexualhormon Östrogen in der Wirkung nachahmen kann. Die Bewertung möglicher gesundheitlicher Risiken durch Bisphenol A wird seit Jahren kontrovers diskutiert. Dänemark und Frankreich zum Beispiel haben vor-

sorglich weitergehende Maßnahmen für bestimmte Produkte erlassen. Kanada hat inzwischen aus Vorsorgegründen Bisphenol A-haltige Babyflaschen verboten. Auch aus der fachlichen Sicht des UBA ergibt sich ein ausreichendes Besorgnispotenzial. Zahlreiche wissenschaftliche Befunde ergeben insgesamt ein konsistentes Bild, so dass trotz der Unsicherheiten und Wissenslücken bei der Risikobewertung und der Expositionshöhe Handlungsbedarf besteht. Das UBA spricht sich darum dafür aus, vorsorgend tätig zu werden und die Verwendung einiger Produkte, die Bisphenol A enthalten, zu beschränken und die Risikobewertung für Bisphenol A zu überprüfen [80].

Bisphenol A ist nicht in der Liste prioritärer Stoffe nach WRRL aufgeführt[72].

Bisphenol A kann beispielsweise über Lebensmittelverpackungen sowie Behälterbeschichtungen (z.B. Getränkeverpackungen) in Biogasanlagen eingetragen werden. Denkbar ist auch ein Eintrag über Thermopapier, falls Altpapier eingesetzt wird.

Ergebnisse:

Für Bisphenol A wurden unter den hormonell wirksamen Substanzen die mit Abstand höchsten Ergebnisse in den Gärproduktproben festgestellt: Der Maximalwert wurde mit 1.100 µg/L in der flüssigen Gärproduktprobe aus der Anlage Nr. 2 vom 25.10.2011 festgestellt. Der zweithöchste Wert betrug 490 µg/L und wurde zum gleichen Termin in der Anlage Nr. 3 gemessen. Beide Zweitproben vom 22.05.2012 lagen mit 64 bzw. 96 µg/L deutlich niedriger, allerdings immer noch höher als die entsprechenden Werte für die Anlage Nr. 1 und die Anlage Nr. 5.

In den festen Gärproduktproben wurde Bisphenol A mit Gehalten zwischen 0,6 und 13 mg/kg TM festgestellt. Die Daten korrespondieren gut mit den Ergebnissen der flüssigen Proben: Die beiden Proben mit den höchsten Gehalten in den festen Proben (9,8 und 13 mg/kg TM) wiesen auch die höchsten Gehalte in den flüssigen Proben auf (1.100 und 490 µg/L TM). Ähnliches gilt auch für die Gehalte im mittleren und unteren Konzentrationsbereich. Vermutlich sind diese erhöhten Konzentrationen auf das Verpackungsmaterial zurückzuführen, in denen die überlagerten Lebensmittel bei den Anlagen Nr. 2 und 3 angeliefert werden und die nach Zerkleinerung zusammen mit dem Inhalt in den Fermenter eingebracht werden.

b) iso-Nonylphenol

Verwendung und Eintragspfade

Nonylphenol (NP = allgemeine Bezeichnung für die verschiedenen Isomere von p-iso-Nonylphenol bzw. 4-Nonylphenol) ist eine toxische, bioakkumulierende und schwer abbaubare Verbindung. NP wird in Deutschland in großen Mengen hergestellt und überwiegend zur Herstellung von Phenolharzen als auch zur Synthese von

Nonylphenoethoxylaten (NPEO) verwendet. Durch die EU-Richtlinie 2003/53/EG wurden besonders emissionsrelevante Anwendungen von NPEO eingeschränkt bzw. verboten (z. B. Reinigungsmittel, Textil- und Lederhilfsstoff, Formulierungshilfsstoff für Pestizide). Weiterhin wichtige Anwendungen sind die Emulsionspolymerisation und die Verwendung in der Bauchemie. Wichtiger Eintragspfad in die Gewässer sind kommunale Kläranlagen. In das häusliche Abwasser gelangen die Stoffe insbesondere über Importtextilien. Die Belastungssituation der deutschen Oberflächengewässer ist derzeit aufgrund einer geringen Zahl an Monitoring-Daten nicht endgültig zu bewerten [81].

Ergebnisse

In den flüssigen Gärproduktproben wurde Iso-Nonylphenol nur bei der Industrieanlage (Nr. 5) mit Konzentrationen von 16 und 79 µg/L festgestellt.

Iso-Nonylphenol wurde in neun der zehn untersuchten festen Gärproduktproben in Konzentrationen zwischen 0,2 und 10 mg/kg TM festgestellt. Die beiden höchsten Gehalte von 2,6 und 10 mg/kg TM wurden in der Industrieanlage (Nr. 5) gemessen. Die Gehalte der festen Gärproduktproben aus den anderen vier Anlagen lagen bei max. 1,5 mg/kg.

Vergleich

Entsprechend der Wasserrahmenrichtlinie wurde Nonylphenol (4-Nonylphenol) als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft. In der Änderungsrichtlinie 2008/105/EG [82] sind Jahresdurchschnittswerte von 0,3 µg/L und zulässige Höchstkonzentrationen von 2 µg/L für 4-Nonylphenol in Oberflächengewässern aufgeführt. Demgegenüber liegen die in der Industrieanlage gemessenen Werte in den flüssigen Proben bis zum Faktor 40 bzw. 263 höher. Es ist zu vermuten, dass diese erhöhten Gehalte auf die Einleitung von Produktionsrückständen zurückzuführen sind. In diesem Zusammenhang wird erneut darauf hingewiesen, dass die flüssigen Gärprodukte der Industrieanlage einer Abwasserreinigungsanlage zugeführt, die festen Gärprodukte verbrannt werden.

Die EU-Diskussionswerte für organische Schadstoffe im Klärschlamm bei landwirtschaftlicher Verwertung entsprechend EU-Arbeitspapier vom 27.04.2000 [83] betragen für die Summe aus Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat 50 mg/kg TS. Im Vergleich hierzu liegen die in den festen Gärproduktproben gemessenen Werte deutlich niedriger.

c) Pentachlorphenol (PCP)

Verwendung

Pentachlorphenol war lange Zeit der am häufigsten eingesetzte Wirkstoff in Holzschutzmitteln. PCP hat bakterizide und fungizide Eigenschaften und ist daher für

zahlreiche Einsatzbereiche geeignet: In erster Linie für den Holz- und Bautenschutz und die Schnittholzbehandlung, aber auch zur Textil- und Lederimprägnierung sowie in der Zellstoff-, Papier- und Pappeproduktion. In Deutschland sind Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung von PCP und PCP-haltigen Materialien seit 1989 untersagt. Jedoch ist es auch heute noch in früher behandelten Produkten zu finden. Zudem kann PCP in Import-Produkten enthalten sein, betroffen sind u.U. Lederwaren und Textilien sowie exotische Hölzer [84].

Ergebnisse

Pentachlorphenol wurde als einzige Substanz unter den hormonell wirksamen Stoffen ausschließlich in den festen Gärproduktproben analysiert und nur in der Probe aus der Anlage Nr. 1 vom 28.09.2011 mit einer niedrigen Konzentration von 0,09 mg/kg TS festgestellt. Dieser Wert liegt knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,05 mg/kg TS für Pentachlorphenol. Für Produkte/Erzeugnisse gilt eine Höchstmenge für das Inverkehrbringen von 5 mg/kg TS (PCP und Na-PCP) nach ChemVerbotsV [85].

Pentachlorphenol ist in Anhang I „Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Stoffe“ der EU-Richtlinie 2008/105/EU vom 16.12.2008 zur Änderung der EU-Richtlinie 2000/60/EG (EU-WRRL) enthalten. Für Pentachlorphenol in Binnengewässern ist darin ein Jahresdurchschnittswert von 0,4 µg/L als Umweltqualitätsnorm vorgesehen [82].

In der Oberflächengewässerverordnung (OGewV), die der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie dient, ist in der dortigen Anlage 7 ebenfalls ein Wert von 0,4 µg/L als Jahresdurchschnittswert, sowie 1 µg/L als zulässige Höchstkonzentration für Pentachlorphenol angegeben [86]. Diese Werte sind in den entsprechenden Gewässern zu überprüfen.

d) Weitere analysierte hormonell wirksame Substanzen

Die ebenfalls analysierten Substanzen Nonylphenoldiethoxylat, Estron, 17-β-Estradiol, Mestranol, Norethisteron, 17-a-Ethinylestradiol und Estriol konnten weder in den flüssigen noch in den festen Gärproduktproben nachgewiesen werden.

Zusammenfassende Bewertung der hormonell wirksamen Stoffe

In den flüssigen Gärproduktproben wurden insgesamt 4 von 12 (Tab. 4.6) und in den festen Gärproduktproben 5 von 13 analysierten Einzelstoffen aus der Gruppe der hormonell wirksamen Stoffe nachgewiesen (Tab. 4.7).

Tabelle 4-58: Hormonell wirksame Stoffe mit Positivbefunden in den flüssigen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Probenanzahl	Positivbefunde	Median	Mittelwert	Max
Bisphenol A, BG: 0,5 µg/L	8	8	52,0	230,5	1100,0
iso-Nonylphenol, BG: 2,5 µg/L	8	2	0,0	11,9	79,0
Nonylphenolmonoethoxylat, BG: 2,5 µg/L	8	2	0,0	5,0	25,0
Bisphenol F, BG: 0,5 µg/L	8	2	0,0	0,7	4,9

Tabelle 4-59: Hormonell wirksame Stoffe mit Positivbefunden in den festen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Probenanzahl	Positivbefunde	Median	Mittelwert	Max
Bisphenol A, BG: 0,01 mg/kg TS	10	10	1,3	3,6	13,0
iso-Nonylphenol, BG: 0,05 mg/kg TS	10	9	0,6	1,7	10,0
Nonylphenolmonoethoxylat, BG: 0,05 mg/kg TS	10	2	0,0	0,2	1,2
para-tert. Octylphenol, BG: 0,05 mg/kg TS	10	5	0,03	0,03	0,06
Pentachlorphenol, BG: 0,05 mg/kg TS	10	1	0,00	0,01	0,09

In den flüssigen Gärproduktproben wurde **Bisphenol A** mit Konzentrationen bis max. 1.100 µg/L in der Anlage Nr. 2 gemessen. Dieser Stoff wurde auch in allen anderen sieben flüssigen Gärproduktproben mit Gehalten zwischen 11 und 490 µg/L sowie in allen festen Gärproduktproben mit Gehalten bis max. 13 mg/kg TS festgestellt.

Bisphenol A ist nicht in der Liste prioritärer Stoffe nach WRRL aufgeführt. **Iso-Nonylphenol** wurde in den flüssigen Gärproduktproben nur bei der Industrieanlage (Nr. 5) mit Konzentrationen von max. 10 µg/L festgestellt. In neun der zehn untersuchten festen Gärproduktproben wurde Iso-Nonylphenol in Konzentrationen zwischen 0,2 und 10 mg/kg TS festgestellt. Die höchsten Gehalte von 10 mg/kg TS wurden ebenfalls in der Industrieanlage (Nr. 5) gemessen.

Entsprechend der Wasserrahmenrichtlinie wurde Nonylphenol (4-Nonylphenol) als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft. Die in der Industrieanlage gemessenen stichprobenhaften Werte in den flüssigen Gärproduktproben liegen bis zum Faktor 40 höher als die zulässige Höchstkonzentration für 4-Nonylphenol von 2 µg/L in Oberflächengewässern der Änderungsrichtlinie 2008/105/EG [82]. Allerdings werden die flüssigen Gärprodukte der Industrieanlage einer Abwasserreinigungsanlage zugeführt.

Die in den festen Gärproduktproben gemessenen maximalen Summenwerte aus Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat von 11,2 mg/kg TS (Industrieanlage) liegen im Vergleich zu den EU-Diskussionswerten von 50 mg/kg TS (Summe aus Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat) im Klärschlamm bei landwirtschaftlicher Verwertung entsprechend EU-Arbeitspapier vom 27.04.2000 [83] deutlich niedriger.

Daneben wurde Bisphenol F in den beiden flüssigen Gärproduktproben aus der Industrieanlage mit Konzentrationen bis 4,9 µg/L festgestellt. Die anderen analysierten

hormonell wirksamen Stoffe wurden nicht oder nur mit Konzentrationen im Spurenbereich nachgewiesen.

4.4.5.8 Polyzyklische Aromatische Verbindungen (PAK)

Verwendung und Eintragspfade

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) entstehen als Nebenprodukte bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material wie Holz, Kohle oder Erdöl sowie beim starken Erhitzen dieser Materialien unter Luftausschluss. PAK sind auch in Raffinerie- und Kokerei-Produkten enthalten. PAK lösen sich gut in Fetten und binden an Partikel. PAK gelangen vor allem aus technischen und natürlichen thermischen Prozessen über die Luft in die Umwelt. Verbraucher kommen mit PAK durch belastete Gummi- und Kunststoffprodukte in Kontakt, ebenso durch Abrieb von Gummiprodukten, Bodenbelägen oder Holzschutzmitteln. Die Aufnahme von PAK in den Körper erfolgt über die Luft, den Tabakrauch und den Verzehr bestimmter belasteter Lebensmittel wie Räucherwaren. Viele PAK sind krebserregend, erbgutverändernd und/oder fortpflanzungsgefährdend. Durch ihre Langlebigkeit und die Bioakkumulation sind sie in der Umwelt stabil und reichern sich dort und in Organismen an [87].

In Biogasanlagen-Fermenter können PAK beispielsweise über einen atmosphärisch bedingten Eintrag in die Ausgangsmaterialien eingetragen werden (z. B. aus unvollständigen Verbrennungsprozessen). Zudem ist auch eine Kontamination der Ausgangsmaterialien denkbar (z. B. durch Aschen).

Grenzwerte

Bisher existieren zahlreiche Einzelregelungen, um PAK in der Umwelt und in Produkten zu begrenzen. So bestehen zum Beispiel Grenzwerte für PAK in Luft, Wasser und Boden, in Lebensmitteln und im Trinkwasser, für PAK in Reifen und bestimmten Holzschutzmitteln, in Kraftstoffen, in Spielzeugen, außerdem finden sich verschiedene Regelungen im Baubereich. Die Umweltqualitätsnormen für PAK in Oberflächengewässern werden in deutschen Oberflächengewässern zum Teil nicht eingehalten. Auch kontaminierte Böden (Altlasten) weisen oftmals höhere Werte als die Prüfwerte auf [87].

Im Vorschlag der EU-Kommission vom 31.01.2012 zur Fortschreibung der Liste der prioritären Stoffe sind Fluoranthene und Naphthalin als prioritäre Stoffe enthalten (strengere Umweltqualitätsnormen), Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (einschließlich Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene, Indeno(1,2,3-cd)pyren) sowie Anthracen sind als prioritär gefährliche Stoffe eingestuft. Stoffe, die in der Risikoliste aufgeführt sind, dürfen nur begrenzt oder gar nicht mehr in Gewässer eingeleitet werden [72].

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind in Anhang III der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 über persistente organische Schadstoffe aufgeführt und unterliegen Bestimmungen zur Verringerung der Freisetzung. Für Emissionsregister sind folgende vier Verbindungen als Indikatoren heranzuziehen: Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren und Indeno(1,2,3-cd)pyren [65].

In der Gewässerqualitätszielverordnung des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 10.04.2001 (zuletzt geändert am 25.04.2007) [88] ist nach §2 "zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften und der menschlichen Gesundheit für die oberirdischen Gewässer ..." für Naphthalin ein Qualitätsziel von 1 µg/L (=1.000 ng/L) festgelegt (Anhang zu §2, EG-Nr. 96). Für weitere Einzelstoffe aus der Gruppe der PAK sind separate Qualitätsziele aufgeführt.

Die Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) [89] enthält einen Prüfwert zur Beurteilung des Wirkungspfad Boden-Grundwasser für die Summe der Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK₁₆) von 0,2 µg/L ohne Naphthalin. Für Naphthalin existiert ein separater Prüfwert von 2 µg/L. Die Prüfwerte gelten für den Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone

Die Trinkwasserverordnung enthält in Anlage 2, Teil II für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe einen Grenzwert von 0,1 µg/L, der als Summe der vier Einzelstoffe Benzo-(b)-fluoranthren, Benzo-(k)-fluoranthren, Benzo-(ghi)-perylen und Indeno-(1,2,3-cd)-pyren definiert ist. Für Benzo(a)pyren ist ein separater Grenzwert von 0,01 µg/L festgelegt [90].

Der vorgeschlagene Grenzwert der EU-Klärschlammrichtlinie aus dem Jahr 2000 für PAK liegt bei 6 mg/kg TS und wurde in der deutschen Klärschlammverordnung nicht umgesetzt. Der Arbeitsentwurf für eine Novelle der Klärschlammverordnung vom August 2010 enthält die Einführung eines Grenzwertes für Benzo(a)pyren von 1 mg/kg TS im Klärschlamm [62].

Hingegen enthält die „Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums Baden-Württemberg für die Verwertung von als Abfall eingestuftem Bodenmaterial“ (VwV-Boden Baden-Württemberg) eine Obergrenze für die Verwertung von Bodenmaterial in bodenähnlichen Anwendungen (sogen. Zuordnungswert Z0) für PAK (PAK₁₆) von 3 mg/kg TS [13-30].

Der Anhang 2 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung [89] enthält Vorsorgewerte für Böden nach § 8 Abs. 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes [91] Für Böden mit einem Humusgehalt ≤ 8% liegen die Vorsorgewerte bei 3 mg PAK₁₆ /kg Trockenmasse, für Böden mit einem Humusgehalt > 8% bei 10 mg PAK₁₆ /kg Trockenmasse. Für Benzo(a)pyren sind separate Vorsorgewerte von 0,3 mg/kg Trockenmasse (Humusgehalt ≤ 8%) bzw. 1 mg/kg Trockenmasse (Humusgehalt > 8%) aufgeführt.

Ergebnisse

Im Rahmen des Projektes wurden 16 polyzyklische aromatische Verbindungen in den Gärproduktproben analysiert (Tabelle 4-60).

Tabelle 4-60: Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAK) in flüssigen und festen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
PAK, flüssig, Bestimmungsgrenze BG: 1 µg/L										
PAK, fest, Bestimmungsgrenze BG: 0,20 mg/kg TS										
Naphthalin, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Naphthalin, fest	0,02	< BG	0,04	0,22	0,08	0,25	0,04	< BG	0,21	0,26
Acenaphthylen, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Acenaphthylen, fest	0,05	< BG	0,11	< BG	0,10	< BG	0,05	< BG	< BG	< BG
Acenaphthen, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Acenaphthen, fest	0,03	< BG	0,08	(0,15)	0,06	< BG	0,05	< BG	< BG	< BG
Fluoren, flüssig	< BG	< BG	1,1	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Fluoren, fest	0,10	< BG	0,22	< BG	0,10	< BG	0,07	< BG	< BG	< BG
Phenanthren, flüssig	< BG	< BG	2,0	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Phenanthren, fest	0,39	0,23	0,33	0,33	0,22	< BG	0,35	0,44	< BG	(0,19)
Anthracen, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Anthracen, fest	0,09	< BG	0,08	< BG	0,06	< BG	0,08	< BG	< BG	< BG
Fluoranthren, flüssig	< BG	< BG	1,0	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Fluoranthren, fest	0,32	0,27	0,09	< BG	0,07	< BG	0,40	0,50	< BG	< BG
Pyren, flüssig	< BG	< BG	1,2	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Pyren, fest	0,16	0,23	0,04	< BG	0,02	< BG	0,30	0,43	< BG	< BG
Benz(a)anthracen, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Benz(a)anthracen, fest	0,09	< BG	<0,01	< BG	<0,01	< BG	0,18	0,21	< BG	< BG
Chrysen, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Chrysen, fest	0,10	< BG	0,01	< BG	<0,01	< BG	0,16	0,22	< BG	< BG
Benzo(b)fluoranthren, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Benzo(b)fluoranthren, fest	0,18	0,29	0,01	< BG	0,05	< BG	0,40	0,41	< BG	< BG
Benzo(k)fluoranthren, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Benzo(k)fluoranthren, fest	0,22	< BG	0,09	< BG	0,09	< BG	0,35	< BG	< BG	< BG
Benzo(a)pyren, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Benzo(a)pyren, fest	0,11	< BG	0,03	< BG	0,05	< BG	0,17	< BG	< BG	< BG
Indeno(1,2,3-cd)pyren, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Indeno(1,2,3-cd)pyren, fest	0,10	< BG	0,46	< BG	0,22	< BG	0,23	0,25	< BG	< BG
Dibenz(a,h)anthracen, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Dibenz(a,h)anthracen, fest	0,04	< BG	0,04	< BG	0,05	< BG	0,18	< BG	< BG	< BG
Benzo(g,h,i)perylene, flüssig	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Benzo(g,h,i)perylene, fest	0,31	< BG	1,0	0,45	0,25	0,49	0,18	< BG	0,27	0,21
Summe, flüssig, µg/L	0	0	5,3	0	0	0	0	0	0	0
Summe, fest, mg/kg TS	2,3	1,0	2,6	1,0	1,4	0,7	3,2	2,0	0,5	0,5

Tabelle 4-61: Polyzyklische aromatische Verbindungen mit Positivbefunden in den flüssigen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Anzahl	Positivbefunde	Median	MW	Max
PAK, flüssig, Bestimmungsgrenze BG: 1 µg/L					
Phenanthren, flüssig	8	1	0,00	0,250	2,0
Pyren, flüssig	8	1	0,00	0,150	1,2
Fluoren, flüssig	8	1	0,00	0,138	1,1
Fluoranthren, flüssig	8	1	0,00	0,125	1,0

Tabelle 4-62: Polyzyklische aromatische Verbindungen mit Positivbefunden in den festen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Anzahl	Positivbefunde	Median	MW	Max
PAK, fest, Bestimmungsgrenze BG: 0,20 mg/kg TS					
Benzo(g,h,i)perylen	10	8	0,26	0,316	1
Phenanthren	10	8	0,28	0,248	0,44
Fluoranthren	10	6	0,08	0,165	0,5
Benzo(b)fluoranthren	10	6	0,03	0,134	0,41
Indeno(1,2,3-cd)pyren	10	5	0,05	0,126	0,46
Pyren	10	6	0,03	0,117	0,43
Naphthalin	10	8	0,06	0,112	0,26
Benzo(k)fluoranthren	10	4	0,00	0,075	0,35
Fluoren	10	4	0,00	0,049	0,22
Chrysen	10	4	0,00	0,049	0,22
Benz(a)anthracen	10	3	0,00	0,048	0,21
Acenaphthen	10	5	0,02	0,038	0,15
Benzo(a)pyren	10	4	0,00	0,035	0,17
Acenaphthylen	10	4	0,00	0,031	0,109
Dibenz(a,h)anthracen	10	4	0,00	0,030	0,18
Anthracen	10	4	0,00	0,030	0,089

Ergebnisse:

Für eine Bewertung der polyzyklischen aromatischen Verbindungen (PAK) wird vor allem der Summenwert für 16 PAK (sogen. „EPA-PAK“) herangezogen.

In den flüssigen Gärproduktproben konnten nur in der Probe aus der Anlage Nr. 2 PAK nachgewiesen werden. Es wurden die 4 Verbindungen Fluoren, Phenanthren, Fluoranthren und Pyren nachgewiesen. Die höchste Einzelstoffkonzentration wurde mit 2,0 µg/L für Phenanthren festgestellt. Die Summenkonzentration betrug 5,3 µg/L. Die Ursache dieser auffallenden Befunde ist nicht bekannt (Tab. 4.8).

In den festen Gärproduktproben lagen die PAK-Summenwerte zwischen 0,5 und 3,2 mg/kg TS. Der höchste Summenwert von 3,2 mg/kg TS wurde im festen Gärprodukt der Anlage Nr. 4 nachgewiesen. Darin wurden alle 16 Verbindungen mit max. Einzelstoffkonzentrationen bis 0,4 mg/kg TS nachgewiesen.

Der höchste Einzelstoffgehalt wurde mit 1,0 mg/kg TS für Benzo(g,h,i)perylen in der Probe aus der Anlage Nr. 2 festgestellt.

Bewertung

Die PAK-Gehalte (Summenwerte) der festen Gärproduktproben lagen teilweise recht nahe an bestehenden Grenzwerten aus anderen Bereichen (z. B. Zuordnungswert Z0 der VwV-Boden für PAK (PAK₁₆) von 3 mg/kg TS). Die PAK-Gehalte der festen Gärprodukte aus der Anlage Nr. 4 lagen beim ersten Termin knapp über diesem Wert. Die PAK-Gehalte der festen Gärprodukte aus den Anlagen Nr. 1 und Nr. 2 la-

gen beim ersten Termin, Nr. 4 beim 2. Termin knapp unter diesem Wert. Die übrigen Summenwerte lagen niedriger.

In den flüssigen Gärproduktproben konnten zwar nur in einer Probe PAK nachgewiesen werden, sowohl die Summenkonzentration als auch die Einzelstoffkonzentrationen waren dabei jedoch relativ hoch.

Für Fluoranthren, das mit einer Konzentration von 1,0 µg/L im Gärprodukt aus der Anlage Nr. 2 nachgewiesen wurde, wurde in der Gewässerqualitätszielverordnung des Landes Baden-Württemberg [88] zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften und der menschlichen Gesundheit für die oberirdischen Gewässer ein Qualitätsziel von 0,025 µg/L definiert. Die gemessene Konzentration liegt somit um den Faktor 4 über diesem Wert.

Eine Ausbringung derartig belasteter Gärreste in Wassereinzugsgebieten oder wasserwirtschaftlich sensiblen Bereichen ist daher aus Gewässerschutzsicht kritisch zu sehen.

4.4.5.9 Phthalate

Verwendung und Eintragspfade

Phthalate finden vor allem als Weichmacher für Weich-PVC Verwendung. Die chemische Industrie produziert jährlich in Westeuropa rund eine Million Tonnen Phthalate. Mehr als 90 Prozent gehen in die Produktion des Weich-PVC [92].

Die größten Endnutzer des Weich-PVC sind nach Angaben der „Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e. V.“ (AGPU):

- Bauindustrie (Kabel, Schläuche, Fußbodenbeläge, Folien, Tapeten)
- Elektro- und Kabelindustrie (Ummantelung von Kabeln und Leitungen)
- Automobilbau (Unterbodenschutz, Innenraumverkleidungen, Dichtungen)
- Sport- und Freizeitartikel

Phthalate sind in Weich-PVC chemisch nicht fest eingebunden. Sie können aus Produkten ausdünsten oder sich – beim Kontakt mit Flüssigkeiten sowie Fetten – lösen oder verteilen sich durch Abrieb von Kunststoffpartikeln.

Phthalate gehören zu den so genannten schwerflüchtigen organischen Verbindungen (SVOC = Semi-Volatile Organic Compounds). Sie dünsten langsam, aber dauerhaft während der Nutzung aus und neigen anschließend dazu, sich an Partikel anzulagern. Die Freisetzung von Phthalaten durch Auswaschung oder Abrieb erfolgt überwiegend bei Anwendungen im Freien: (z.B. Unterbodenschutz, Dachfolien, Lkw-Planen). Auch beim Reinigen von PVC-Böden oder beim Waschen PVC-bedruckter Textilien gelangen Phthalate in das Abwasser und lagern sich in den Kläranlagen

überwiegend am Klärschlamm an. Wird dieser Klärschlamm auf die Felder ausgebracht, gelangen Phthalate in den Boden. Vereinzelt wurden sie bereits im Grundwasser nachgewiesen [92].

Durch Phthalateinträge in die Umwelt und über Lebensmittelverpackungen können Phthalate auch in die Nahrungskette gelangen [92].

Weichmacher werden vom Menschen vor allem über die Luft, die Nahrung oder die Haut aufgenommen. Fast bei jedem Menschen sind Phthalate oder ihre Abbauprodukte (Metabolite) im Blut und/oder im Urin nachweisbar.

Die **fünf am häufigsten eingesetzten Phthalate** sind DIDP (Di-isodecyl-phthalat), DINP (Di-isononyl-phthalat), DEHP (Di(2-ethylhexyl)phthalat), DBP (Dibutylphthalat) und BBP (Benzylbutylphthalat). DEHP war lange Zeit das am häufigsten verwendete Phthalat und besitzt ein hohes Potential zur Bioakkumulation. Wegen fortpflanzungsgefährdender Eigenschaften und der diesbezüglichen öffentlichen Diskussion ersetzte die Industrie in den vergangenen Jahren DEHP teilweise durch DINP und DIDP. DINP und DIDP sind zusammen gegenwärtig die in Westeuropa am meisten verwendeten Weichmacher [92].

Die Mitgliedsstaaten der Europäischen Union stuften die Phthalate DEHP, DBP und BBP als fortpflanzungsgefährdend ein. Auf der Basis von Risikobewertungen erteilte die EU-Kommission zum Beispiel bei Babyartikeln und Kinderspielzeug ein Anwendungsverbot. Die chemische Industrie ersetzt seit einigen Jahren fortpflanzungsgefährdende Phthalate vor allem durch DIDP und DINP, die nicht als gefährliche Stoffe eingestuft sind. Für DIDP – und aus Vorsorgegründen auch für DINP – besteht in Europa dennoch ein Verbot für Babyartikel und Kinderspielzeug, das in den Mund genommen werden kann.

DEHP ist in der EU-Wasserrahmenrichtlinie und dem Meeresschutzabkommen OSPAR als „Prioritärer Stoff“ geführt mit dem Ziel der schrittweisen Verringerung von Einleitungen und Emissionen.

Die Oberflächengewässerverordnung (OGewV), die der Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie dient, enthält in der dortigen Anlage 7 (Tabelle 1: Umweltqualitätsnormen für prioritäre Stoffe) einen Jahresdurchschnittswert für DEHP von 1,3 µg/L, der in oberirdischen Gewässern einzuhalten ist. Eine zulässige Höchstkonzentration ist nicht angegeben [86].

DINP und DIDP stehen in Verdacht, sich in hohem Maße in Organismen anzureichern und in Boden und Sedimenten langlebig zu sein. Die hohen Einsatzmengen für Weich-PVC und die Strukturähnlichkeit zu DEHP lassen eine starke Ausbreitung in der Umwelt erwarten. Aus Vorsorgegründen spricht sich das UBA dafür aus, den Umwelteintrag von DIDP und DINP zu vermeiden. Die Freisetzung der Phthalate aus Weich-PVC ist nicht zu verhindern. Das UBA plädiert daher – wo dies (technisch)

möglich und zumutbar ist – für einen schrittweisen Ersatz des Weich-PVC mit alternativen Kunststoffen (wie Polyethylen oder Polypropylen) [92].

Der vorgeschlagene Grenzwert der EU-Klärschlammrichtlinie aus dem Jahr 2000 für DEHP liegt bei 100 mg/kg TS [83]. Dieser wurde in der deutschen Klärschlammverordnung allerdings nicht umgesetzt.

Weichmacher können in Biogasanlagen-Fermenter eingetragen werden, wenn die Substrate/Gärprodukte beispielsweise direkt mit PVC-haltigen Kunststoffen in Kontakt kommen oder entsprechend kontaminiert sind (z. B. Auswaschungen oder Abrieb infolge des Einsatzes von Folien oder Abdeckplanen. Denkbar ist auch ein Eintrag über kontaminierte Substrate.

Ergebnisse

In der folgenden Tabelle 4-63 sind die Ergebnisse von festen und flüssigen Gärproduktproben mit positiven Weichmacherbefunden einander gegenübergestellt.

Tabelle 4-63: Weichmacher in flüssigen und festen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
Weichmacher, flüssig, Bestimmungsgrenze BG: 50 µg/L (2011) bzw. 200 µg/L (2012)										
Weichmacher, fest, Bestimmungsgrenze BG: 1 - 5 mg/kg TS										
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	< BG	(167)	< BG	< BG	< BG	1.900	--	--	(106)	(123)
Di-(2-ethylhexyl)phthalat, BG: 1 mg/kg TS	4,0	9,6	3,3	1,2	6,5	33	< BG	2,0	3,7	3,2
Di-n-butylphthalat	< BG	< BG	(12)	< BG	< BG	< BG	--	--	(149)	(71)
Di-n-butylphthalat, BG: 2,5 mg/kg TS	< BG	(1,8)	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Di-isononylphthalat	(15)	< BG	(29)	< BG	(45)	< BG	--	--	< BG	< BG
Di-isononylphthalat, BG: 2,5 mg/kg TS	9,9	< BG	6,3	< BG	40	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Di-isodecylphthalat	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	--	--	< BG	< BG
Di-isodecylphthalat, BG: 2,5 mg/kg TS	(1,5)	< BG	2,5	< BG	(1,1)	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Summe, flüssig, µg/L	15	0	41	0	45	1.900	--	--	0	0
Summe, fest, mg/kg TS	15,4	9,6	12,1	1,2	47,6	33	0	2	3,7	3,2

In Tabelle 4-64 und Tabelle 4-65 sind die Einzelergebnisse getrennt nach flüssigen und festen Gärproduktproben zusammengefasst und nach abnehmenden Mittelwerten sortiert.

Tabelle 4-64: Weichmacher mit Positivbefunden in den flüssigen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Probenanzahl	Positivbefunde	Median	MW	Max
Weichmacher, flüssig, Bestimmungsgrenze BG: 50 µg/L (2011) bzw. 200 µg/L (2012)					
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	8	4	53	287	1900
Di-n-butylphthalat	8	3	0	29	149
Di-isononylphthalat	8	3	0	11	45

Tabelle 4-65: Weichmacher mit Positivbefunden in den festen Gärproduktproben, nach absteigenden Mittelwerten sortiert

Parameter	Probenanzahl	Positivbefunde	Median	MW	Max
Weichmacher, fest, Bestimmungsgrenze BG: 1 - 5 mg/kg					
Di-(2-ethylhexyl)phthalat, BG: 1 mg/kg	10	9	3,5	6,7	33
Di-isononylphthalat, BG: 2,5 mg/kg	10	3	0,0	5,6	40
Di-isodecylphthalat, BG: 2,5 mg/kg	10	3	0,0	0,5	2,5
Di-n-butylphthalat, BG: 2,5 mg/kg	10	1	0,0	0,18	1,8

Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse für einige ausgewählte Gärproduktproben mit positiven Weichmacherbefunden näher erläutert. Bei den festen Gärproduktproben ist zu beachten, dass die Bestimmungsgrenze aufgrund der schwierigeren Matrix bei den Terminen im Jahr 2012 bei 200 µg/L lag, während sie bei den Proben aus dem Jahr 2011 noch 50 µg/L betragen hatte. .

DEHP (Di(2-ethylhexyl)phthalat)

Für DEHP wurden die mit Abstand höchsten Konzentrationen in den Gärproduktproben festgestellt: Der Maximalwert unter den flüssigen Gärproduktproben wurde mit 1.900 µg/L in der Probe aus der Anlage Nr. 3 vom 22.05.2012 festgestellt. In der zugehörigen festen Gärproduktprobe aus dieser Anlage wurde mit 33 mg/kg TS auch der höchste Gehalt in den festen Gärproduktproben festgestellt. DEHP wurde in neun der zehn festen Gärproduktproben und in vier der acht flüssigen Gärproduktproben festgestellt, womit sich unter den Weichmachern für diesen Stoff die höchste Nachweishäufigkeit ergab.

Di-n-butylphthalat (DBP)

Die zweithöchste mittlere Konzentration wurde in den flüssigen Gärproduktproben für DBP mit durchschnittlich 29 µg/L bei einem Maximalwert von 149 µg/L (Anlage Nr. 5) gemessen. In den festen Gärproduktproben wurde DBP nur in einer Probe mit 1,8 mg/kg TS festgestellt.

Di-isononylphthalat (DINP)

DINP wurde in den festen Gärproduktproben in drei von zehn Proben mit Gehalten bis max. 40 mg/kg TS (Anlage Nr. 3) nachgewiesen. Daraus resultierte der zweithöchste Mittelwert unter den festen Gärproduktproben von 5,6 mg/kg TS. Dieser Einzelstoff wurde auch in den flüssigen Gärproduktproben aus den gleichen drei Anlagen mit Konzentrationen zwischen 15 und 45 µg/L nachgewiesen.

Bewertung

Eine Ausbringung derartig belasteter Gärreste in Wassereinzugsgebieten oder wasserwirtschaftlich sensiblen Bereichen ist aus Gewässerschutzsicht kritisch zu sehen.

4.4.5.10 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Insgesamt wurden 72 Einzelstoffe in den flüssigen Gärproduktproben analysiert, wobei die Bestimmungsgrenze jeweils bei 1 µg/L lag. Es konnten keine Pflanzenschutzmittelwirkstoffe festgestellt werden.

Da Pflanzenschutzmittelwirkstoffe überwiegend polar sind und daher meist leicht in die wässrige Phase übergehen, wurde entschieden, bei den festen Gärproduktproben auf die PSM-Analytik zu Gunsten verschiedener Sonderanalysen zu verzichten (vgl. Abschnitt 4.4.4).

4.4.5.11 TOC, Chlorid und AOX

Tabelle 4-66: TOC-, Chlorid- und AOX-Gehalte in flüssigen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
TOC in mg/L	890	800	4300	3500	11000	4300	--	--	2400	2100
Chlorid in mg/L	4050	1400	7000	3200	8000	4300	--	--	4700	3900
AOX in mg/L	1,2	1,0	5,2	<2,0	<10	<2,0	--	--	2,6	2,0

a) TOC (Gesamter organischer Kohlenstoff)

Die TOC-Gehalte der flüssigen Gärprodukte lagen zwischen 800 und 11.000 mg/L (Tabelle 4-66).

Der Gehalt an TOC gilt aus pflanzenbaulicher Sicht als wertgebender Inhaltsstoff. Daher wird auf die Bewertung an dieser Stelle verzichtet und auf die Bewertung der organischen Substanz im homogenisierten Gärprodukt aus pflanzenbaulicher Sicht durch die LTZ in Abschnitt 4.4.5.2 verwiesen.

b) Chlorid

Die Chloridgehalte der flüssigen Gärproduktproben lagen zwischen 1.400 und 8.000 mg/L. Sie sind insbesondere bei einer Verwendung der Gärprodukte zur Düngung chloridempfindlicher Kulturen zu berücksichtigen und können dann ggf. über die Ausbringungsmenge gesteuert werden. Daher erfolgt hier keine Bewertung. Die Gehalte der Proben lagen zwischen 1.400 und 8.000 mg/L.

c) AOX (adsorbierbare organische Halogenverbindungen)

Herkunft und Zielwerte in Oberflächengewässern

Entsprechend DVWK 1994 kann der AOX Hinweise auf verschiedene halogenorganische Verbindungen geben, die beispielsweise aus Bauschutt- oder Hausmülldeponien, Abwasserleitungen, Tankstellen, Lösemitteln oder Farben stammen können [94].

Im Memorandum „Forderungen zum Schutz von Fließgewässern und Talsperren zur Sicherung der Trinkwasserversorgung“ wird für adsorbierbare organische Halogenverbindungen ein Zielwert von 25 µg/L gefordert, der für Fließgewässer und Talsperren, die als Ressource zur Trinkwassergewinnung, einschließlich Uferfiltrat und künstlicher Grundwasseranreicherung, genutzt werden, gelten soll [77]

Ergebnisse

Die Bestimmungsgrenze für AOX lag bei 2 bzw. bei 10 µg/L aufgrund der schwierigeren Matrix. Die in den flüssigen Gärproduktproben gemessenen Werte (max. 5,2 mg/L) lagen bis zum Faktor 200 über den Zielwerten des Memorandums für Talsperren und Fließgewässer.

Beispielsweise ist ein direkter Eintrag in die Oberflächengewässer durch Abschwemmungen infolge von Starkniederschlägen nach Gärproduktausbringungen möglich. Bei bestimmten Bedingungen (z. B. hoher Eintrag und geringe Verdünnung) kann dies im Einzelfall dazu führen, dass der Zielwert im Oberflächengewässer zeitweise überschritten wird.

4.4.5.12 Sonderanalytik

Folgende Sonderanalysen wurden durchgeführt:

- Sonderanalysen I von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (Lösemittel, Kunststoffherstellung)
- Sonderanalytik II des Tensids TMDD (Schaumhemmer, Netzmittel),
- Sonderanalytik III (synthetische Süßstoffe (Zuckerersatz, Lebensmittelzusatzstoff)),
- Sonderanalytik IV (Schwerflüchtige Verbindungen, Industriechemikalien und Zwischenprodukte),
- Mineralölkohlenwasserstoffe

Sonderanalytik I von leichtflüchtigen organischen Verbindungen

a) 1,4-Dioxan

Verwendung

1,4-Dioxan wird als Lösungsmittel verwendet und ist in Anhang 2 der VwS in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 2 „wassergefährdend“ eingestuft [95]. Beim Eindringen größerer Mengen in Gewässer, Kanalisation oder Erdreich sind die Behörden zu verständigen. Nach Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) [96] handelt es sich um gefährliche Abfälle, die unter Beachtung der örtlichen behördlichen Vorschriften beseitigt werden müssen [97]. Es besteht der Verdacht auf kanzerogenes Potential.

Ergebnisse

Die leichtflüchtige organische Verbindung 1,4-Dioxan wurde in den flüssigen Gärproduktproben der Industrieanlage (Nr. 5) vom 04.04. und 24.05.2012 mit sehr hohen Konzentrationen von 2.500 und 6.800 µg/L nachgewiesen. Als mögliche Herkunft dürfte vor allem die Verwendung des Lösungsmittels in der Produktion in Frage kommen.

b) 1,3,5-Trioxan

Verwendung

1,3,5-Trioxan wird verwendet zur Herstellung von – Polyacetalkunststoffen (Polyoxymethylen = hochmolekularer thermoplastischer Kunststoff). 1,3,5-Trioxan ist in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1 „schwach wassergefährdend“ nach Anhang 3 (Selbsteinstufung) der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe (VwVwS) eingestuft [95]. Beim Eindringen sehr großer Mengen in Gewässer, Kanalisation oder Erdreich sind die Behörden zu verständigen. Abfälle müssen unter Beachtung der örtlichen behördlichen Vorschriften beseitigt werden. 1,3,5-Trioxan ist nach Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) als gefährlicher Abfall eingestuft [96]. Nach dem vorliegenden Informationsmaterial muss ein Risiko reproduktionstoxischer Wirkung (Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit oder/und Fruchtschädigend) vermutet werden. Für die Beurteilung der Kanzerogenität liegen keine ausreichenden Angaben vor [98].

Ergebnisse

1,3,5-Trioxan wurde in der Industrieanlage (Nr. 5) ebenfalls mit sehr hohen Konzentrationen von 5.700 und 6.500 µg/L analysiert. Als mögliche Herkunft dürften vor allem ebenfalls Produktionsrückstände in Frage kommen.

Wie bereits erwähnt, wird erneut darauf hingewiesen, dass die flüssigen Gärprodukte der Industrieanlage einer Abwasserreinigungsanlage zugeführt, die festen Gärprodukte verbrannt werden. Um weitergehende Aussagen im Hinblick auf eine mögliche Belastung der Umwelt treffen zu können, wäre eine Analyse des Kläranlagenablaufes erforderlich. Dies war jedoch nicht Gegenstand des vorliegenden Projektes.

Sonderanalytik II des Tensids 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD)

Verwendung

TMDD ist ein nicht-ionisches Tensid, das für vielfältige industrielle Zwecke eingesetzt wird, i.d.R. um die Oberflächenspannung wässriger Formulierungen zu erniedrigen und damit die Benetzbarkeit von Oberflächen zu erhöhen. Typische Anwendungsbeispiele sind Druckertinten, Entschäumungsmittel oder Dispersionsmittel. Aufgrund seiner oberflächenaktiven Eigenschaften wird TMDD auch Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln zugesetzt. Die US-Umweltschutzorganisation EPA stufte TMDD in einem Memorandum aus dem Jahr 2006 als eine Verbindung mit geringer

bis mäßiger akuter Toxizität ein. LD50-Werte für eine orale oder dermale Aufnahme in Tierexperimenten lagen in allen Fällen über 500 mg/kg Körpergewicht. Basierend auf Studien zur sub-chronischen Toxizität von TMDD wurde ein LOAEL (lowest observed adverse effect level, d.h. die geringste Konzentration, bei der ein negativer Effekt festgestellt wurde) von 200 mg/kg/Tag festgelegt. Es gibt keine Hinweise für eine mutagene oder kanzerogene Wirkung von TMDD und auch in Reproduktionsstudien wurden keine Auffälligkeiten festgestellt [99].

Ergebnisse

Das Tensid 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD, BG:10 µg/L) wurde im flüssigen Gärprodukt der Industrieanlage (Anlage Nr. 5) mit sehr hohen Konzentrationen von 1.600 und 2.600 µg/L festgestellt. Als mögliche Herkunft dürften ebenfalls vor allem Produktionsrückstände in Frage kommen.

Sonderanalytik III (synthetische Süßstoffe)

In der Tabelle 4.15 sind die Ergebnisse für synthetische Süßstoffe von flüssigen Gärproduktproben zusammengestellt.

Tabelle 4-67: Synthetische Süßstoffe in flüssigen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 1 28.09.11	Gärprodukt 1 23.05.12	Gärprodukt 2 25.10.11	Gärprodukt 2 22.05.12	Gärprodukt 3 25.10.11	Gärprodukt 3 22.05.12	Gärprodukt 4 25.10.11	Gärprodukt 4 23.05.12	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
Acesulfam in µg/L (BG: 1µg/L)	--	51	--	64	--	140	--	--	880	420
Saccharin in µg/L (BG: 1µg/L)	--	143	--	6,2	--	19	--	--	79	19
Sucralose in µg/L (BG: 1µg/L)	--	5,5	--	490	--	469	--	--	280	170
Cyclamat in µg/L (BG: 1µg/L)	--	< BG	--	< BG	--	2,6	--	--	< BG	< BG

Verwendung und Eintragspfade

Derzeit werden in vielen Ländern Lebensmittel, Getränke und Körperpflegemittel (z. B. Zahncremes, Mundwässer) mit künstlichen Süßstoffen gesüßt. In Deutschland liegt das relativ schwer abbaubare Acesulfam in Oberflächengewässern mit Abstand in den höchsten Konzentrationen dieser vier Stoffe vor (mit bis zu etwa 3 µg/l). Sofern die in Oberflächen- und Grundwässern gefundenen Spuren ganz oder teilweise in ein Trinkwasser gelangen, ist dies aus toxikologischer Sicht nach derzeitigem Kenntnisstand als unkritisch zu betrachten, da die ADI-Werte (Acceptable Daily Intake) dieser Lebensmittelzusatzstoffe im Bereich von Milligramm pro Kilogramm Körpergewicht und Tag liegen [100] [101]. Dennoch gehören persistente, naturfremde Stoffe nicht in den Wasserkreislauf [102].

Ergebnisse

Von den vier untersuchten synthetischen Süßstoffen wurde das schwer abbaubare Acesulfam [102] im flüssigen Gärprodukt vom 04.04.2012 aus der Anlage Nr. 5 mit der höchsten Konzentration von 880 µg/L festgestellt. Die zweit- und dritthöchsten Konzentrationen wurden mit Werten von 490 und 469 µg/L für Sucralose im flüssigen

Gärprodukt vom 22.05.2012 aus den Anlagen Nr. 2 und 3 festgestellt. In beiden Anlagen werden Lebensmittelreste als Substrate eingesetzt, die für die Herkunft verantwortlich sein dürften. Bei der Industrieanlage kommen Produktionsrückstände oder kommunale Abwässer als mögliche Ursache der Befunde in Frage.

Sonderanalytik IV (Schwerflüchtige Verbindungen, Industriechemikalien und Zwischenprodukte)

In Tabelle 4-68 sind die Ergebnisse für schwerflüchtige Verbindungen in den flüssigen Gärproduktproben der Anlage Nr. 5 (Industrieanlage) zusammengestellt.

Tabelle 4-68: Schwerflüchtige Verbindungen in flüssigen Gärproduktproben

Parameter	Gärprodukt 5 04.04.12	Gärprodukt 5 24.05.12
2-Aminobenzotrifluorid (BG: 10 µg/L)	56	23
2-Chloranilin (BG: 10 µg/L)	85	27
2,4- + 2,5 Dichloranilin (BG: 10 µg/L)	27	23
3,4 Dichloranilin (BG: 10 µg/L)	39	19
2,4- + 2,6 Dimethylanilin (BG: 10 µg/L)	219	140
2-Methoxyanilin (BG: 10 µg/L)	21	11

Vorkommen und Verwendung

Die Stoffgruppe der aromatischen Amine spielt eine wichtige Rolle in vielen chemisch-industriellen Prozessen z.B. bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika (z.B. Paracetamol, Lidocain), Kunststoffen (Polyurethane), Gummiprodukten und Pflanzenschutzmitteln (z.B. Vinclozolin, Phenmedipham). In der Regel treten die aromatischen Amine oder Nitroverbindungen nur als Zwischenprodukte in den entsprechenden Prozessen auf. Allerdings gibt es auch einige Beispiele des direkten Einsatzes aromatischer Amine in Verbrauchsprodukten (z.B. Schuhcremes, Tinten) bzw. als Endprodukte (z.B. Sprengstoffe: TNT, Dinitrotoluole). Eine Vielzahl aromatischer Amine sind Bestandteile des Tabakrauchs. Darüber hinaus enthält eine Vielzahl in Deutschland zugelassener und teilweise in großen Mengen angewandter Pflanzenschutzmittel (PSM) aromatische Amine als Strukturbestandteile. Etwa 500 Farbstoffe werden auf der Basis von krebserzeugenden Aminen hergestellt. Derzeit sind etwa 800 Farbstoffe für Textilien in Verwendung. Obwohl seit Ende 1996 nach der Bedarfsgegenständeverordnung (BGVO) die Verwendung von Azo-Farbstoffen, die krebserregende aromatische Amine abspalten können, in Deutschland untersagt ist, muss davon ausgegangen werden, dass in importierten Textilien und Lederprodukten problematische Farbstoffe enthalten sind. Auch gelten hier Übergangsfristen. Informationen aus Untersuchungsämtern zufolge werden trotz des Verbots regelmä-

ßig entsprechende Azo-Farbstoffe in Textilien, Lederprodukten und weiteren Bedarfsgegenständen nachgewiesen [103].

2-Chloranilin ist nach VwVwS in die Wassergefährdungsklasse WGK 2 „wassergefährdend“ eingestuft, 2,4- + 2,5 Dichloranilin, 3,4 Dichloranilin und 2,4- + 2,6 Dimethylanilin sind in die Wassergefährdungsklasse WGK 3 „stark wassergefährdend“ eingestuft [95]. Die Stoffe sind teilweise als sehr giftig für Wasserorganismen eingestuft und können in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

Ergebnisse

2-Aminobenzotrifluorid, 2-Chloranilin, 2,4- + 2,5 Dichloranilin, 3,4 Dichloranilin und 2-Methoxyanilin wurden in den flüssigen Gärprodukten der Industrieanlage vom 04.04. und 24.05.2012 mit Konzentrationen zwischen 11 und 85 µg/L festgestellt. Die Konzentrationen für 2,4- + 2,6 Dimethylanilin lagen mit Werten zwischen 140 und 219 µg/L demgegenüber deutlich höher. Als mögliche Herkunft dürften vor allem Produktionsrückstände in Frage kommen.

c) Mineralölkohlenwasserstoffe

Ergebnisse

Die Sonderanalytik auf Mineralölkohlenwasserstoffe wurde aufgrund eines auffallenden Geruches in den Proben der Anlage Nr. 4 (Trockenvergärung) durchgeführt. In beiden Proben der Anlage Nr. 4 wurden Mineralölkohlenwasserstoffe (Σ C10 – C40) mit sehr hohen Gehalten von 1.400 und 1.200 mg/kg festgestellt.

Vergleich

Falls man beispielsweise die „Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums Baden-Württemberg für die Verwertung von als Abfall eingestuftem Bodenmaterial“ zur Bewertung heranziehen würde, würde dieses Gärprodukt auf Basis der gemessenen Mineralölkohlenwasserstoffgehalte (Σ C10 – C40), je nachdem wie hoch der Anteil an Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge von C10 bis C22 ist, in die Einbaukonfiguration Z1.1 oder Z1.2 eingestuft werden. Diese Einstufung erlaubt unter der Voraussetzung günstiger hydrogeologischer Bedingungen (gut geschützter Grundwasserleiter) einen Einbau in ein technisches Bauwerk ohne definierte technische Sicherungsmaßnahmen, jedoch keinen Einbau in Wasserschutz- oder Wasservorranggebieten [104].

Auch entsprechend dem früheren LAGA-Merkblatt M20 (Nov 1997), das derzeit noch überarbeitet wird und zugunsten einer Regelung durch eine Rechtsverordnung des Bundes abgelöst werden soll, wäre ein Boden mit derartigen Kohlenwasserstoffgehalten nicht zum Einbau in bodenähnlichen Anwendungen zugelassen. Gehalte ab 1000 mg/kg werden eingestuft als Zuordnungswert bzw. Einbaukonfiguration Z2.

Dies lässt nur einen eingeschränkten Einbau mit definierten Sicherungsmaßnahmen zu [105].

Bewertung

Da ein derart auffallender Geruch nur bei den Gärprodukten aus der Anlage Nr. 4 aufgetreten ist, scheint es sich hierbei um einen Sonderfall zu handeln. Die festgestellten Mineralölkohlenwasserstoffe liegen jedoch auf einem unerwartet hohen Niveau. Die Gärprodukte werden kompostiert und in der Landwirtschaft oder Landschaft ausgebracht. Daher sollten gezielte Recherchen zu den möglichen Eintragungspfaden der Belastungen (Substrate, Zusatzstoffe, Anlage) vorgenommen werden.

4.4.5.13 Mikrobiologische Untersuchungsergebnisse

Die Ergebnisse der Mikrobiologischen Untersuchungen sind in Tabelle 4-69 und in Abbildung 4-42 aufgeführt.

Tabelle 4-69: Tabellarische Zusammenstellung der mikrobiologischen Untersuchungsergebnisse der Gärproduktproben

Probenahmeort und -datum	Seuchenhygiene			
	Salmonellen	E.coli	intestinale Enterokokken	Clostridien, sulfitreduzierend
	[in 50 g]	[KBE/g]		
1. 28.09.2011	nicht nwbar	250	9	n.b. ¹⁾
1. 23.05.2012	nicht nwbar	450	9	12.000
2. 25.10.2011	nicht nwbar	< 100	9	n.b. ¹⁾
2. 22.05.2012	nicht nwbar	< 10	< 3	2.100
2. 13.11.2012	nicht nwbar	< 100	1.100	9.000 ²⁾
3. 25.10.2011	nicht nwbar	< 100	45	n.b. ¹⁾
3. 22.05.2012	nicht nwbar	5	1.100	1.800
4. 25.10.2011	nicht nwbar	< 100	110	n.b. ¹⁾
4. 23.05.2012	nicht nwbar	< 10	7	18.000
5. 04.04.2012	nicht nwbar	< 100	150	970
5. 24.05.2012	nicht nwbar	< 10	< 3	1.600
5. 11.12.2012	nicht nwbar	< 100	150	10.000 ³⁾

1) n.b. = nicht bestimmt

2) bei den nachgewiesenen Clostridien handelt es sich um Clostridium beijerinckii/butyricum

3) bei den isolierten Clostridien handelt es sich um Clostridium perfringens (biochemische Bestimmung mit rapid ID32A)

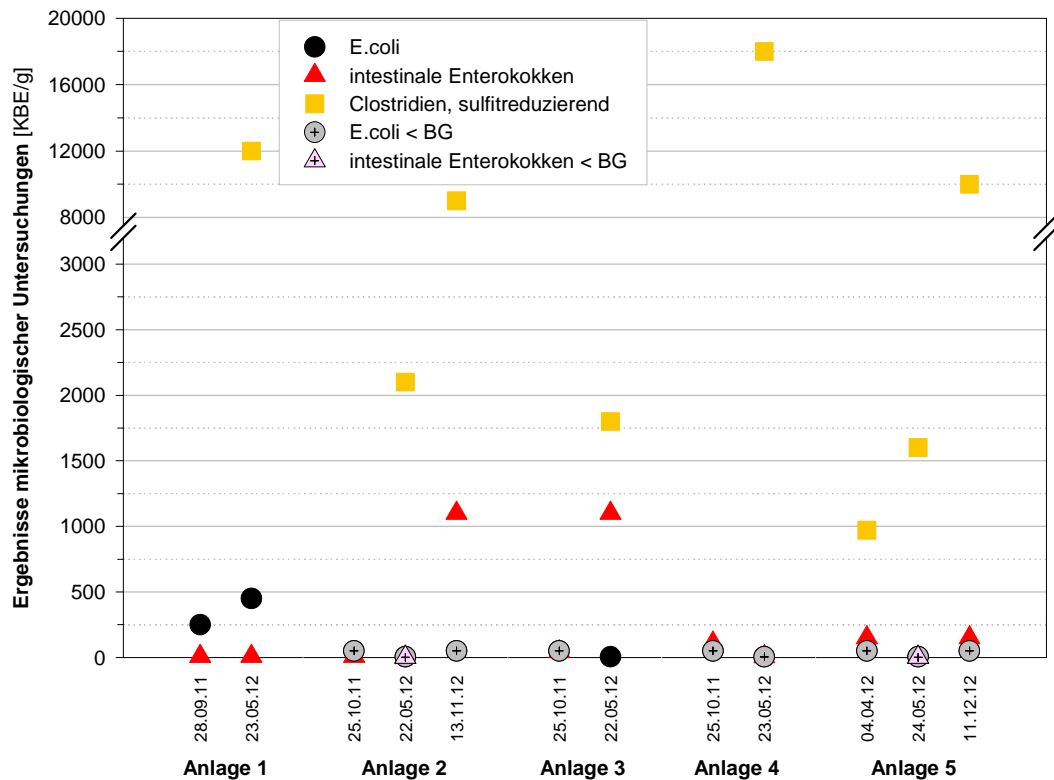


Abbildung 4-42: Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen der Gärproduktproben

Salmonellen

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in keiner der Proben Salmonellen nachgewiesen werden konnten, wobei es sich um den wichtigsten seuchenhygienischen Indikator handelt.

E. coli und intestinale Enterokokken

Auch bei den Fäkalindikatoren E. coli und intestinale Enterokokken lagen die Keimzahlen zumeist unbedenklich niedrig. Nur in 2 Fällen wurden Keimgehalte über 1000 KBE/g überschritten (Anlage Nr. 2 vom 13.11.2012 und Anlage Nr. 3 vom 22.05.2012). Gemessen am Methodenbuch der Bundesgütegemeinschaft Kompost sind jeweils erst Werte ab 5.000 KBE/g bedenklich.

Clostridien

Die Keimzahlen an Clostridien bewegen sich in einem Rahmen von 970 bis 18.000 KBE/g. Zum Vergleich wird die LTZ-Studie [106] herangezogen, bei der im Zeitraum 2005 bis 2008 insgesamt 245 Gärproduktproben untersucht wurden (vor allem Na-waRo-Anlagen, sowie eine kleinere Anzahl Bioabfall-Anlagen). Die Spannweite der Clostridien lag bei 90 % der Proben zwischen 1.000 – 200.000 KBE/mL, der Median bei 10.000 KBE/ml.

Allerdings wurden bei den aktuellen Proben die gefundenen Clostridien in einem Fall als *C. perfringens* nachgewiesen, wobei es sich um einen Krankheitserreger handelt.

Es handelte sich dabei jedoch um die Gärprodukte der Industrieanlage, die nicht in der Landwirtschaft oder Landschaft eingesetzt werden, sondern bei der die flüssigen Gärprodukte einer Abwasserreinigungsanlage, die Schlämme einer thermischen Nutzung zugeführt werden.

Bei den mikrobiologischen Ergebnissen der Gärprodukte aus der Anlage Nr. 2 wurde in der Probe vom 13.11.2011 als Clostridien-Art *C. beijerinckii/butyricum* nachgewiesen, wobei es sich um keine Clostridienart handelt, die unter die typischen Krankheitserreger fällt, sondern eher als weniger bedeutender Boden- und Darmbewohner einzustufen ist. Die Clostridien-Keimzahl von 9.000 KBE/g ist im Vergleich mit den Ergebnissen der LTZ-Studie als „normal“ einzuschätzen.

Die Keimzahl der intestinalen Enterokokken von 1.100 KBE/g ist demgegenüber schon eher auffällig, wobei auch das keine Krankheitserreger sein müssen.

Das untersuchte Gärprodukt von der Anlage Nr. 5 ist seuchenhygienisch bedenklich, da er den Krankheitserreger *Clostridium perfringens* in höherer Konzentration enthält (10.000 KBE/g).

Schwankungsbreiten

Angaben zur Schwankungsbreite können aus den im vorliegenden Projekt durchgeführten Untersuchungen aufgrund der geringen Anzahl nicht abgeleitet werden, daher werden die Ergebnisse eines parallel beim LTZ durchgeführten Projekts aufgeführt. Darin wurde die Bedeutung der richtigen Probenahme aufgezeigt (unveröffentlicht, gleiches Analyseverfahren der Gärprodukte). Bei Parallelbeprobungen von Endlagern verschiedener mesophiler Biogasanlagen wurde festgestellt, dass die Schwankungsbreite der Keimgehalte sehr ausgeprägt ist, zum Teil über mehrere Zehnerpotenzen. Trotz mechanischer Durchmischung des Gärprodukts in der Anlage und penibler Probenahme kann diese Variation nicht vermieden werden. Grund hierfür ist neben den analytischen Schwankungen im Labor im Wesentlichen die Ungleichverteilung der Keime im heterogenen Gärprodukt.

Empfehlungen

Als eigentliche Erkenntnis hieraus folgt, dass ein Einzelwert oder eine Einzeluntersuchung eines Gärprodukts alleine nicht repräsentativ genug für das ganze Endlager sein kann. Aus dem Einzelergebnis kann man demnach nur die ungefähre Größenordnung der Keimbelastung ablesen, fällt diese jedoch in einen Bereich einer gegebenen Entscheidungsgröße (z. B. eines per Erlass definierten Wertes), so besteht eine offensichtliche Unschärfe/Restunsicherheit bezüglich einer Entscheidung über Über- oder Unterschreitung dieses Wertes. Um exaktere und repräsentativere Ergebnisse zu bekommen, sollte man die Einfachbeprobung durch eine Mehrfachbeprobung unter Angabe der Ergebnisunsicherheit ersetzen. Hierbei sollten 3 - 5 räumlich oder zeitlich getrennte Parallelproben bei der Probennahme gezogen werden.

Um bei den Clostridien die Krankheitserreger von den natürlich im Boden vorkommenden Arten unterscheiden zu können, ist es erforderlich, die Clostridienarten zu bestimmen.

5 Technologiescreening

Aufbauend auf den gewonnenen, Erkenntnissen werden Technologiescreenings zur Fermentation, zur Gasaufbereitung und zur Gärrestaufbereitung und -verwertung durchgeführt. Dabei werden auf Grundlage bereits veröffentlichter Daten, Studien, Herstellerangaben und der in dieser Arbeit identifizierten spezifischen Anforderungen die verfügbare Technologie für die Biogaserzeugung, die Biogasaufbereitung und die Gärrestaufbereitung beschrieben und bewertet.

5.1 Biogaserzeugung

Gegenwärtig sind verschiedenste Biogaserzeugungsverfahren auf dem Markt vertreten. Jedes Verfahren hat seine eigenen Anforderungen bzw. Möglichkeiten hinsichtlich der Vergärung von unterschiedlichen Substraten. Demnach gilt es hierfür mit dem nachfolgenden Technologiescreening einen Überblick und Vergleich zu schaffen. Anhand von bestimmten Kriterien soll darauf aufbauend die Eignung der Substrate für die Vergärung durch Zuordnung zu den Verfahren evaluiert werden.

5.1.1 Einteilung der Biogasverfahren

Die Biogaserzeugungstechnologie lässt sich im Wesentlichen in zwei Vergärungsmethoden unterteilen, die *Nass-* und *Trockenvergärung*. Zur weiteren Abgrenzung voneinander sowie zur weiteren Unterteilung lassen sich diese Verfahren nach folgenden verfahrenstechnischen Kriterien einteilen.

Verfahrenstechnische Unterscheidungskriterien	1	TS-Gehalt der Substrate	Trockenvergärung
			Nassvergärung
	2	Art der Beschickung	Kontinuierlich
			Diskontinuierlich
	3	Aufbau und Betrieb des Verfahrens	Stufenzahl
			Milieuphasen
			Temperaturbereich
	4	Art der Mischung im Reaktor	Volldurchmischung
			Pfropfenströmung
			Perkolation

Abbildung 5-1: Verfahrenstechnische Unterscheidungskriterien (zusammengefasst aus[112], [114], [116])

5.1.1.1 Trockensubstanzgehalt der Substrate

In der ersten Ebene wird nach dem Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) der Substrate unterschieden. Bis 15 % TS-Gehalt spricht man von *Nassvergärung*, das Substrat ist zur Verbesserung der Pumpfähigkeit stark mit Wasser oder flüssigem Gärrest angereichert. Ab 20 % bis rund 40 % TS-Gehalt wird das (dann stapelbare) Substrat dem Verfahren der *Trockenvergärung* zugeordnet.

Für diese Einteilung nach dem TS-Gehalt ist jedoch zu beachten, dass bei entsprechend feindisperser Partikelverteilung und hohen Gehalten an gelösten Stoffen Substrate auch bis 20 % TS-Gehalt noch pumpfähig sein können. Im Gegensatz dazu liegen andere Substrate (z.B. Trester) bereits bei 10-12 % Trockensubstanz in stapelbarer Form vor. Ferner ist auch die Zudosierung von nachwachsenden Rohstoffen, die durchschnittlich einen TS-Gehalt um 30 % besitzen, in den Fermenter der Nassvergärung gängige Praxis.

Im Vergleich dazu ist während des Prozesses der Trockenfermentation auch eine gewisse Mindestfeuchte für die Beweglichkeit und den Stofftransport der Mikroorganismen erforderlich. Dafür wird Perkolat auf das Substrat berieselt und im Prozess zirkuliert. Die Gärreste sind hierbei ohne Aufbereitung ebenfalls stapelbar, womit die Einordnung in die trockene Vergärung deutlicher wird.

5.1.1.2 Art der Beschickung

Die weitere Aufteilung erfolgt nach der Art der Beschickung. Bei täglich ein- bis mehrfacher oder gleichmäßiger Beschickung des Fermenters wird das Verfahren als *kontinuierlich*, *quasi-kontinuierlich* oder *fed-batch* bezeichnet. Die Gasproduktion ist nach der Anfahrphase als gleichmäßig anzunehmen.

Mit einer *diskontinuierlichen* Fahrweise hingegen wird die Biomasse als eine Charge in den Fermenter eingefüllt. Der Prozess wird unter Abzug von Biogas solange geschlossen gehalten bis der Gasertrag nach Anstieg bis zu einem zeitweise relativ konstanten Maximalwert wieder absinkt. Der Gärrest wird danach entnommen, wobei je nach Verfahren ein gewisser Anteil davon zurück gehalten wird, um Frischsubstrat damit zu vermischen (Beimpfung).

5.1.1.3 Aufbau und Betrieb der Verfahren

Unabhängig von der Beschickungsart lassen sich weitere Merkmale unterscheiden. Je nach *Stufenzahl* kann die Anlage aus ein oder mehreren Reaktoren bestehen, wobei die Behälter stets in Reihe geschaltet werden. Die offene Vorgrube zählt jedoch im Gegensatz zum Nachgärer nicht dazu. Dabei können die Prozessphasen der Hydrolyse bis Methanogenese entweder in einem Reaktor konzentriert ablaufen (einphasig) oder räumlich getrennt (zweiphasig) geführt werden. Dies geht mit einer

zwei- bis dreistufigen Biogasanlage einher (Hydrolyse, Fermenter mit/ohne Nachgärer). Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 grafisch dargestellt, um die Abgrenzung zwischen Stufenzahl und Milieuphasen zu verdeutlichen. Beim zweiphasigen Verfahren finden im ersten Behälter (Hydrolyse) die Prozessschritte der Hydrolyse und Acidogenese statt, gefolgt von der Acetogenese und Methanogenese im nachgeschalteten Behälter (Fermenter und ggf. Nachgärer).

Trotz unterschiedlicher *Milieus* kann allerdings zwischen dem zweiten und dritten Schritt keine klare Grenze gezogen werden, da immer ein kleiner Anteil der Mikroorganismen im jeweiligen Reaktor den Folgeschritt bzw. den vorherigen Schritt beeinflussen wird. Durch geeignete Prozessparameter lässt sich die Methanogenese fast gänzlich auf den Fermenter/Methanreaktor und das darauffolgende Gärrestlager beschränken.

Die Milieubedingungen werden darüber hinaus über den im Fermenter vorherrschenden *Temperaturbereich* charakterisiert. Bis 25 °C wird der Prozess als psychrophil, von 32 bis 42 °C als mesophil und ab 50 °C als thermophil eingeordnet.

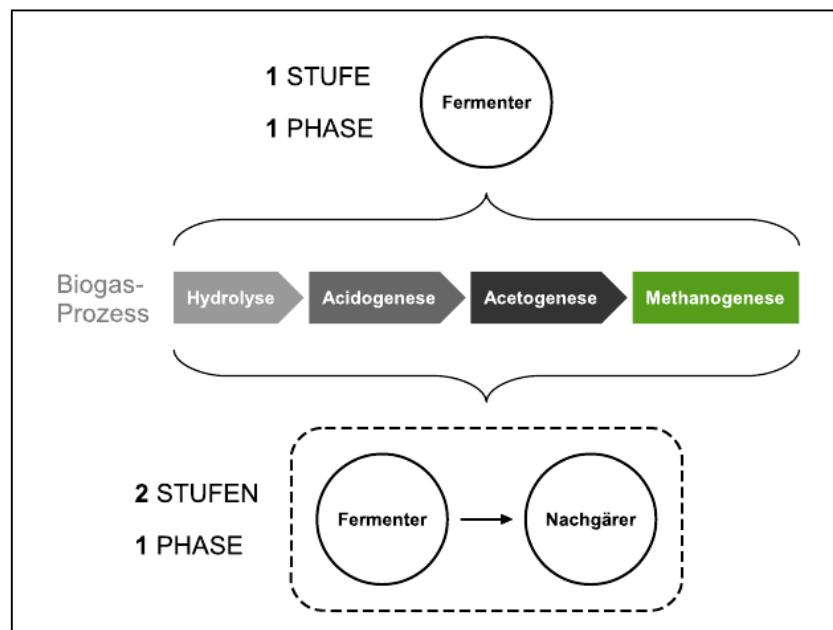


Abbildung 5-2: Einphasige Verfahrensvarianten (eigene Darstellung)

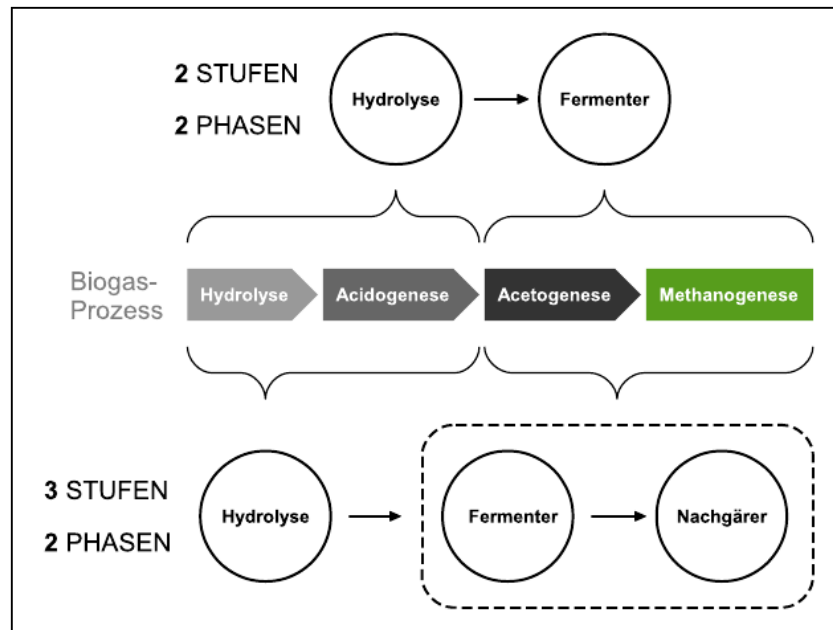


Abbildung 5-3: Zweiphasige Verfahrensvarianten (eigene Darstellung)

5.1.1.4 Art der Mischung im Reaktor

Die Biogas-erzeugung lässt sich auch nach der Art der *Mischung* unterscheiden. Die Bauform des Reaktors bestimmt, auf welche Weise eine Durchmischung möglich ist. Stehende Fermenter mit horizontalen und/oder vertikalen Rührwerken gelten dabei als volldurchmischt, während sich im liegenden Fermenter fast wie bei einem Rohr eine Pfropfenströmung ausbildet.

5.1.2 Beschreibung der verschiedenen Biogas-erzeugungsverfahren

Für die Biogas-erzeugung haben sich verschiedene Verfahren entwickelt. Diese lassen sich nach den in Kapitel 5.1.1 genannten Kriterien (Abbildung 5-4) unterteilen. Allerdings konnten sich nur einige Anlagenkonzepte aus dem Versuchsstadium bis zur praxistauglichen Großanlage weiterentwickeln. Unter diesen haben sich wiederum nur einige Verfahren am Markt fest etabliert. In Abbildung 5-4 sind die verschiedenen Verfahren aufgeführt und jeweils nachfolgend kurz beschrieben. Sonderverfahren, welche keine hohe Praxisbedeutung haben, werden demnach nicht betrachtet.

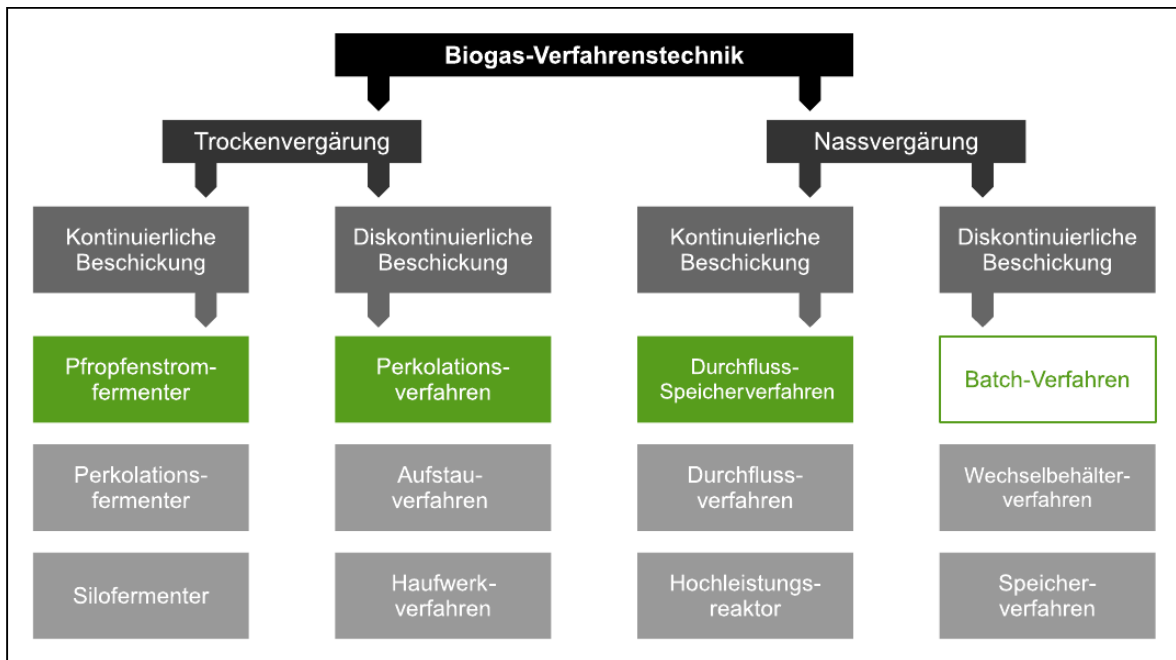


Abbildung 5-4: Biogas-Verfahren im Überblick (zusammengefasst aus [112] [116] WEISE 2011)

5.1.2.1 Trockenvergärungsverfahren

Kontinuierliche Beschickung

Pfropfenstromfermenter

Dieses Verfahren arbeitet mit einem liegenden Fermenter. Durch Haspelrührwerke wird das Substrat als quasikontinuierlicher Pfropfenstrom im Reaktor befördert. Ein Teil des Gärrückstands wird nach einer Feststoffseparierung wieder in den Fermenter eingetragen [122]

Perkolationsfermenter

Beim Perkolationsverfahren wird mit axial gelagerten Rührwerken das Gärgut umgewälzt und durch den liegenden Behälter transportiert. Währenddessen erfolgt eine Berieselung mit Perkolat. Die am Boden des Reaktors (Perkulator) austretende Flüssigkeit wird einem separaten Fermenter zugeführt, in dem die Hauptmenge des Biogases entsteht. Ein Teil des Fermentats wird für die Perkolation abgezogen, sodass insgesamt ein Kreislauf entsteht [122]

Silofermenter

Die Bauform des Reaktors ist ein stehender schlanker Pfropfenstromfermenter und damit ähnlich der eines Silos. Der Behälter wird von oben kontinuierlich beschickt und schließlich über den konischen Boden ohne Röhreinrichtung allein durch die Schwerkraft wieder ausgetragen. Mindestens 80 % dieses Stoffstroms müssen im Verfahren zurückgeführt bzw. im Kreislauf gefahren werden [122]

Diskontinuierliche Beschickung

Perkolationsverfahren

In diesem Verfahren werden container- oder garagenförmige Boxen mit stapelbarer Biomasse direkt oder in Gitterboxen aufbewahrt beschickt. Die Box wird verschlossen, ggf. unter Luftzufuhr auf Betriebstemperatur erwärmt (Kompostierungsprozess) und nach Verbrauch des Sauerstoffs während dem anaeroben Abbau mit zirkulierendem Perkolat berieselt. Nach mehreren Wochen Verweilzeit wird die Box wieder entleert und neu befüllt. Für eine kontinuierlichere Gasproduktion müssen mindestens vier bis sechs Boxen parallel betrieben und entsprechend zeitversetzt beschickt werden.

Aufstauverfahren

Beim Aufstauverfahren kommt strukturreiches Substrat zum Einsatz, welches in Becken eingelagert wird. Danach erfolgt die Aufstauung des Reaktorraums mit Perkolat, das aus vorangehenden Vergärungszyklen stammt und als Inokulum dient. Die Becken werden nach einer bestimmten Verweilzeit (einige Wochen) wieder abgelassen und entleert. Die belastete Einstauflüssigkeit wird im Anaerobfilter (Hochleistungsmethanreaktor) für den erneuten Einsatz regeneriert, wodurch der Großteil des Biogases gewonnen wird.

Haufwerkverfahren

Bei dieser Variante erfolgt die Vergärung ohne eine Flüssigphase nur im Wasserfilm um die Feststoffpartikel. Zur Beimpfung muss das Einsatzsubstrat vor dem Prozess intensiv mit bereits ausgefaultem Feststoff oder gelagertem Festmist durchmischt werden. Das Verhältnis zwischen Animpfmaterial und Gärgut gilt es sorgfältig festzulegen. Danach wird das Haufwerk entweder in Folienschläuchen siliert oder auf einer beheizten Grundplatte mit einer gasdichten Glocke verschlossen und für eine bestimmte Zeit vergärt.

5.1.2.2 Nassvergärungsverfahren

Kontinuierliche Beschickung

Durchfluss-Speicherverfahren

Biogasanlagen nach diesem Prinzip bestehen aus einem Fermenter und Gärrestlager, wobei jeder Behälter abgedeckt ist. Die Beschickung des Fermenters erfolgt mehrmals täglich (flüssiges Substrat aus der Vorgrube, aufbereitetes Substrat über eine Dosierstation), sodass der Prozess quasikontinuierlich abläuft. Das verdrängte Volumen wird über den Überlauf ausgeglichen und fließt in den nachgeschalteten Gärrestbehälter. Somit fungiert dieser als Speicheranlage. Eine Entnahme von Gärrest erfolgt nur diskontinuierlich (wenige Male im Jahr).

Durchflussverfahren

Dieses Verfahren ist als vorhergehende Entwicklungsstufe zum Durchflussspeicherverfahren zu bewerten. Der Anlagenbetrieb ist genauso nach dem Durchflussprinzip realisiert, wobei das Gärrestlager ohne Abdeckung ist und nur Gas aus dem Fermenter gespeichert wird. Dadurch erfolgt eine kontinuierliche Entnahme aus dem Prozess.

Hochleistungsreaktor mit Biomasseanreicherung

Mit einem Hochleistungsreaktor wird stets das Ziel verfolgt, hohe Biogasausbeuten bei nur geringem Reaktorvolumen zu erhalten. Dafür muss die Biomasse im Behälter immobilisiert werden. Dies geschieht entweder durch ein geeignetes Rückhalte- bzw. Rückführsystem oder durch Erhöhung der Besiedlungsfläche im Reaktor. Die Verfahren sind häufig von einer Beschickung mit industriellen Abwässern (niedrige organische Belastung und Trockensubstanzgehalt) bei sehr kurzen Verweilzeiten gekennzeichnet. Typische Vertreter sind die anaerobe Belebung, Schlammbett-Reaktoren sowie Festbett- und Fließbett-Reaktoren.

Diskontinuierliche Beschickung

Batchfermenter

Zugabe als auch Entnahme der Substrate erfolgen im Batchbetrieb ausschließlich diskontinuierlich. Der fast leere Fermenter wird gefüllt und nach einer bestimmten Verweilzeit wieder vollständig entleert. Nach diesem Prinzip werden in der Praxis nur Substrate im Labormaßstab zur Bestimmung des Methanertragspotenzials gemäß DIN 38414 und VDI 4630 vergärt.

Wechselbehälterverfahren

Dieses Verfahren arbeitet mit zwei Faulbehältern. Substrat wird aus einer Vorgube gleichmäßig in den leeren Fermenter eingetragen, während der andere bereits beschickte Fermenter gärt. Sobald ein Behälter voll wird, beginnt die vollständige Entleerung des anderen in einen Lagerbehälter (gewisse Impfmenge verbleibt im Reaktor). Anschließend wird dieser wieder befüllt und der Verfahrenszyklus setzt neu ein. Damit kann einerseits eine recht gleichmäßige Gasproduktion erzielt werden, andererseits wird eine gute Hygienisierungswirkung (kein Frischsubstrat während der Verweilzeit) gewährleistet.

Speicherverfahren

Hier fungiert der Fermenter gleichzeitig als Lagerbehälter und hat deshalb eine entsprechende Größe. Er wird langsam befüllt und während der Verweilzeit nicht weiter beschickt. Beim Ausfahren des vergärten Substrats wird der Reaktor bis auf einen kleinen Rest entleert, der zum Animpfen der nächsten Füllung dient.

Die Entwicklung der Nassvergärung ausgehend vom diskontinuierlichen Speicherverfahren über das kontinuierliche Durchflussverfahren hin zum kombinierten Durchfluss-Speicherverfahren ist anhand der Abbildungen 5-5-5-7 erläutert.

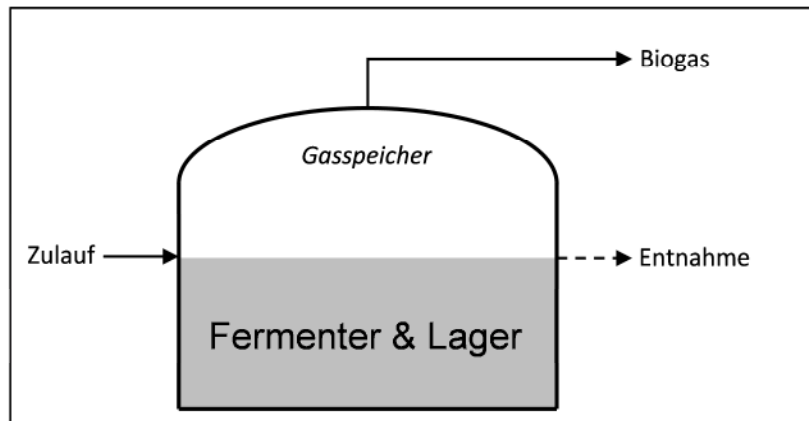


Abbildung 5-5: Prinzip Speicherverfahren (eigene Darstellung)

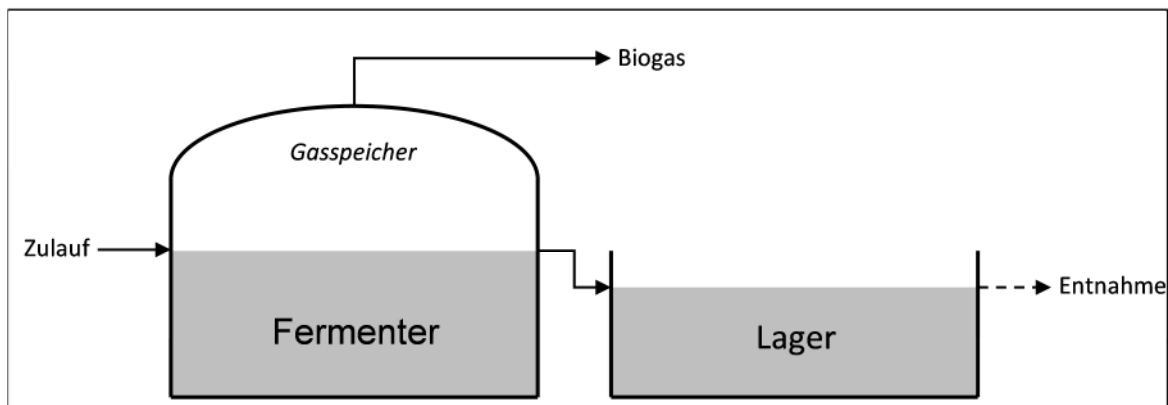


Abbildung 5-6: Prinzip Durchflussverfahren (eigene Darstellung)

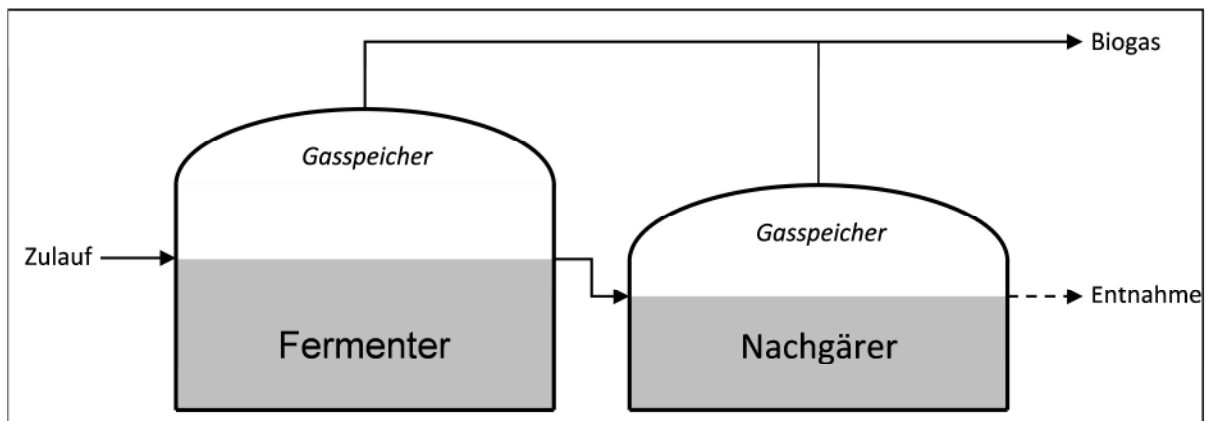


Abbildung 5-7: Prinzip Durchfluss-Speicherverfahren (eigene Darstellung)

5.1.3 Auswahl der Verfahren

Für die weiteren Betrachtungen im Technologiescreening werden nur die gängigsten Verfahren herangezogen [120]. Dies sind bei der Trockenvergärung der *kontinuierliche Pfpfenstromfermenter* und das *diskontinuierliche Perkolationsverfahren (Garagenfermenter)*. Auf der Seite der Nassvergärung kommt nur das *kontinuierliche Durchfluss-Speicherverfahren* in Frage. Es ist von allen Verfahren am weitesten verbreitet [114]. Nachfolgend seien zu diesen drei Typen die allgemeinen Verfahrensschaubilder ergänzend aufgeführt.

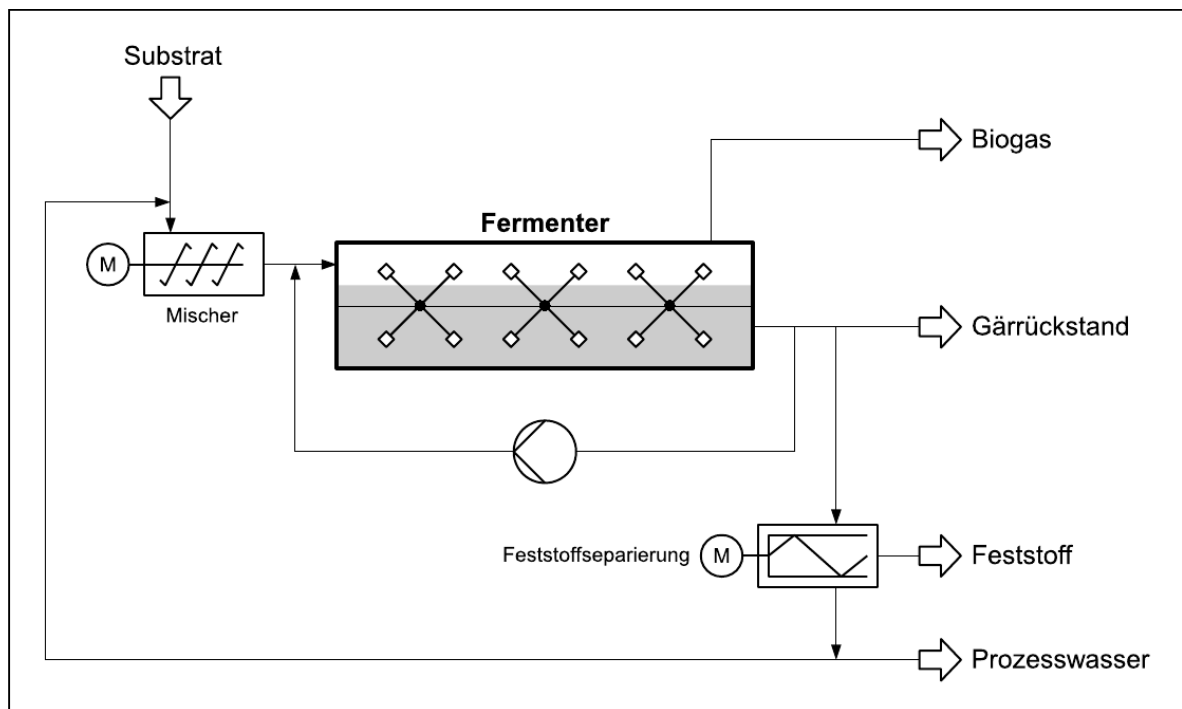


Abbildung 5-8: Verfahrensschaubild vom Pfropfenstromfermenter (eigene Darstellung)

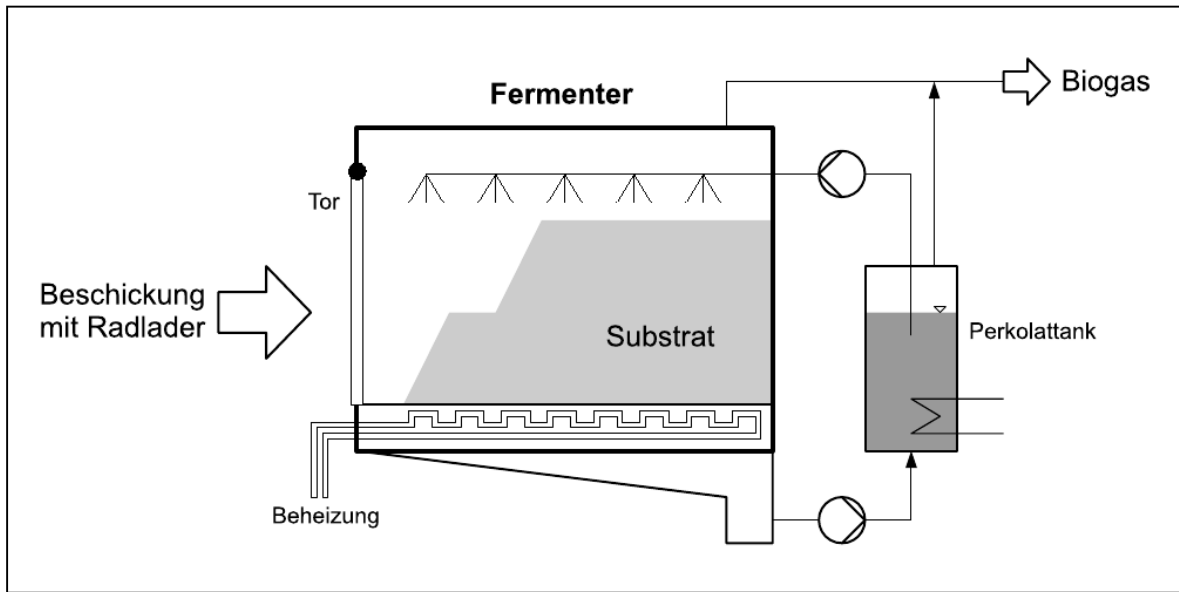


Abbildung 5-9: Schaubild vom Perkolationsverfahren (eigene Darstellung)

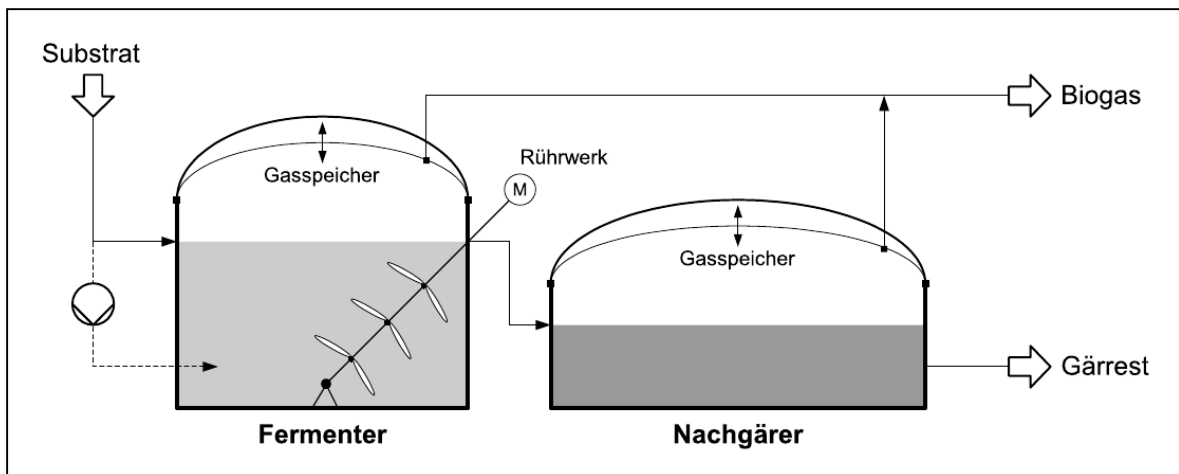


Abbildung 5-10: Schaubild vom Durchfluss-Speicherverfahren (eigene Darstellung)

5.1.4 Aspekte der Co- und Monovergärung

Bei der Vergärung jeglicher Substrate ist zu Beginn die Frage zu klären, ob diese in einer Monofermentation oder nur per Co-Fermentation verwertbar sind. Klare Aussagen können immer erst nach ausführlichen Voruntersuchungen (zumeist im Labor) getroffen werden. Ein wichtiger Bewertungsmaßstab ist dabei die Stabilitätsgrenze je Substrat, die anhand von Belastungsversuchen in der Co- und Monovergärung ermittelt werden. Daher können in diesem Zusammenhang vorab lediglich allgemeine Aspekte beider Varianten genannt werden.

Die Ursprünge der Nutzung des anaeroben Abbaus stammen in der Industrie aus der Abwasserreinigungstechnik und in der Landwirtschaft aus der Vergärung von Gülle bzw. Mist im Rahmen der Rinder- und Schweinehaltung. Bei der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung hat sich über die Jahre aus der anfänglichen Monovergärung von Rindergülle/-mist eine Co-Fermentation entwickelt.

Durch die gezielte Zugabe von zunächst nachwachsenden Rohstoffen und später auch biogenen Reststoffen bzw. Abfällen aus Industrie und Kommune konnte die Gas- bzw. Methanproduktion gesteigert werden. Zudem blieb die Prozessbiologie wegen des hohen Pufferwerts vom Basissubstrat stabil. Allerdings nimmt diese Wirkung mit steigendem Anteil und insbesondere häufigem Wechsel der Co-Fermente stark ab. Eine Biogasanlage mit wechselnden Co-Substraten bedarf somit einer intensiveren Beobachtung bzw. Betreuung (detailliertere bzw. häufigere Prozessüberwachung) [121]

Außerdem ist die Prozessbiologie bei einer Monovergärung anfälliger, sobald das eingesetzte Substrat hohe Anteile an leicht abbaubaren Substanzen enthält. Diese können eine rasche Versäuerung des Fermenterinhalt hervorrufen. Hinzu kommt, dass die Nährstoffversorgung je nach Substrattyp möglicherweise nicht ausreicht und eine gezielte Dosierung von entsprechenden Nährsalzen erforderlich macht. Zur besseren Kontrolle einer instabilen Prozessbiologie empfiehlt sich der Betrieb einer mehrphasigen Anlage, in der insbesondere die Prozessschritte der Hydrolyse und Methanogenese auf zwei Behälter getrennt sind. Jedoch bedeutet dies immer einen apparativen Mehraufwand [114].

5.1.5 Charakterisierung der betrachteten Substrate

5.1.5.1 Auswahl der Substrate

Die für das Technologiescreening betrachteten Substrate sind in Tabelle 5-1 aufgeführt. Im Detail werden die Herkunft der industriellen Reststoffe und ihr Methangasertag pro Tonne Frischmasse (FM) gelistet.

Schlachtabfälle liegen in stark variabler Form, Zusammensetzung und Konsistenz vor, sodass für die weiteren Betrachtungen zwischen Schlachtblut, Flotatfetten, Magen- und Darmpaketen (Schwein) sowie Panseninhalt (Rind) unterschieden wird.

Tabelle 5-1: Übersicht der betrachteten Substrate (Daten zusammengefasst aus [110] [114])

Reststoff/Nebenprodukt (rein pflanzlich)	Industriezweig (Herkunft)	Methangasertrag (in m³ CH₄/t_{FM})
<i>Rebentrest</i>	<i>Weinproduktion</i>	176
<i>Apfeltrest</i>	<i>Mosterei/Saftherstellung</i>	100
<i>Treber</i>	<i>Bierproduktion</i>	61
<i>Rapspresskuchen</i>	<i>Rapsölproduktion</i>	317
<i>Rohglycerin</i>	<i>Biodieselproduktion</i>	147
<i>Schlempe</i>	<i>Bioethanolproduktion</i>	22
<i>Rübenschnitzel</i>	<i>Zuckerproduktion</i>	64
<i>Rübenmelasse</i>	<i>Zuckerproduktion</i>	166
<i>Schlachtabfälle</i>	<i>Schlachthöfe</i>	82
<i>Molke</i>	<i>Milchverarbeitung</i>	18
<i>Kartoffelschalen</i>	<i>Kartoffelindustrie</i>	66
<i>Kartoffelpülpe</i>	<i>Kartoffelindustrie</i>	61

5.1.5.2 Physikalische, chemische & sonstige Eigenschaften

Zur Einschätzung der Randbedingungen für die Vergärung sind weitere Eigenschaften der Substrate von Interesse. Diese sind in physikalische, chemische und sonstige Eigenschaften kategorisierbar und in den Tabellen 5-2 bis Tabelle 5-6 auf Basis eigener Recherchen überwiegend als Mittelwerte zusammengefasst. Die Eigenschaften ließen sich jedoch nicht immer beziffern und zum Teil erfolgten lediglich qualitative Angaben zu den Reststoffen.

Tabelle 5-2: Übersicht der Substrateigenschaften Teil 1/5[111], [114]




Substrat	Rebentrest	Apfeltrest	Biertreber
Abbildung (Darstellung zeigt Reststoff aus der Verarbeitung)			
Physikalische Eigenschaften			
Trockensubstanz [TS] (in %)	45	35	23
Volumengewicht (in g/l)	520	—	800-850
Dichte (in g/cm³)	—	1,037	—
Chemische Eigenschaften			
Organische TS (in % TS)	85	88	75
CH₄-Ausbeute (in m³/t_{oTS})	460	325	354
pH-Wert (-)	7,2	3,8	4,6
Gesamtstickstoff [N] (in % TS)	2,3	1,1	4,5
Phosphat [P₂O₅] (in % TS)	5,8	1,4	1,5
Kaliumoxid [K₂O] (in % ^{TS})	—	1,9	0,3
Sonstige Eigenschaften			
Hauptbestandteile	Hemicellulose, Pektine, Zucker	Hemicellulose, Pektine, Zucker	Rohfett, Spelzen, Proteine
Partikelform/Konsistenz	Schnitzel	Schnitzel	Kurzfasern
Besonderheiten	wenig Rohfett, Mineralstoffe, Rohprotein; nur getrocknet lagerfähig	wenig Rohfett, Mineralstoffe, Rohprotein; nur getrocknet lagerfähig	viel Proteine, wenig Zucker; geringe aerobe Stabilität, aber silierfähig

Tabelle 5-3: Übersicht der Substrateigenschaften Teil 2/5[111], [115]

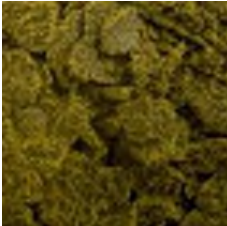


Substrat	Rapspresskuchen	Rohglycerin	Schlempe
Abbildung (Darstellung zeigt Reststoff aus der Verarbeitung)			
Physikalische Eigenschaften			
Trockensubstanz [TS] (in %)	92	50	7
Volumengewicht (in g/l)	—	—	—
Dichte (in g/cm³)	—	1,26	—
Chemische Eigenschaften			
Organische TS (in % TS)	87	94	94
CH₄-Ausbeute (in m³/t_{oTS})	396	313	334
pH-Wert (-)	—	9,8	—
Gesamtstickstoff [N] (in % TS)	52,4	variabel	8,0
Phosphat [P₂O₅] (in % TS)	24,8	variabel	4,8
Kaliumoxid [K₂O] (in % TS)	16,4	variabel	0,6
Sonstige Eigenschaften			
Hauptbestandteile	Fett, Proteine	Glycerin	Proteine, Fette
Partikelform/Konsistenz	Flakes	Paste/Sirup	Flüssigkeit
Besonderheiten	viele Proteine; Gehalte variieren je nach Stärke der Pressung; gut lagerfähig	niedrigerer Reinheitsgrad sorgt für geringere Viskosität	viele Proteine; entweder flüssig oder getrocknet verfügbar

Tabelle 5-4: Übersicht der Substrateigenschaften Teil 3/5 [111] [114] [109]



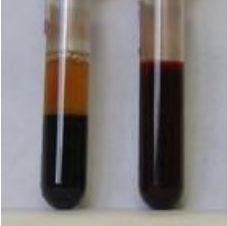
Substrat	Rübenschnitzel	Rübenmelasse	Schlachtblut
Abbildung (Darstellung zeigt Reststoff aus der Verarbeitung)			
Physikalische Eigenschaften			
Trockensubstanz [TS] (in %)	24	85	17
Volumengewicht (in g/l)	—	—	—
Dichte (in g/cm³)	—	1,4117	—
Chemische Eigenschaften			
Organische TS (in % TS)	95	88	95
CH₄-Ausbeute (in m³/t_{oTS})	281	222	514
pH-Wert (-)	—	7,5	7,4
Gesamtstickstoff [N] (in % TS)	—	1,5	31,0
Phosphat [P₂O₅] (in % TS)	—	0,3	—
Kaliumoxid [K₂O] (in % TS)	—	—	—
Sonstige Eigenschaften			
Hauptbestandteile	Hemicellulose, Pektine, Proteine	Zucker, Säuren	Proteine, Mono-sacharide
Partikelform/Konsistenz	Schnitzel	Sirup	Flüssigkeit
Besonderheiten	gut silierfähig; getrocknet sehr gut lagerfähig	sehr hoher Zucker-gehalt; sehr gut lagerfähig	Hygienisierung erforderlich; leicht verderblich

Tabelle 5-5: Übersicht der Substrateigenschaften Teil 4/5[111], [115]


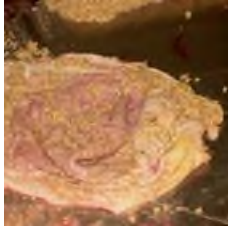




Substrat	Flotatfette	Magen/Darm	Panseninhalt
Abbildung (Darstellung zeigt Reststoff aus der Verarbeitung)			
Physikalische Eigenschaften			
Trockensubstanz [TS] (in %)	14	13	15
Volumengewicht (in g/l)	—	—	—
Dichte (in g/cm ³)	—	—	—
Chemische Eigenschaften			
Organische TS (in % TS)	89	80	85
CH ₄ -Ausbeute (in m ³ /t _{oTS})	650	260	259
pH-Wert (-)	—	< 7	5,5-7,0
Gesamtstickstoff [N] (in % TS)	—	5,3	2,6
Phosphat [P ₂ O ₅] (in % TS)	—	—	—
Kaliumoxid [K ₂ O] (in % TS)	—	—	—
Sonstige Eigenschaften			
Hauptbestandteile	Glyceride mit Palmitin-, Stearin- und Ölsäure	Gewebe, Fett, Exkremente	Futterreste, Exkremente
Partikelform/Konsistenz	Emulsion	Stücke	Brei
Besonderheiten	Hygienisierung erforderlich; leicht verderblich	Hygienisierung erforderlich; leicht verderblich	Hygienisierung erforderlich; leicht verderblich

Tabelle 5-6: Übersicht der Substrateigenschaften Teil 5/5 [111], [115]

Substrat	Molke	Kartoffelschalen	Kartoffelpülpe
Abbildung (Darstellung zeigt Reststoff aus der Verarbeitung)			
Physikalische Eigenschaften			
Trockensubstanz [TS] (in %)	6	17	16
Volumengewicht (in g/l)	—	—	—
Dichte (in g/cm³)	1,0145	—	—
Chemische Eigenschaften			
Organische TS (in % TS)	90	94	90
CH₄-Ausbeute (in m³/t_{oTS})	333	413	424
pH-Wert (-)	4,4-6,6	—	4,4
Gesamtstickstoff [N] (in % TS)	—	—	0,8
Phosphat [P₂O₅] (in % TS)	—	—	0,2
Kaliumoxid [K₂O] (in % TS)	—	—	6,6
Sonstige Eigenschaften			
Hauptbestandteile	Milchzucker	Stärke	Stärke
Partikelform/Konsistenz	Flüssigkeit	Schnitzel	Flocken
Besonderheiten	nahezu fettfrei; flüssig verfügbar; gekühlt begrenzt lagerfähig	faserreich; hohe Stärkegehalte; gut lagerfähig	faserreich mit hoher Reststärke; gut lagerfähig

5.2 Gasaufbereitung

5.2.1 Einleitung

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Entwicklungsmöglichkeiten und die Verwendbarkeit von kommunalen und industriellen Rest- und Abfallstoffen als Substrate für die Biogasgewinnung und die besonderen Anforderungen bei der Aufbereitung zu Erdgassubstitut zu erfassen, zu vergleichen und zu bewerten.

Dafür sollten geeignete Prozessketten definiert werden, nach denen das aufgereinigte Rohbiogas in das Erdgasnetz eingespeist werden kann. Großes Interesse gilt speziell den im Gas enthaltenen Minorkomponenten, um die Grundlagen für eine Gefahrenanalyse für das Gasnetz und die Verbraucher zu legen. Die Gefahrenanalyse wird nicht Bestandteil dieser Untersuchung sein. Ferner sollen die Ergebnisse Entwicklungspotentiale verdeutlichen und zur Anpassung von Normen, z. B. DVGW-Arbeitsblättern dienen. Für dieses Forschungsvorhaben sind insbesondere die Arbeitsblätter G 260 [123] und G 262 [124] relevant, da dort die Gasbeschaffenheit und die Anforderungen an Gase aus regenerativen Quellen definiert sind.

Die brenntechnischen Kenndaten sind in Abbildung 5-11 dargestellt und beziehen sich auf Gase unter Normbedingungen ($p_n = 1013,25 \text{ hPa}$, $T_n = 273,151 \text{ K}$). Erdgase werden nach ihrem Energiegehalt in L- und H-Gase eingeteilt und unterscheiden sich hauptsächlich durch den Wobbe-Index.

Bezeichnung	Kurzzeichen	Einheit	Gruppe L	Gruppe H
Wobbe-Index Nennwert	$W_{S,n}$	MJ/m ³ kWh/m ³	44,6	54,0
			12,4	15,0
Zulässige Bandbreite im örtlichen Verteilernetz ^a		MJ/m ³ kWh/m ³	+ 2,2/–5,0	+2,5/–5,0
			+ 0,6/–1,4	+ 0,7/–1,4
Brennwert	$H_{S,n}$	MJ/m ³ kWh/m ³	30,2 bis 47,2 8,4 bis 13,1	
Relative Dichte	d_n		0,55 bis 0,75	
Anschlussdruck	p_{an}			
Gesamtbereich		mbar	18 bis 25	
Nennwert		mbar	20	

^a Es sind hiervon Abweichungen möglich. Regional (Raum Ost-Hannover) können Gase aus innerdeutscher Produktion bis zu einem Wobbe-Index von $W_{S,n} = 10,0 \text{ kWh/m}^3$ spezifikationsgerecht in der Gruppe L genutzt werden. Weitere Erläuterungen hierzu in 4.2.1 und 5.

Abbildung 5-11: Brenntechnische Kenndaten und Anschlussdrücke [123]

Die in Abbildung 5-12 aufgeführten Grenzwerte für diverse Gasbegleitstoffe sind in der der G 260 (2013) veröffentlicht. Für Gase aus regenerativen Quellen sind außerdem die Vorschriften der G 262 zu beachten, sobald dieses Gas allerdings eingespeist wird, gelten die Richtlinien der G 260.

Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt	°C	-2 bei (1 bar ≤ p ≤ 70 bar) ^a
Wassergehalt	mg/m ³ mg/m ³	200 (MOP ≤ 10 bar) ^a 50 (MOP > 10 bar) ^a
Nebel, Staub, Flüssigkeit		technisch frei
Sauerstoff		
in Netzen mit MOP < 16 bar	Mol-%	3
in Hochdrucknetzen (MOP ≥ 16 bar) an Übergabepunkten zu Untertagespeichern und ggf. an Grenzübergabepunkten	Mol-%	0,001 ^{a, d} (Tagesmittelwert)
Gesamtschwefel		
ohne Schwefelanteil aus Odorierung	mg/m ³	6 ^{a, b, c}
einschließlich Schwefelanteil aus Odorierung	mg/m ³	8 ^{a, b, c}
Merkaptanschwefel	mg/m ³	6 ^c
Schwefel in H ₂ S und COS	mg/m ³	5 ^{a, b, c}

^a Für Netzkopplungs- und Netzanschlusspunkte, die vor Inkrafttreten einer verbindlichen europäischen Norm zur Gasbeschaffenheit in Betrieb genommen wurden bzw. werden, können in begründeten Fällen (z.B. Odorierung gemäß DVGW-G 260-1, bestehende Gaslieferverträge) andere Werte gelten, wenn die Vorgaben gemäß Anhang A.5 eingehalten werden.

^b Für einzelne Aufkommensgebiete innerdeutscher Produktion besteht eine Übergangsfrist von 10 Jahren, in der die Vorgaben gemäß A.5 im Anhang A eingehalten werden müssen.

^c In Ausnahmefällen kurzzeitig 30 mg/m³ Gesamtschwefel, 16 mg/m³ Mercaptanschwefel und 10 mg/m³ Schwefel in H₂S und COS.

^d An Übergabepunkten zu Untertagespeichern ist der Sauerstoffgehalt von 0,001 Mol-% einzuhalten, es sei denn, die technische Notwendigkeit besteht nicht.

Abbildung 5-12: Gasbeschaffenheit Gasbegleitstoffe [123]

Wichtig ist die Tatsache, dass laut Netzzugangsverordnung [125] die Einspeisung von Biogas nach den Richtlinien im Jahr 2007 gültigen G 260 geregelt ist, obwohl in der Zwischenzeit maßgebliche und wichtige Grenzwertänderungen vorgenommen wurden. In Tabelle 5-7 sind die wesentlichen Unterschiede aufgezeigt. So wurde der zulässige Grenzwert für Gesamtschwefel von 30 mg/m³ auf 8 mg/m³ gesenkt. Außerdem muss der neue Schwefelgrenzwert nun auch mit Odoriermittel eingehalten werden. Anstelle des Wassertaupunktes wird nunmehr ein Wassergehalt vorgegeben, wobei zwischen Netzen auf verschiedenen Druckniveaus unterschieden wird. Ähnlich dem Wassergehalt wurde der Kohlenwasserstoff-Kondensationspunkt präziser definiert und liegt nun im Bereich von 1 - 70 bar bei -2 °C. Der zulässige Sauer-

stoffgehalt bei einem, dem Erdgasnetz angeschlossenen Untertagespeicher wurde auf 0,001 Mol-% begrenzt. Die neueren Grenzwerte sind für einige angeschlossene Verbraucher von großer Bedeutung, sodass die momentane Regelung laut Netzzugangsverordnung überdacht werden sollte.

Tabelle 5-7: Vergleich verschiedener Versionen der G260

Stoff	Einheit	G 260 (2013)	G 260 (2000)
Gesamtschwefel	mg/m ³	8 (incl. Odoriermittel) 6 (ohne Odoriermittel)	30 (ohne Odoriermittel)
Merkaptanschwefel	mg/m ³	6	6
Schwefel in H₂S und COS	mg/m ³	5	5
NH₃		technisch frei	technisch frei
Wassergehalt	mg/m ³	200 (< 10 bar) 50 (> 10 bar)	Bodentemperatur bei Leitungsdruck
Kohlenwasserstoff- kondensationspunkt	°C	-2 bei 1 - 70 bar	Bodentemperatur bei Leitungsdruck
Sauerstoff	Mol-%	3 (trockene Verteilernetze) 0,001 (Hochdrucknetze, an Übergabepunkten zu Unter- tagespeichern)	3 (trockene Verteilernetze) 0,5 (feuchte Verteilernetze)
Si-Verbindungen	mg/m ³	keine Grenzwerte in G 260 vorhanden	

5.2.2 Gasreinigung

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über mögliche Reinigungsstufen. In dieser Untersuchung wird der Schwerpunkt auf problematischen Gaskomponenten gelegt. Hierunter können Isopropylbenzol, Schwefelverbindungen wie z.B. Merkaptane, Siliziumverbindungen und Kohlenwasserstoffe (> C₆ ohne BTEX) wie z.B. Limonen gelten. Die Gaskomponenten können Grenzwerte verletzen, evtl. auskondensieren oder Korrosion verursachen.

Die jetzt schon in der Praxis eingesetzten Reinigungsverfahren werden nur kurz beschrieben und können in einschlägiger Literatur detailliert nachgelesen werden.

In Abbildung 5-13 ist eine mögliche Anordnung der Reinigungskette vom Rohbiogas bis zum aufbereiteten und einspeisefähigen Biogas skizziert. Grundsätzlich muss vor

der Einspeisung in das Erdgasnetz grobentschwefelt, vorgetrocknet, feinent Schwefelt, das CO₂ entfernt und vor der Einspeisung endgetrocknet werden. Um Emissionen relevanter Klimagase zu vermeiden, muss das Schwachgas nachbehandelt, sowie eine Brennwertanpassung durchgeführt werden.

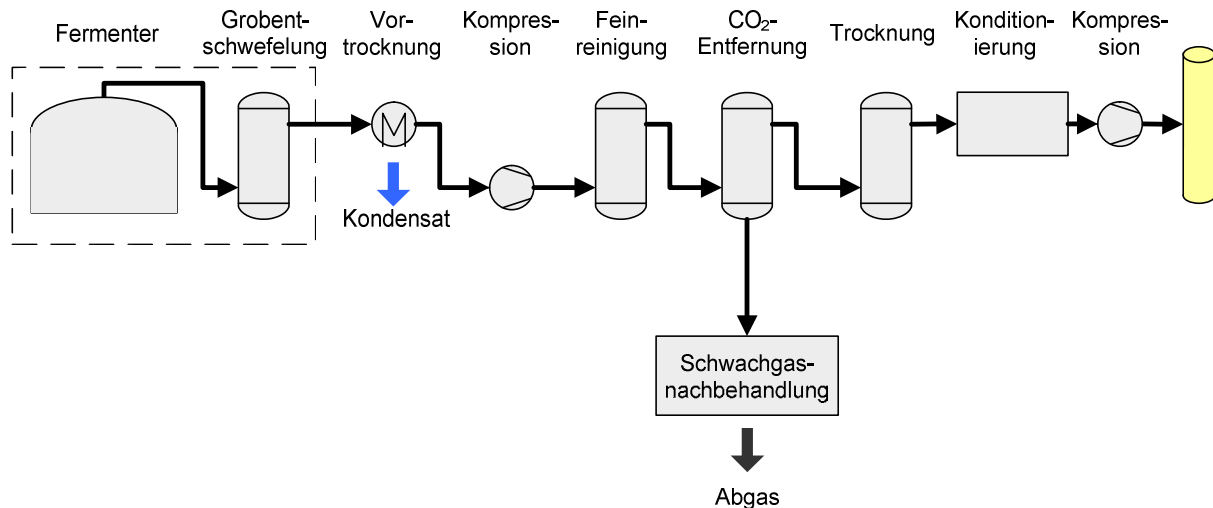


Abbildung 5-13: Reinigungskette zur Aufreinigung von Rohbiogas

Seit der Aktualisierung der G 260 ist der Sauerstoffgehalt für manche Netze eine zu beachtende Größe. Die evtl. notwendige Sauerstoffentfernung (nicht in Abbildung 5-13 dargestellt) stellt eine Herausforderung dar. Rohbiogas enthält vor der Reinigung meist nur geringe Anteile an Sauerstoff. Allerdings können durch einige Reinigungsschritte, wie z.B. Grobentschwefelung durch Einblasen von Luft/Sauerstoff in den Fermenter oder durch eine physikalische Wäsche erhebliche O₂ eingetragen werden, so dass der Sauerstoffanteil üblicherweise zwischen 0,5 und 1 Vol.-% liegen. Im Rahmen des DVGW-Verbundforschungsvorhabens [126] wurde die Eintragung von Sauerstoff während der Reinigungskette identifiziert und mögliche Verfahrensvarianten zur Entfernung von Sauerstoff theoretisch diskutiert und bewertet. Es wurde deutlich, dass die katalytische Oxidation von Methan ein vielversprechendes Verfahren zur Entfernung des Sauerstoffs darstellt. Bisher bestand jedoch bezüglich der katalytischen Umsetzung von Sauerstoff in deutlichem Methanüberschuss kaum technische Relevanz, wodurch ein Forschungsbedarf resultiert. Die bisherigen theoretischen Untersuchungen werden derzeit im Rahmen eines Folgeprojektes an einer Laboranlage in der DVGW-Forschungsstelle detaillierter untersucht.

Nach dem DVGW Arbeitsblatt G 260 darf die Sauerstoffkonzentration in trockenen Verteilernetzen bis zu 3 Mol-% betragen. Sobald allerdings in Netze eingespeist wird, die entweder an einen Untertagespeicher angeschlossen sind oder das Gas über Staatsgrenzen transportieren, beträgt die maximale Sauerstoffkonzentration nur noch

0,001 Mol-%. Dieser Wert wird für die katalytische O₂-Entfernung als Richtwert herangezogen.

Da ein Schwerpunkt dieses Forschungsvorhabens auf der Untersuchung der Minor-komponenten liegt, wird im Folgenden ein nur kurzer Überblick über etablierte und praxiserprobte Reinigungsverfahren gegeben und detaillierter auf die Entfernung der Minorkomponenten eingegangen.

5.2.2.1 Entschwefelungsverfahren

Die Entschwefelung des Rohbiogases stellt einen wichtigen Schritt bei der Biogasreinigung dar. Der Gehalt an Schwefel, Merkaptane und Schwefelwasserstoff wird in der G 260 auf Grund ihrer korrosiven Eigenschaften limitiert, sodass eine Entfernung der Schwefelkomponenten notwendig ist. Zusätzliche Begrenzungen von Schwefeloxiden in Rauchgasen führen dazu, dass Schwefel im Erdgas unerwünscht ist. Ferner ist in Sektor Mobilität mit der DIN 51624 [210] ein Gesamtschwefelgehalt von 10 mg/kg gefordert, so dass der Schwefelgehalt im Erdgas ebenfalls auf diesen Wert begrenzt werden muss.

Im Allgemeinen werden Schwefelverbindungen in zwei Stufen aus dem Biogas entfernt. Die erste Stufe (Grobentschwefelung) reinigt das Biogas auf H₂S-Gehalte von 50 - 400 ppm. In der Zweiten Stufe (Feinentschwefelung) werden üblicherweise Werte unter 1 ppm erreicht.

Biologische Verfahren

Die biologischen Verfahren basieren auf dem Abbau von Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Sauerstoff und Mikroorganismen. Aufgrund der begrenzten Besiedlungsfläche, werden biologische Verfahren nur für die Grobentschwefelung eingesetzt. Am Markt sind Systeme erhältlich, die im Fermenter eingesetzt werden und Verfahren, die über Wäscherkolonnen nach dem Fermenter geschaltet sind.

Bei den Verfahren im Fermenter wird durch Einblasen von Luft bzw. Sauerstoff entschwefelt. Nachteilig bei der Nutzung von Luft als Sauerstofflieferant ist, dass große Mengen an Stickstoff in das Biogas eingebracht wird, der nachträglich nicht wieder entfernt werden kann. Der nunmehr niedrigere Brennwert kann zwar durch LPG ausgeglichen werden, führt aber zu erheblichen Mehrkosten. Der nicht vollständig umgesetzte Sauerstoff kann bei Einspeisung in das Erdgasnetz eventuell Probleme bei angeschlossenen Unterspeichern verursachen [126].

Bei der anderen Option mit zweistufigen Biowäschern, die dem Fermenter nachgeschaltet sind, wird in einem ersten Schritt Schwefelwasserstoff in Natronlauge in einer Kolonne gelöst und in einem zweiten Schritt in einer weiteren Kolonne mit Sauerstoff mikrobiologisch zu Sulfat und Schwefel umgewandelt [127] [128] [130]. Durch

diese, nur für große Anlagen wirtschaftlich geeignete Maßnahme wird weitestgehend vermieden, dass Stickstoff in das Biogas gelangt.

Chemische Verfahren

Die Möglichkeiten der Entfernung von Schwefelverbindung durch chemische Verfahren sind sehr groß, sodass hier nur einige aufgeführt werden.

Zum einen können an geeigneten Adsorbentien (ZnO, Eisen(III)-hydroxid, Eisen(III)-oxid) Schwefelverbindungen durch trockenchemische Adsorption aus der Gasphase entfernt werden. Der Vorteil dieser Methode ist der niedrige Investitionsaufwand, geringe Betriebskosten und die sehr gute Entfernung auf wenige ppmv (je nach Adsorbent) [128] [129]. Zu beachten ist die Betriebstemperatur, die z. B. bei ZnO bei größer 200 °C liegt, so dass das Biogas erst von unter 30 °C auf die Betriebstemperatur aufgeheizt werden muss, was zu unnötigen Exergieverlusten führt.

Eine weitere Möglichkeit ist durch die Verschiebung des Gleichgewichts im Fermenter gegeben. Bei diesem Verfahren werden Eisensalze der Suspension im Fermenter hinzugefügt. Das Eisen bildet hauptsächlich FeS, welches dann mit dem Gärrest entfernt wird. Dadurch wird die Menge an gelöstem H₂S in der Flüssigkeit verringert, so dass das Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Dampfphase auf die Seite der Flüssigphase verschoben wird [130]. Diese Verfahren können den H₂S-Gehalt auf unter 100 ppm senken.

Für eine Feinentschwefelung werden üblicherweise Aktivkohlen eingesetzt, die mit KI dotiert bzw. mit K₂CO₃ und KMnO₄ imprägniert sind. Beim Einsatz von Aktivkohle mit K₂CO₃ und KI werden für die Entfernung von Schwefelwasserstoff geringe Mengen Sauerstoff und Wasserdampf benötigt.

Bei KMnO₄ als Adsorbent kann dagegen auf die Zugabe von Sauerstoff und Wasser verzichtet werden. KI dient als Katalysator, während K₂CO₃ und KMnO₄ verbraucht werden, sodass mit Jod dotierte Aktivkohlen bedeutend mehr Schwefel aufnehmen können als die anderen Aktivkohlen. Die Adsorbentien müssen allerdings nach erfolgter Beladung entsorgt werden. Eine Heißdampfregeneration wäre technisch möglich, allerdings bleibt bei Temperaturen von ca. 450 °C immer eine Restbeladung auf dem Katalysator, die nur mit sehr großem Aufwand wieder entfernt werden kann. Beim Entschwefeln mit Aktivkohlen besteht allerdings die Gefahr, dass anderen im Gas enthaltene Komponenten wie z.B. höhere Kohlenwasserstoffe mit der Adsorption von H₂S konkurrieren und somit die Standzeit bzw. die Adsorptionswirkung bezüglich H₂S herabsetzen bzw. beeinträchtigen können [128] [129] [130] [131].

Bei einem Rohbiogas mit H₂S-Konzentrationen von 200 – 400 mg/m³ können imprägnierte Aktivkohlen bis auf 1 ppm und weniger aufreinigen [142].

5.2.2.2 Entfernung von CO₂

Vor der Einspeisung in das Erdgasnetz muss CO₂ entfernt werden, um den Brennwert anzuheben und das Biogas als Austauschgas in das Erdgasnetz einspeisen zu können. Außerdem besteht ohne eine Entfernung von Kohlenstoffdioxid in Untertagespeichern und Leitungen die Gefahr von Korrosion, wenn Feuchtigkeit im Gas enthalten ist [123].

Von den möglichen Verfahren zur CO₂ Abtrennung sind die wichtigsten aufgelistet und kurz erläutert.

Adsorptive Verfahren

Bei Adsorptionsverfahren wird das unterschiedliche Adsorptionsvermögen von Gasbestandteilen wie z. B. CO₂, CH₄ und H₂O an Adsorbentien ausgenutzt. Als Adsorbentien werden meist spezielle Kohlenstoffmolekularsiebe und zeolithische Molekularsiebe mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt. Bei Kombination unterschiedlicher Adsorbentien können mehrere Gasbestandteile gezielt aus dem Gas entfernt werden. Zu beachten ist, dass die Adsorption keine 100 %-ige Selektivität aufweist, so dass ein CH₄-reiches Gas (Produktgas zur Einspeisung) und CO₂-reiches Gas (Schwachgas zur Atmosphäre oder Schwachgasnachbehandlung) erzeugt wird. Üblicherweise werden Druckwechseladsorptionen eingesetzt, bei denen bei hohen Drücken (4 – 6 bar absolut) adsorbiert und unter Vakuum desorbiert wird. Hierbei wird die Temperatur möglichst konstant und niedrig gehalten. Die Thermosorptionsverfahren werden aufgrund der hohen Desorptionstemperaturen meist vermieden. Die Adsorptionsverfahren zur CO₂-Entfernung sind nicht für die Schwefelentfernung geeignet, da H₂S meist dauerhaft an den Adsorbentien adsorbiert.

Die adsorptive CO₂-Entfernung sollte deshalb innerhalb der Prozesskette nach der Entschwefelung erfolgen [128] [129] [131] [132].

Wäschen

Gaswäschen sind absorptive Verfahren bei denen Gasbestandteile in Waschflüssigkeiten gelöst (physikalische Wäschen) bzw. gebunden (chemische Wäschen) werden. Wäschen sind zwar ein bewährtes Mittel, um Gasbestandteile aus einem Gas zu entfernen, weisen aber ebenfalls wie die adsorptiven Verfahren keine 100 %-ige Selektivität auf. Für Gaswäschen stehen die physikalische und die chemische Wäsche zur Verfügung. Die chemischen Wäschen können CH₄-Reinheiten von über 99,9 % und die physikalischen Wäschen von über 98 % erreichen. Allerdings der Methanschlupf bei physikalischen Wäschen wesentlich höher als bei chemischen Wäschen (physikalisch: > 1 %, chemisch: < 0,2). Bei den physikalischen Wäschen wird das Sorptiv unter hohem Druck in der Waschflüssigkeit gelöst, während bei der chemischen Wäsche das Sorptiv zunächst gelöst und dann chemisch in der Waschflüssigkeit gebunden wird. Dadurch ist bei dieser Art der Wäschen bei einem niedrigen

Partialdruck des Sorptivs, eine höhere Beladung des Waschmittels als bei physikalischen Wäschen realisierbar, da das Sorbat aufgrund der chemischen Reaktion in der Waschflüssigkeit dem Löslichkeitsgleichgewicht entzogen wird. Allerdings bedarf die Regeneration der Waschflüssigkeit eines höheren Aufwands als die der physikalischen Wäsche. Bei der physikalischen Wäsche reicht meist eine Entspannung der verbrauchten Waschflüssigkeit auf Umgebungsdruck und strippen mit Luft aus, um das Sorbat wieder in die Gasphase zu überführen. Nachteilig ist, dass die regenerierte Waschflüssigkeit durch den Strippvorgang mit Sauerstoff und Stickstoff angereichert und beim Waschvorgang somit Sauerstoff und Stickstoff in das Biogas eingebracht wird. Bei chemischen Wäschen muss die erfolgte chemische Reaktion wieder rückgängig gemacht werden. Hierzu wird die verbrauchte Waschflüssigkeit auf 100 - 160 °C (Temperatur abhängig von der Waschflüssigkeit und der zu erreichenden Reinheit) aufgeheizt [128] [131]. Da keine Strippluft benötigt wird, ist der Sauerstoffeintrag während der chemischen Wäsche nahezu nicht vorhanden.

Membranverfahren

Die Membran teilt den Rohbiogasstrom in die beiden Ströme Retentat und Permeat auf. Je nach Art des Moleküls erfolgt eine gute oder eine schlechte Auftrennung (Selektivität). Diese Trennung ist abhängig von der Partialdruckdifferenz zwischen Retentat (Produktgas) und Permeatstrom (Schwachgas) und den Membranmaterialeigenschaften (z. B. Löslichkeit des abzutrennenden Gasbestandteils) in Kombination mit den Gasmolekülen. Um ausreichende Reinheit der Gasströme zu erreichen, müssen mehrere Abtrennstufen eingesetzt werden. Je nach Kondensatanfall kann es zu Fouling kommen, sodass eventuell vorher getrocknet werden muss. Es können Methangehalte von über 97 % erreicht werden.

Als Vorteile können der geringe Platzbedarf und die Flexibilität aufgeführt werden. So ist laut Hersteller [133] ein up- oder downscaling kein Problem [134].

Kryogene Verfahren

Kryogenen Verfahren werden in der Gasindustrie meist zur Verflüssigung von Erdgas verwendet. Deshalb stellen kryogene Verfahren momentan nur eine Randerscheinung dar. In kommerziellen Anlagenkonfigurationen für Biogas wird, um den Energieverbrauch zu optimieren, nur das CO₂ und nicht das CH₄ verflüssigt. Bei einer in Betrieb befindlichen Pilotanlage wurde eine CH₄-Reinheit von 99,5 Vol.-% erreicht. Die CO₂-Reinheit im Abgas wird mit 99,2 Vol.-% CO₂ und 0,8 Vol.-% CH₄ angegeben [135].

5.2.2.3 Gastrocknung

Das Rohbiogas ist am Ausgang des Fermenters mit Wasser gesättigt. Bei üblichen Fermentertemperaturen von 35 – 50 °C beträgt der Wasseranteil im Rohbiogas 5,6 –

12,3 Vol.-%. Im Allgemeinen wird das Gas vorgetrocknet bevor es zur Aufbereitungsanlage transportiert wird und vor der Einspeisung auf die, in der G 260 geforderte maximale Feuchte getrocknet wird. Die Vortrocknung erfolgt üblicherweise durch Temperaturabsenkung und somit durch Auskondensation. Die nun noch enthaltene Restfeuchte stellt für Reinigungsschritte wie die CO₂-Entfernung mittels Druckwechseladsorption oder Entschwefelung mit kaliumjodierter Aktivkohle kein Problem dar. Die Nachtrocknung vor der Einspeisung wird meist durch Sorption mit z. B. Triethylenglykol, Silica Gel oder Aluminiumoxid durchgeführt [128] [131]. Aber auch die Thermodesorption ist eine Alternative.

5.2.2.4 Schwachgasbehandlung

Da keines der genannten Verfahren die Biogasbestandteile CO₂ und CH₄ zu 100 % voneinander trennen vermag, verbleiben je nach Aufbereitungsverfahren und Einstellungen der Anlage mehrere Prozent Methan im Schwachgas. Aufgrund von gesetzlichen Restriktionen (GasNZV [6]) darf das Schwachgas bei einem Methanschluß größer 0,2 % nicht direkt in die Atmosphäre abgegeben werden. Es muss daher nachbehandelt werden.

Der Methanschluß oder Methanverlust genannt, gibt den Verlust an Methan während der Reinigungskette an und kann wie folgt berechnet werden:

$$\text{Methanschluß} = \left(1 - \frac{\text{Stoffmengenstrom Methan}_{\text{Austritt}}}{\text{Stoffmengenstrom Methan}_{\text{Eintritt}}} \right) * 100$$

Je nach Verfahren ist der Methanverlust und die Methankonzentration im Abgas unterschiedlich hoch: Nach [136] ist der Methanverlust bei chemischen Wäschen mit kleiner 0,2 % am geringsten. Alle anderen Verfahren können auf einen Methanschluß von 1 % kommen, wobei je nach Anlagenkonfiguration auch Methanschlässe von 4 -5 % realisiert werden, um das anfallende Schwachgas verbrennen zu können und als Wärmequelle für die Fermenterheizung nutzen zu können [137].

Höhere Methankonzentrationen um beispielsweise 4 – 6 % Methan können mit Hilfe von FLOX-Brennern (flammenlose Oxidation) behandelt werden. Aufgrund der höheren Methanmengen, kann die Abwärme z.B. zum Aufheizen des Fermenters verwendet werden. Eine Miniaturisierung dieser Praktiken führt zu Mikroreaktoren, die allerdings noch nicht kommerziell angeboten werden. Mikroreaktoren, mit oder ohne katalytische Beschichtung benötigen ebenfalls ca. 6 Vol.-% Methan um die notwendigen Temperaturen zu erreichen [137].

Eine weitere Möglichkeit Schwachgase zu behandeln ist die katalytische Verbrennung. Hierbei können durch die Wärmerückgewinnung 70 – 80 % des im Methan enthaltenen Energiegehaltes zurückgewonnen werden. Auf Grund des Katalysators laufen die Reaktionen bereits zwischen 400 und 500 °C ohne Zufuhr von Stützgas

ab. Da der Katalysator allerdings empfindlich auf Schwefelverbindungen reagiert, kommt die KNV nur für gänzlich entschwefeltes Schwachgas in Frage. Die KNV arbeitet nach erstmaligem Anfahren der KNV autotherm, indem der heiße Abgasstrom das eintretende Gemisch aus Schwachgas und Luft auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufheizt [130] [136] [138].

Für bereits verdünnte Schwachgase, z.B. nach DWW- oder Genosorb®-Wäschen kann eine regenerative thermische Oxidation (rekuperative Verbrennung) eingesetzt werden. Solche Systeme können für Methangehalte größer 0,1 Vol.-% eingesetzt werden. Dies bedeutet jedoch, dass keine Wärme ausgeschleust werden kann. Um Wärme ausschleusen zu können müssen die Methangehalte größer 1 Vol.-% sein [130] [136] [139].

5.2.3 Berücksichtigung problematischer Minorkomponenten

Im folgenden Abschnitt werden ausgewählter Minorkomponenten wie z.B. Siloxane, höhere Kohlenwasserstoffe, Merkaptane, Limonen und Isopropylbenzol innerhalb der Prozesskette berücksichtigt. Des Weiteren wurden Hersteller marktreifer Verfahren kontaktiert und Erfahrungswerte für die Entfernung oben genannter Komponenten abgefragt.

5.2.3.1 Abscheidung Siloxane

Unter dem Begriff Siloxane können verzweigte oder cyclisch angeordnete organische Siliziumverbindungen zusammengefasst werden. Die in Abbildung 5-14 dargestellten Restgruppen können durch Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffketten ersetzt werden.

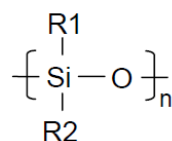


Abbildung 5-14: Baustein Siloxane

Ohne eine Entfernung entsteht bei der Verbrennung z.B. in Gasturbinen oder Kolbenmotoren Siliziumdioxid (Sand), welches als glasartige oder pulverförmige Ablagerungen die Funktion von Bauteilen stört. Über Schmieröle können die Rückstände an bewegliche Teile transportiert werden und großen Verschleiß verursachen. Wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert, sind laut der Richtlinien der G 262 bei Siliziumgehalten unter 5 mg/m³ in der Regel keine Schäden zu erwarten, allerdings liegen noch keine konkreten Studien zu erforderlichen Grenzwerten vor.

In Deponiegasverwertungsanlagen haben sich **Aktivkohlefilter** bewährt und die Adsorptionsbedingungen wurden bereits eingehend untersucht [143]. Beim Betrieb ei-

ner Adsorptionsanlage mit Aktivkohle ist darauf zu achten, dass die Wechselintervalle überwacht und eingehalten werden. Als kritisch können die einmalige Verwendung und der konstante Durchbruch von 1 - 5 mg/m³ Siloxanen angesehen werden [145].

Eine weitere Möglichkeit ist durch die Kombination aus **Gaskühlung** mit anschließender Aktivkohle-Adsorption gegeben. Laut [144] wurde dieses Verfahren bereits im Jahre 1997 an einer großtechnischen Anlage getestet und nach vielen Betriebsstunden und Versuchen als geeignet bewertet. So kann nach einer Kühlung auf bis zu -30 °C eine Abscheideleistung von 50 - 80 % der Rohgaskonzentration erreicht werden. Die Abscheideleistung variiert je nach Siedepunkt der organischen Si-Verbindung. Nach der Kühlung wird der Gasstrom über zwei in Reihe geschaltete Aktivkohlebehälter geführt [144].

Außerdem ist eine Patentschrift [146] vorhanden, in der eine nahezu vollständige Abtrennung der Siloxane beschrieben wird. „Die Aktivkohlefilterung bei tiefer Temperatur führt zu einer deutlichen Steigerung der Beladungskapazität der Aktivkohle verbunden mit entsprechend geringeren Verbrauchskosten. Neben der geringeren Siloxanfracht nach der Kühlung, wirkt sich die Trocknung des Gases entlastend auf die Aktivkohle aus. Darüber hinaus wirkten sich die niedrigen Temperaturen positiv auf den Adsorptionsvorgang aus.

Eine weitere Abscheidemöglichkeit ergibt sich mit dem, eigentlich zur Gastrocknung eingesetzten regenerierbaren **Silicagel**. Wie [147] in Experimenten mit Klärgasen bereits gezeigt haben, ist eine vorangehende Trocknung zur erfolgreiche Adsorption von Siloxanen aber unbedingt erforderlich.

5.2.3.2 Entfernung von Mercaptanen

Merkaptane besitzen als funktionelle Gruppe eine Schwefelwasserstoffverbindungen (R-SH), welche aliphatisch oder aromatisch gebunden ist. Insbesondere die hier gefundenen Mercaptane weisen einen stark übelriechenden Geruch auf. Auf Grund dieser Eigenschaft werden Mercaptane oft als Warnstoffe, beispielsweise in Flüssig-, Propan- oder Erdgas eingesetzt, da die Wahrnehmungsschwelle beim Menschen sehr niedrig ist.

In Tabelle 5-8 sind Mercaptane und einige physikalische Eigenschaften aufgeführt, die bei allen beprobten Biogasanlagen gefunden wurden. Die Siedepunkte liegen deutlich unter dem von Wasser; insbesondere Methylmercaptan liegt bei Raumtemperatur gasförmig vor.

Die aufgelisteten Komponenten vereint die schlechte Löslichkeit in Wasser, sodass die Entfernung mit Hilfe einer Druckwasserwäsche nicht sinnvoll erscheint. Eine theoretische Untersuchung der Druckwasserwäsche, als auch der Genosorb®-Wäsche

wird dennoch mit Hilfe der Simulationssoftware AspenPlus® durchgeführt und in Kapitel 6.2 näher erläutert.

Durch eine Aminwäsche können ca. 45 bis 50% Methylmerkaptan, aber nur 20 bis 25% Ethylmerkaptan bzw. nur 0 bis 10% Propylmerkaptan entfernt werden [149]. Generell gelingt es nicht, Merkaptane weitgehend m selben Prozessschritt mit der CO₂-Entfernung zu entfernen. Die Absorption der einzelnen Komponenten erfolgt in der Reihenfolge der Säurestärke, d. h. im Wesentlichen in der Reihenfolge H₂S, CO₂, COS, Merkaptane.

In einem Patent aus dem Jahre 2001 [150] ist ein Verfahren angegeben, mit welchem nicht nur Sauer gasbestandteile, sondern auch Merkaptane zuverlässig aus gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffströmen entfernt werden kann. Im folgenden Beispiel sollen die einzelnen Anlagenbauteile und Reaktionsbedingungen genauer erläutert werden.

Tabelle 5-8: Eigenschaften einiger ausgewählter Merkaptane [148]

Stoff	Siedepunkt in °C	Eigenschaften	Messergebnisse in mg/m ³
Methylmerkaptan CH ₄ S	5,96	schlecht in Wasser löslich, schwache Säure	3 - 5,3
Ethylmerkaptan C ₂ H ₆ S	35	schlecht in Wasser, gut in organischen Lösungsmitteln löslich, schwache Säure	2,1 - 4,9
Isopropylmerkaptan C ₃ H ₈ S	51 - 53	schlecht in Wasser löslich	0,4
Propylmerkaptan C ₃ H ₈ S	68	schlecht in Wasser löslich	4,9 - 5

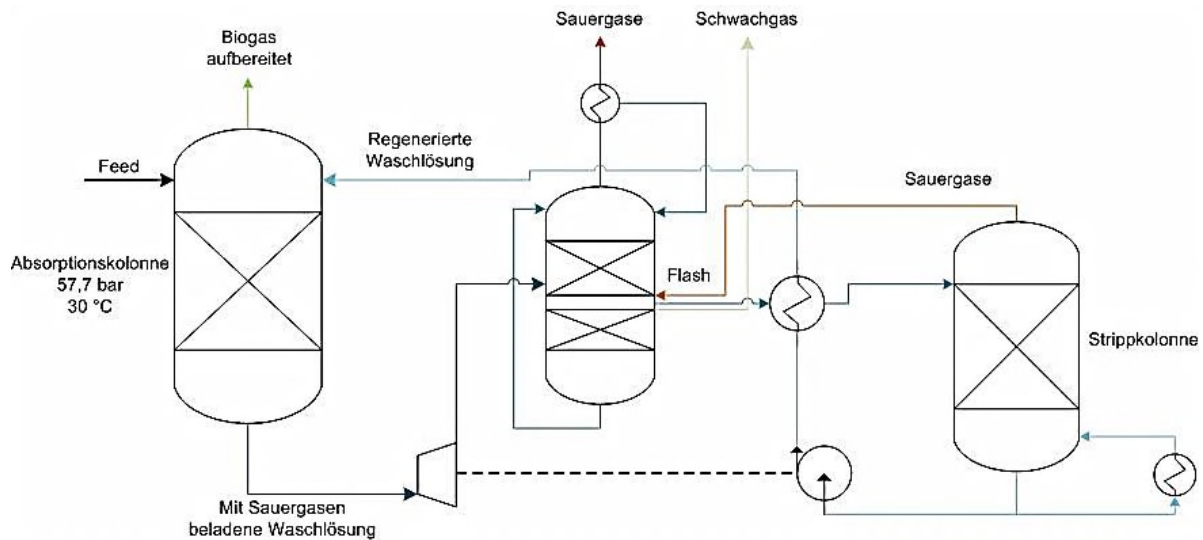


Abbildung 5-15: Verfahren zu Sauer gas- und Merkaptanabtrennung

Es wird die in Abbildung 5-15 dargestellte Anlage zur Erdgasreinigung bestehend aus einer Absorptionskolonne mit 20 Böden, einer Flash-Kolonne und einer Stripp-Kolonne betrachtet. Bei einem Druck von ca. 60 bar (abs.) und einer Temperatur von 30 °C enthält der Feedgas-Strom von 53.000 m³/h die folgenden sauren Bestandteile: 11,9 % H₂S, 5,8 % CO₂, 37 ppm_v CH₃SH, 6,1 ppm_v C₂H₅SH und 3,3 ppm_v C₃H₇SH.

Das Gas wurde mit 180 m³/h einer Waschlösung folgender Zusammensetzung behandelt: 33,5 Mass.-% MDEA, 6,5 Mass.-% Piperazin und 60 Mass.-% Wasser. Die Temperatur am Absorberkopf betrug 48 °C. Es wurde eine praktisch vollständig regenerierte Waschlösung verwendet, sodass die Restbeladung der Waschlösung weniger als 2 m³ Sauer gas pro 1.000 kg Waschlösung aufweist.

Das Reingas, welches am Kopf der ersten Kolonne abgezogen wird, enthält 0,37 % CO₂, 3,0 ppm_v H₂S, 2,5 ppm_v CH₄S, 1,0 ppm_v C₂H₆S und 1,0 ppm_v C₃H₈S. Es wurden somit 94,4 % des im Feedgas enthaltenen CH₄S, 86,6 % des C₂H₆S und 75,6 % des C₃H₈S entfernt [150].

Die mit Sauer gasen beladene Waschlösung wird in einer Entspannungskolonne (Flash) und einer Strippkolonne regeneriert. Im Flash werden durch plötzliche Druckabsenkung zuerst die leichteren Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und am Kopf der Kolonne die Sauer gasbestandteile aus der Waschlösung ausgetrieben. Das Schwach gas kann entweder in die Absorptionskolonne rückgeführt oder nachbehandelt werden. Da Aminwäschen die Sauer gasbestandteile weitestgehend selektiv entfernen, dürfte der Methanschupf recht gering ausfallen. Die teilweise regenerierte Waschlösung wird mittig der Entspannungskolonne abgezogen und durch einen Wärmetauscher in die Strippkolonne eingeleitet. In der Strippkolonne kann zur

Unterstützung der Auftrennung ein Gas- oder Dampfstrom im Gegenstrom zugeführt werden. Die Restbelastung der regenerierten Waschflüssigkeit beträgt vor der Rückführung in den Absorber weniger als 2 m³ Sauer gas pro 1000 kg Flüssigkeit.

Falls die Prozesskette außer der Entfernung der Mercaptane eine sehr gründliche Entfernung von CO₂ und H₂S vorsieht, stellt dieses Verfahren eine vielversprechende Alternative dar.

5.2.3.3 Entfernung von höheren Kohlenwasserstoffen

Die Entfernung von höheren Kohlenwasserstoffen ist nur bei den Membranverfahren notwendig, da bei diesem CO₂-Abtrenn-Verfahren die höheren Kohlenwasserstoffe mit dem CH₄ im Retentat vorliegen. Die Anordnung vor oder nach der Membran ist wiederum von der zu erwartenden Konzentration abhängig. Sobald eine Kondensation an oder eine Belegung der Membranwand zu befürchten ist, muss die Abscheidung vor der Membran erfolgen. Ansonsten kann die Abscheidung nach der Membran durchgeführt werden, was den Vorteil hat, dass keine weiteren Gasinhaltsstoffe mit abgeschieden werden und somit eine leichtere Regenerierung oder Entsorgung erfolgen kann.

Insbesondere Wäscher, Aktivkohlefilter und Molekularsiebe finden für die Abtrennung von höheren Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase Anwendung. Eine Auskondensation der Kohlenwasserstoffe ist dann vorteilhaft, wenn diese mit der Entfernung von z. B. Siloxanen, die nicht anders entfernt werden können, kombiniert werden kann. Weitere Verfahren basieren auf der katalytischen Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu CO₂ und H₂. Die katalytischen Verfahren benötigen jedoch höhere Temperaturen und sind daher für die Anwendung bei Biogas nicht zu empfehlen. Die Anwendung von Batchverfahren (Behälter mit einem Adsorbens) oder kontinuierlicher Verfahren (Wäscher oder Adsorptionsverfahren, die regeneriert werden können) sind abhängig von der Konzentration der höheren Kohlenwasserstoffe. Bei nicht zu hohen Konzentrationen ist Batchverfahren sinnvoll, da dieses im Allgemeinen billiger ist als ein kontinuierliches Verfahren. Bei höheren Konzentrationen dagegen weisen kontinuierliche Verfahren monetäre Vorteile auf, da der häufige Tausch des Adsorbens unvorteilhaft ist. Als kontinuierliche Verfahren sind Wäscher und Adsorptionsräder anzusehen. Die Adsorptionsräder haben den Vorteil, dass sie die Höheren Kohlenwasserstoffe aufnehmen und außerhalb des Systems regeneriert werden können. Dieser Vorgang kann auch durch zwei oder mehr Behälter (quasikontinuierlich) erreicht werden.

5.3 Gärrestaufbereitung und –verwendung

Die verfahrenstechnische Aufbereitung von Gärresten beruht auf den Ausgangsstoffen von Biogasanlagen. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise ist im

Folgenden aufgeführt. In eine Biogasanlage werden unterschiedliche Eingangsstoffe wie zum Beispiel Mais-, Getreide- und andere Silagen, Gülle, Bioabfälle sowie weitere landwirtschaftliche Nebenprodukte eingebracht. Beim mikrobiellen Umsetzungsprozess werden vor allem die im Substrat enthaltenen Kohlenhydrate, Fette und Proteine abgebaut. Dieser Abbau geschieht unter anaeroben Bedingungen. Die Mikroorganismen können jedoch nur einen Teil der im Substrat chemisch gespeicherten Energie zum Biomasseaufbau nutzen. Als biologisch gesehene Nebenprodukt wird energiereiches Methan (CH₄) von den Mikroorganismen freigesetzt. Die Fermentertemperatur beträgt bei mesophiler Betriebsweise 30–37 °C und bei thermophiler Betriebsweise 50–60 °C und beeinflusst das Wachstum der umsetzenden Mikroorganismen. In Abbildung 5-16 sind die drei Vergärungsverfahren zur biochemischen Umsetzung von organischen Stoffen aufgeführt. Die anfallenden Gärreste besitzen je nach Art und Eigenschaft der Eingangssubstrate sowie in Abhängigkeit des gewählten Vergärungsverfahrens unterschiedliche stoffliche Eigenschaften.

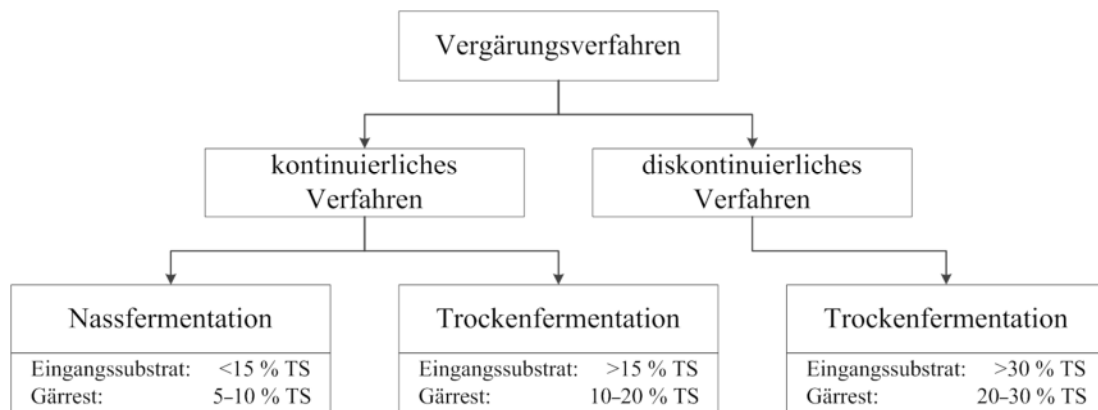


Abbildung 5-16: Einteilung der Vergärungsverfahren nach [152]

Beim Einsatz von unterschiedlichen Substraten in Kombination mit biogenen Abfällen im Vergärungsprozess ändert sich sowohl die Nähr- als auch die Schadstoffverteilung im Gärrest. Je mehr Abfälle in der Biogasanlage verwertet werden, desto mehr Stör- und Schadstoffe (z. B. Schwermetalle, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX), Medikamentenrückstände) können im zu verwerten Gärrest enthalten sein.

In Tabelle 5-9 sind die Nährstoffzusammensetzungen von Gärresten aufgeführt und hinsichtlich der in der Biogasanlage eingesetzten Substrate differenziert. Es sind nachwachsende Rohstoffe als Substrat sowie dessen Kombination mit Rinder-, Schweinegülle und Abfall enthalten. Die Nährstoffe sind spezifisch, auf die Frischmasse (FM) bezogen, dargestellt.

Tabelle 5-9: Kennwerte und wertgebende Eigenschaften von Gärresten, nach [152]

Parameter	Gärreste			
	Rindergülle	Schweinegül-	NawaRo	Abfall

		und NawaRo	le und Na- waRo		und NawaRo
Trockensubstanz	% FM	5,6	7,3	7,0	6,1
Säuregrad	pH	8,3	8,3	8,3	8,3
		kg/t FM			
Stickstoff	N _{gesamt}	4,6	4,6	4,7	4,8
Ammonium-N	NH ₄ -N	2,6	3,1	2,7	2,9
Phosphor	P ₂ O ₅	2,5	3,5	1,8	1,8
Kalium	K ₂ O	5,3	4,2	5,0	3,9
Magnesium	MgO	0,91	0,82	0,84	0,7
Kalzium	CaO	2,2	1,6	2,1	2,1
Schwefel	S	0,35	0,29	0,33	0,32
Organische Substanz	oTS	53,3	41,4	51,0	42,0

Im Vergleich zum alleinigen Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen zeigen die mit Abfallstoffen gemischten nachwachsenden Rohstoffe einen geringeren Trockensubstanzgehalt in Bezug auf die Frischmasse auf. Bei den unterschiedlichen Nährstoffkonzentrationen im Gärrest sind lediglich geringe Unterschiede festzustellen. Besonders auffällig ist der deutlich niedrigere Anteil an organischen Substanzen im Gärrest. Die organischen Bestandteile sind für eine spätere energetische Verwertung von zentraler Bedeutung, da bei deren Umsetzung die gewünschte Energie freigesetzt werden kann. Ein geringer Anteil organischer Substanzen zeigt somit einen geringen spezifischen Energieinhalt des Gärrests auf.

Wie in Kapitel 4.4.5.3 schon in Abbildung 4-37 bis Abbildung 4-39 dargestellt weisen die Gärreste nur geringe Grenzwertüberschreitungen auf. Allerdings können durch Einsatz von anderen Substraten wesentlich häufigere Grenzwertüberschreitungen möglich sein (s. Tabelle 4-51).

Sofern die Ausbringung der Gärreste in Bezug auf die rechtlichen Rahmenbedingungen möglich ist, müssen die vorgeschriebenen Ausbringungszeiträume beachtet werden. Diese sind in Tabelle 5-10 in Abhängigkeit der Bodenkulturen aufgeführt. Die Aufbereitung von Gärresten kann zur Stoffstromoptimierung beitragen und Pufferigenschaften übernehmen.

Tabelle 5-10: Ausbringungszeiträume für Gärreste und Wirtschaftsdünger, nach [152]

Kulturen	JUL	AUG	SEP	OKT	NOV	DEZ	JAN	FEB	MÄR	APR	MAI	JUN
Weizen, Triticale, Roggen			a b									
Wintergerste			a b									
Hafer, Futtergerste												
Winterraps			a b									
Silo-, Körnermais					Sperrfrist							c
Zucker-, Futterrüben					nach						c	
Kartoffel					DüV § 4						c	
Feldgras												
Wiesen, Mähweiden												
Zwischenfrüchte			d									
Strohrotte			d									

gute Ausnutzung  weniger gute Ausnutzung 

- a: nur Wenn N-Bedarf vorhanden, sofortige Einarbeitung.
- b: maximal 40 kg Ammonium-N oder 80 kg Gesamtstickstoff/ha.
- c: im März mit Nitrifikationshemmer, sofortige Einarbeitung.
- d: maximal 40 kg Ammonium-N oder 80 kg Gesamtstickstoff/ha, sofortige Einarbeitung

Die Gärrestaufbereitung wird in 3 Varianten in Abhängigkeit der Verfahrenstiefen untergliedert. Die erste Variante, die direkte Nutzung *ohne Aufbereitung* kann durch die Ausbringung des Gärrests als Dünger erfolgen. Eine *Teilaufbereitung* zum Beispiel durch den Einsatz eines Separators stellt die zweite Variante dar. Hierbei können bereits steigende Konzentrationen der Nährstoffverteilung in den unterschiedlichen Phasen für die Düngung genutzt werden. Als dritte Variante schließt sich die *Vollaufbereitung* der Gärreste an. Endprodukte hieraus können Wirtschaftsdünger, Wärme und / oder Strom aus Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) sein.

Die einzelnen Verfahrenstechniken sowie deren Kombinationen zur Gärrestaufbereitung verfolgen somit unterschiedliche Ziele, die im engen Zusammenhang mit dem gewünschten Nutzen stehen. (Abbildung 5-17). Die Beschreibungen der unterschiedlichen Ziele und Nutzen dienen als Grundlage für die Beurteilung der unterschiedlichen Verfahrenstechniken sowie deren möglichen Kombinationen zur Gärrestverwertung.

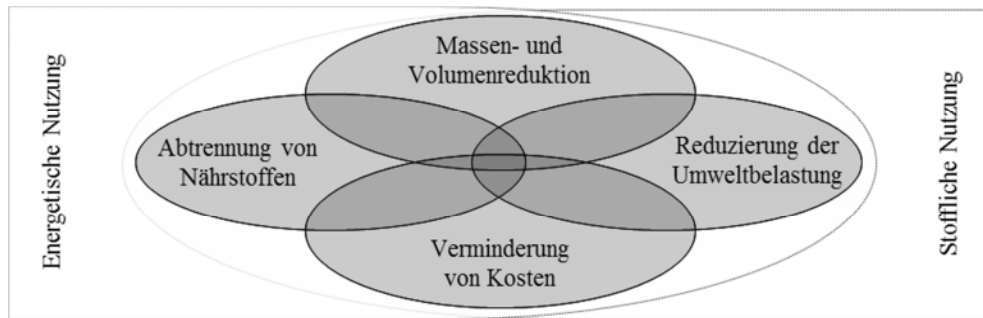


Abbildung 5-17: Ziel- und Nutzungsarten für eine verfahrenstechnische Gärrestaufbereitung

5.3.1 Ziele

Der Einsatz von verfahrenstechnischen Verfahren zur Gärrestaufbereitung kann hinsichtlich der gesetzten Ziele in vier Teilbereiche unterteilt werden. Die aufgeführten Ziele der Massen- und Volumenreduktion, der Verminderung von Kosten, der Abtrennung von Nährstoffen und die Reduzierung der Umweltbelastung sind Zielgrößen, die sich gegenseitig beeinflussen somit als kollektives Optimum erreicht werden sollten.

Massen- und Volumenreduktion

Durch die Reduktion der Masse des Gärrests (z. B. durch Verdampfung des Wassers) sowie des Volumens (z. B. durch Kompaktierung) wird der erforderliche Aufwand für den Transport sowie die Lagerung gesenkt und die Dichte sowie der damit korrelierende spezifische Energie- bzw. Nährstoffinhalt erhöht.

Verminderung von Kosten

Die Aufbereitung von Gärresten kann die Zielsetzung der Kostenminderung verfolgen. Hierbei können Vermeidungspotenziale beispielsweise durch geringer Transport- und Lagerkosten genutzt werden. Durch eine energetische Nutzung besteht weiterhin die Möglichkeit der Energiebereitstellung. Bei dezentraler Umwandlung könnten zusätzlich Transport- und Lagerkosten reduziert und somit eingespart werden.

Abtrennung von Nährstoffen

Die in den Gärresten enthaltenen Nährstoffe wie Phosphor, Kalium und Stickstoff können durch eine gezielte Gärrestaufbereitung konzentriert werden, sodass eine Nutzung als Dünger auch aus finanzieller Sicht ein sinnvoller Nutzungspfad sein könnte. Die nährstoffliche Separation und Bereitstellung von unterschiedlichen Düngemitteln ist im Hinblick auf die zu düngenden Böden relevant. Böden, die bereits mit einem bestimmten Nährstoff gesättigt sind, sollten und dürfen nicht weiter mit diesem Nährstoff gedüngt werden, da eine Übersättigung zu einer Nährstoffausspülung in das und -belastung für das Grundwasser führen würde. In vielen Teilen Deutsch-

lands sind phosphorgesättigte Böden zu finden, da dieser Nährstoff in hohen Mengen in tierischen Abfällen enthalten ist, die als Dünger ausgebracht werden. Es sind jedoch auch Böden mit akutem Phosphormangel vorhanden, sodass separierte Nährstoffe gezielt eingesetzt werden können. Eine konzentriertere Bereitstellung von nährstoffhaltigen Düngern können sowohl die bodenbedingten Transport- und Lagerkosten reduzieren.

Reduzierung der Umweltbelastung

Durch die Reduzierung des Volumens und des Gewichts der Gärreste sinkt der benötigte Energiebedarf für den Transport und somit auch das emittierte Kohlendioxid. Durch die Aufbereitung des Gärrestsubstrats kann dem Prozess Wasser in gereinigter Form entzogen werden. Die gebundenen konzentrierten Nährstoffe beispielsweise in Form von pelletierten Düngern können zielgerichtet dort eingesetzt werden, wo diese auch benötigt werden ohne den Boden zu überdüngen.

5.3.2 Nutzungsarten

Die gewünschte Nutzungsart beeinflusst erheblich die Ausrichtung der Zielsetzung. Bei der Aufbereitung von Gärresten können im Wesentlichen zwei Nutzungsvarianten, die energetische und die stoffliche Nutzung unterschieden werden.

Energetische Nutzung

Für eine energetische Verwertung von Gärresten ist nach [153] ein Trockensubstanzgehalt von mindestens 85 Mass.-% erforderlich. Für die Einhaltung dieser ausreichenden Sekundärbrennstoffqualität sind verfahrenstechnische Verfahren zur Aufbereitung erforderlich. Die energetische Nutzung kann zur Abdeckung von thermischen aber auch von elektrischen Bedarfen durch gekoppelte Umwandlungsprozesse sinnvoll sein. Durch die Substitution von konventionellen Energieträgern und der Reduktion von Transportwegen und Lagerräumen durch dezentrale Nutzung können sowohl Kosten eingespart, als auch die Umwelt geschont werden.

Stoffliche Nutzung

Bei der stofflichen Nutzung von Gärresten wird das Hauptaugenmerk auf die Nutzung der enthaltenen Nährstoffe gelegt. Eine direkte Gesamtnutzung, eine mechanisch separierte Teilnutzung des Gärrests sowie eine mehrstufige Aufbereitung zu einem verkaufsfähigen Wirtschaftsdünger¹ stellen mögliche stoffliche Nutzung dar.

¹ Entsprechend § 2 des DüG sind Wirtschaftsdünger definiert als: „Düngemittel, die als tierische Ausscheidungen bei der Haltung von Tieren zur Erzeugung von Lebensmitteln oder bei sonstiger Haltung von Tieren in der Landwirtschaft oder als pflanzliche Stoffe im Rahmen der pflanzlichen Erzeugung

Durch die Separation und Konzentration der Inhaltsstoffe können zielgerichtet einsetzbare Dünger bereitgestellt werden. Als potenzielle Abnehmer werden Bürger, Kommunen oder andere landwirtschaftliche Betriebe gesehen.

5.3.3 Verfahrenstechniken

Die betrachteten Verfahrenstechniken zur Ver- und Aufwertung von Gärresten lassen sich thematisch in drei korrelierende Kategorien (Trennverfahren, Flüssig- und Feststoffphase) unterteilen. Der Bereich der Trennverfahren stellt vor allem im Hinblick auf den Einsatz von mechanischen Trennverfahren häufig die Vorstufe zur weiteren Gärrestbehandlungen dar. Die nachgelagerten Verfahrenstechniken werden somit entweder für den Bereich der Flüssig- oder Feststoffphase angewendet. Diese Verfahren haben sehr spezielle Einsatzbereiche und können in zahlreichen Gärrestverwertungswegen eingebunden werden, die in einer Pfadbetrachtung in Kapitel 6.3 näher untersucht werden. Eine Übersicht und grundlegende Zuordnung der betrachteten Verfahrenstechniken ist in Abbildung 5-18 dargestellt.

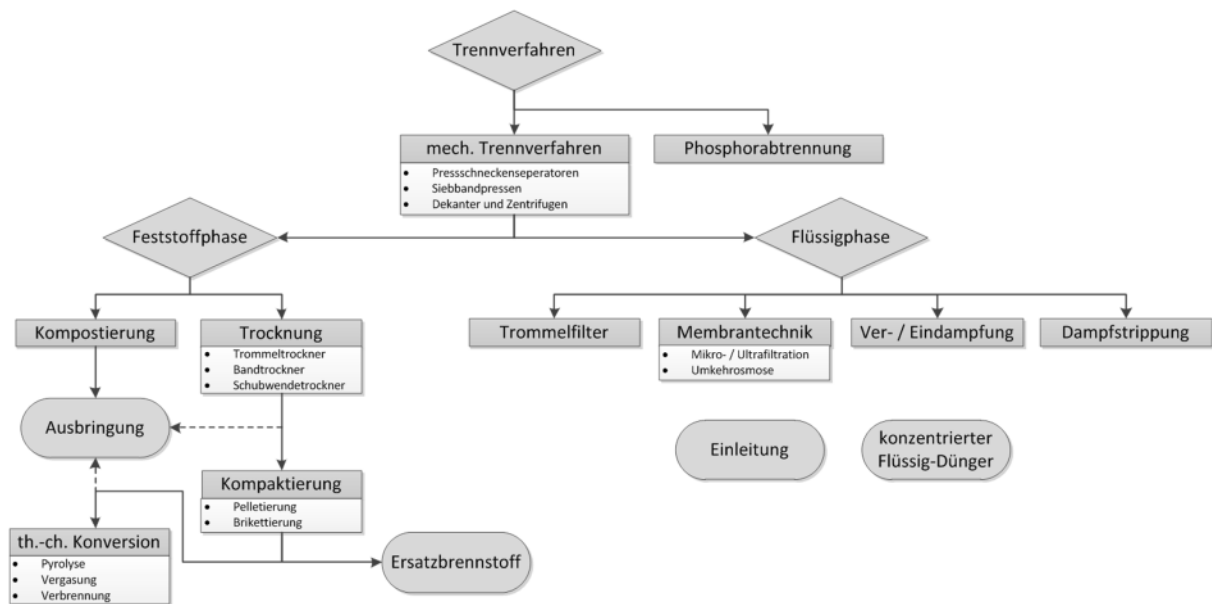


Abbildung 5-18: Zuordnungsstruktur der betrachteten Verfahren zur Gärresteaufbereitung

Im Folgenden werden die zentralen Verfahrenstechniken zur Gärresteaufbereitung hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Funktionsweise aufgeführt und erläutert. Des Weiteren werden neben den grundlegenden Informationen verfahrenstypische Besonderheiten – auch im Hinblick auf die Nährstoffverteilungen innerhalb des Gärresteaufbereitungsweges – dargestellt. Durch eine Kombination aus Literaturrecherche und den Ergebnissen von anlagenspezifischen Herstellerbefragungen werden Investitions- und Betriebskostenbereiche für die unterschiedlichen Verfahrenstechniken aufgezeigt. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Datenbasis auch Kosten für Gesamtsysteme enthält. Dies sind Kombinationen aus unterschiedlichen

Verfahrenstechniken oder beinhalteten periphere Anlagenbauteile, die nur indirekt zur eigentlichen Verfahrenstechnik gehören. Die Preisspannen können daher nur als grobe Richtwerte verstanden werden und sind bei Planungen im Detail anzufragen.

5.3.4 Lagerung von Gärresten

Um die Wert- und Nährstoffe im Gärrest jederzeit nutzen zu können bedarf es einer angemessenen Lagerung, sodass bei Bedarf jederzeit eine Weiterverarbeitung oder Ausbringung möglich ist. Dabei muss darauf geachtet werden, dass zum einen keine für die Umwelt schädlichen Stoffe in Oberflächen- und Grundwasser und zum anderen gasförmige Emissionen wie Methan (CH_4), Lachgas (N_2O) und Ammoniak (NH_3) sowie Geruchstoffe möglichst nicht in die Luft gelangen. Um ein Austreten der gasförmigen Stoffe zu vermeiden gibt es neben einer geschlossenen Lagerstätte die Möglichkeit die Oberfläche einer offenen Lagerstätte mit Strohhäckseln zu bedecken welche eine Art Deckschicht bilden die den Austritt der Gase reduzieren.

Wichtig für die Auslegung eines Gärrestelagers ist vor allem der Zustand der eingebrachten Gärreste. Wenn die Verweilzeit im Fermenter kurz gehalten wird kann es im Lager zu einem weiteren Abbau unter Methanabscheidung kommen. Diese Gärreste sollten dann in geschlossenen Lagerstätten aufbewahrt werden. Verlängert man die Verweilzeit im Fermenter auf ca. 100 Tage kommt der Abbauprozess langsam zum Erliegen und es entweicht kaum noch Gas im Lager. Hält man die Verweilzeit kurz muss auf Grund des erhöhten Methangehalts zudem das gesamte Lager so aufgebaut sein das weder ein Kurzschluss noch eine Aufheizung einzelner Teile eine Entzündung des Gases verursachen können.

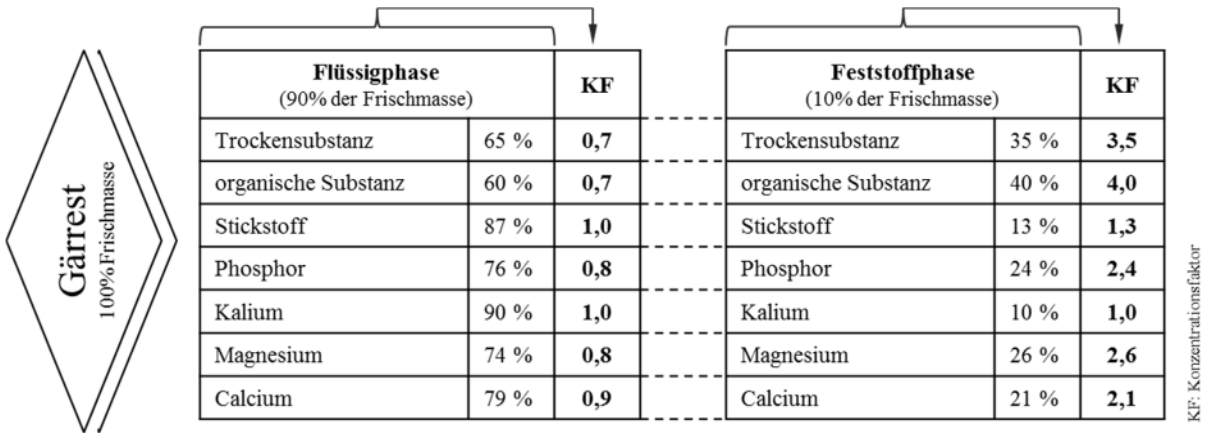
Um den NawaRo-Bonus erhalten zu können gilt nach dem EEG für Neuanlagen eine Abdeckung des Lagers als Pflicht. Bei Neubauten sollte eine geschlossene Bauweise ohnehin in Betracht gezogen werden da das austretende so genannte Restgas ebenfalls genutzt werden kann.

Die Kosten für eine nachträgliche Überdachung belaufen sich je nach Material zur Abdeckung und Größe des Lagers auf 11 EUR/m² bis 85 EUR/m³. Eine Überdachung mit Folie oder Zeltdach wie sie häufig Anwendung findet beläuft sich auf 38 EUR/m³ bis 50 EUR/m³[154].

5.3.5 Aufbereitungsverfahren für Gärreste

Die Gärresteaufbereitung beginnt größtenteils mit der Separierung von festen und flüssigen Bestandteilen. Dies dient zum einen der Volumenreduktion, zum anderen aber auch dem gezielten Separieren von Nährstoffen. Die flüssige Phase soll nach der Abtrennung von gröberem Schwebeteilchen befreit sein um ein wasserreduziertes Konzentrat anschließend als Dünger nutzen zu können. Die nach der mechanischen

Separation resultierenden Stoffverteilungen in der Flüssig- und der Feststoffphase sind nach [155] in Abbildung 5-19 als relative Stoffverteilung dargestellt.



	Flüssigphase (90% der Frischmasse)		KF	Feststoffphase (10% der Frischmasse)		KF
Trockensubstanz	65 %	0,7		Trockensubstanz	35 %	3,5
organische Substanz	60 %	0,7		organische Substanz	40 %	4,0
Stickstoff	87 %	1,0		Stickstoff	13 %	1,3
Phosphor	76 %	0,8		Phosphor	24 %	2,4
Kalium	90 %	1,0		Kalium	10 %	1,0
Magnesium	74 %	0,8		Magnesium	26 %	2,6
Calcium	79 %	0,9		Calcium	21 %	2,1

KF: Konzentrationsfaktor

Abbildung 5-19: Relative Stoffverteilung nach mechanischer Gärrest-Separation

K: Konzentrationsfaktor = relativen Anteils der Substanz am Anteil der spezifischen Phase

Durch die Einführung des Konzentrationsfaktors (KF) als Produkt des relativen Anteils der Substanz bzw. des Nährstoffs am Anteil der spezifischen Phase an der Frischmasse können die Konzentrationsverhältnisse aufgezeigt werden. Vor allem die hohe Konzentration von Phosphor, Magnesium und organischen Substanzen in der Feststoffphase fallen auf. Stickstoff und Kalium werden in einem erheblich schwächeren Maße in die Feststoffphase überführt.

Nachdem eine grobe Trennung der Fest- und Flüssigphase stattgefunden hat können diese jeweils mit unterschiedlichen Methoden weiter Separiert werden. Die Flüssigphase wird beispielsweise mit Hilfe von Membrantechniken von Verunreinigungen befreit und kann anschließend als Abwasser eingeleitet werden nachdem, bei Bedarf, eine weitere Behandlung des Abwassers zur Reduktion von Inhaltsstoffen durchgeführt wurde. Die Verunreinigungen setzen sich meist aus Nährstoffen zusammen die als Dünger verwendet werden können sodass ein übrig gebliebenes Konzentrat weitere Verwendung findet.

Der Feststoffanteil kann je nach Wunsch und Bedarf unterschiedlich Behandelt werden. Er kann beispielsweise kompostiert und anschließend aufs Feld aufgebracht werden. Weiterhin kann der Feststoffanteil der Gärreste als Brennstoff genutzt werden. Dazu durchläuft er einige Stationen die zum einen den erforderlichen TS-Gehalt einstellen und zum anderen für einen leichteren Transport sowie eine einfachere Verarbeitung zu sorgen.

5.3.5.1 Mechanische Trennverfahren

Mechanischen Trennverfahren werden üblicherweise nach der Fermentation eingesetzt um Gärreste in Flüssig- und Festphase zu trennen und damit einen möglichst

feststofffreien Flüssigkeitsanteil sowie einen möglichst trockenen Feststoffanteil zu erhalten. Es unterschiedliche Techniken die jeweils an eine unterschiedliche Beschaffenheit des Gärrestes angepasst sind. Die gängigsten Verfahrenstechniken werden im Folgenden kurz erläutert.

Von Vorteil ist der Verbleib eines hohen Stickstoffanteils in der flüssigen Phase beim Einsatz von mechanischen Trennverfahren. Dieser Stickstoff kann durch weitere Verfahren abgeschieden und als Dünger genutzt werden. Stoffe wie Phosphorverbindungen verbleiben dagegen zu einem Großteil in der Feststoffphase. Das deutlich reduzierte Volumen der Gärreste erlaubt zudem einen vereinfachten und somit kostengünstigeren Transport.

Pressschneckenseparator

Eine Möglichkeit Feststoffe vom flüssigen Anteil abzutrennen bietet ein Pressschneckenseparator der schematisch in Abbildung 5-20 dargestellt ist. Die Gärreste werden dafür zunächst in die Einlasskammer gegeben und über eine horizontale Schnecke entlang eines Siebes befördert, sodass bereits überschüssige Flüssigkeit durch die Schwerkraft abgetrennt wird. Die übrigen Feststoffe werden in die so genannte Presszone befördert wo sie komprimiert werden und somit weitere Flüssigkeit ausgeschieden wird. Die so extrahierte Flüssigkeit wird im unteren Bereich des Separators abgeleitet und kann weiter aufbereitet werden. Der komprimierte Feststoff wird am Ende des Separators als so genannter Feststoffkuchen ausgeworfen.

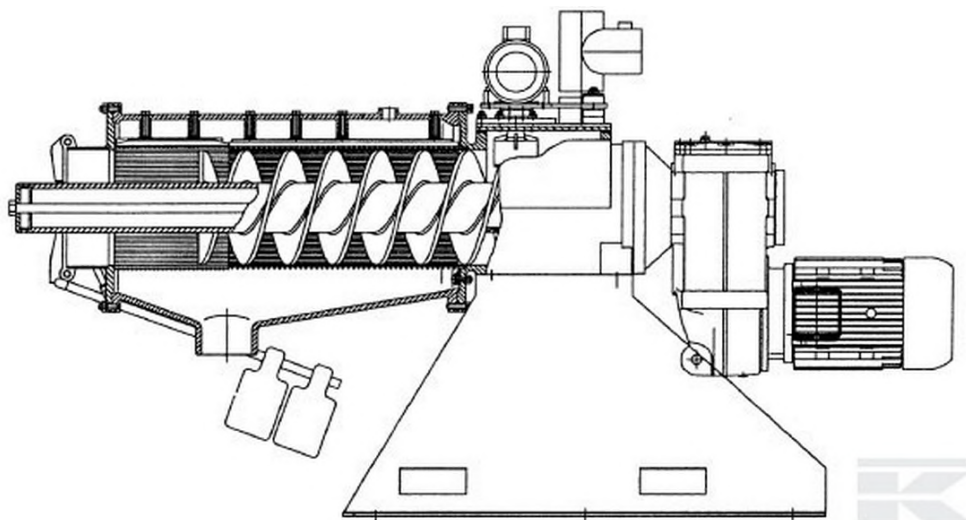


Abbildung 5-20: Schematische Darstellung eines Pressschneckenseparators [156]

Es handelt sich um ein vollautomatisches und kontinuierlich ablaufendes Verfahren, sodass ständig neue Gärreste nachgegeben werden können. Die Konsistenz und Beschaffenheit des Eingangsmaterials kann dabei problemlos variieren, da Siebe mit unterschiedlichen Lochgrößen eingesetzt werden können. Nach [157][158][159] wird der TS-Gehalt im Feststoffanteil – je nach Hersteller und Zusammensetzung der Gärreste – mit 20–35 % angegeben. Der Energiebedarf beträgt je nach Anlagengröße

etwa $0,4 \text{ kWh/m}^3$ und $5,5 \text{ kWh/m}^3$. Pressschneckenseparatoren sind relativ einfach aufgebaut und sind daher die kostengünstigste Variante der mechanischen Trennung. Die Preise für Pressschneckenseparatoren mit einer Durchsatzleistung von $5 \text{ m}^3/\text{h}$ – $6 \text{ m}^3/\text{h}$ liegen zwischen $3.800 \text{ EUR}/(\text{m}^3/\text{h})$ und $4.000 \text{ EUR}/(\text{m}^3/\text{h})$. In der Regel weisen Pressschneckenseparatoren geringere Durchsatzleistungen (maximal $15 \text{ m}^3/\text{h}$) als beispielsweise Siebbrandpressen auf. Für Verbundsysteme mit besonders hohem Durchsatz sind die folgenden Techniken zu präferieren.

Siebbrandpressen

Sogenannte Siebbrandpressen – wie in Abbildung 5-21 schematisch abgebildet – werden vor allem bei großen Mengen Gärresten eingesetzt. Dazu werden die Gärreste zunächst zwischen zwei Siebbänder mit variabler Siebgröße gegeben und anschließend durch mehrere Presswalzen geleitet, sodass überschüssiges Wasser durch die Siebbänder abfließen kann. Der anfänglich niedrige Druck wird je Walze immer weiter auf 10 – 20 bar erhöht, wodurch die Flüssigkeit stetig ausgepresst wird. Am Ende der Walzstrecke wird der entwässerte Feststoff wiederum als Feststoffkuchen abgegeben.

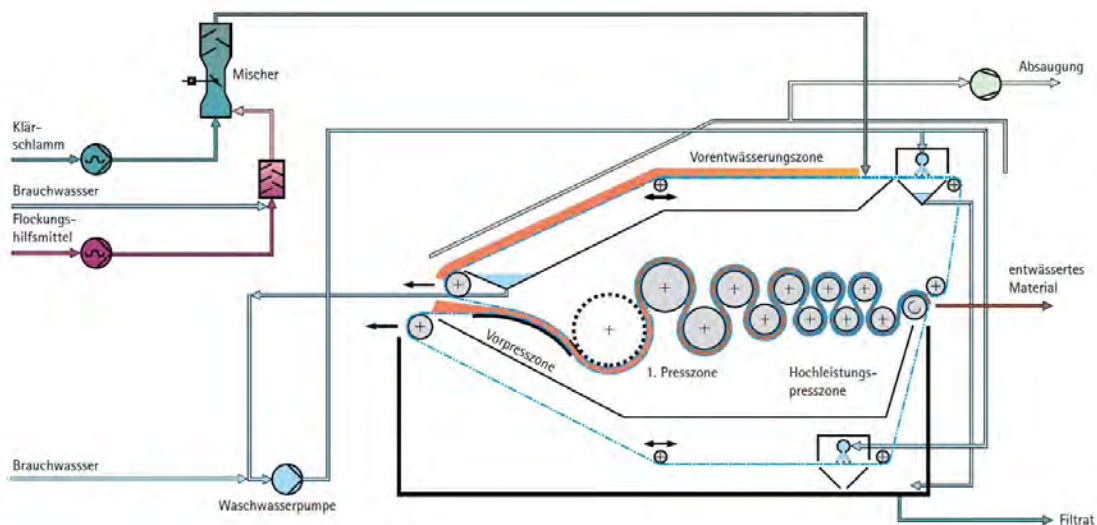


Abbildung 5-21: Schematische Darstellung einer Siebbrandpresse [160]

Der gesamte Prozess funktioniert vollautomatisch und ist in der Lage kontinuierlich eingetragenes Material zu separieren. Der mechanisch zu trennende Gärrest kann dabei mit einem TS-Gehalt von etwa 2 – 5% in die Anlage gegeben werden. Je nach Art des zu pressenden Materials können TS-Gehalte von 20 – 40% erreicht werden. Siebbrandpressen sind in Abhängigkeit der Art der Verwendung und des geplanten Durchsatzes in unterschiedlichen Größen am Markt verfügbar. Je nach Bedarf kann ein Durchsatz von $1 \text{ m}^3/\text{h}$ bis etwa $30 \text{ m}^3/\text{h}$ erreicht werden [159]. Der elektrische Bedarf bewegt sich dabei zwischen 1 kWh/m^3 und 6 kWh/m^3 . Die Investitionskosten für eine Siebbrandpresse bewegen sich in einem Bereich von 20.000 EUR für kleinere

und bis rund 100.000€ für größere Anlagen. In der Gärresteaufbereitung werden nach[160] jedoch üblicherweise die vergleichsweise kleineren Systeme eingesetzt. Eine Anlage mit einer Durchsatzleistung von 10 m³/h wie sie häufig bei der Gärresteaufbereitung Anwendung findet kostet rund 27.000 EUR und benötigt im rund 1,2 kWh/m³ elektrische Energie.

Dekanter und Zentrifugen

Die Funktionsweise von Dekantern und Zentrifugen beruht auf einer anderen Technik als die zuvor vorgestellten Verfahren zur mechanischen Separation und ist in Abbildung 5-22 schematisch aufgeführt. Bei diesem Verfahren werden die Gärreste in ein feinporiges, schnell rotierendes Sieb in Kegelform geleitet. Die Flüssigkeit kann so durch die Öffnungen des Siebes durch die rotationsbedingten Zentrifugalkräfte abgetrennt werden. Sowohl Dekanter als auch Zentrifugen arbeiten nach dem gleichen Prinzip, jedoch in unterschiedlichen Ausrichtungen. Dekanter können als horizontale gelagerte Zentrifugen beschrieben werden. Die liegende Position des Dekanters erlaubt einen kontinuierlichen Separationsbetrieb. Zentrifugen können auf Grund der senkrechten Bauart nur diskontinuierlich betrieben werden da die Feststoffe nicht ohne Abschalten der Anlage ausgetragen werden können. Nach [159] [158] [162] sollte der TS-Gehalt des eingebrachten Gemisches bei 3–4 % liegen. Der TS-Gehalt nach diesem Verfahren liegt bei rund 25–35 %. Das Verfahren hat einen spezifischen elektrischen Bedarf von rund 5–7 kWh/m². Die Durchsatzmenge von Dekantern zur Gärresteaufbereitung bewegt sich im Bereich von 5,0–15 m³/h. Die Investitionskosten variieren mit der Durchsatzmenge wobei auch hier größere Anlagen – bezogen auf den Durchsatz – kostengünstiger sind. Im Schnitt liegen die Investitionskosten zwischen 163.000 EUR und 200.000 EUR.

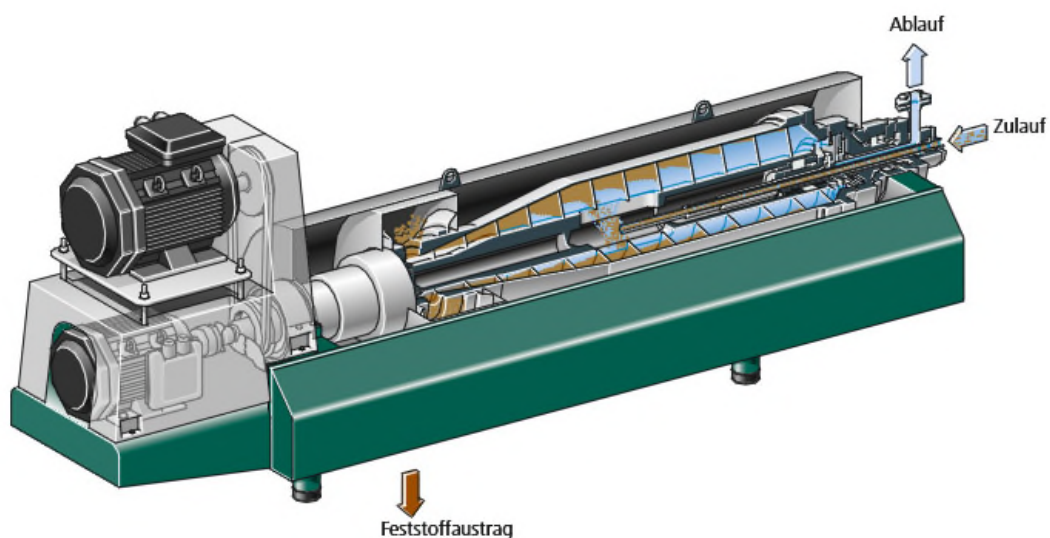


Abbildung 5-22: : Schematische Darstellung eines Dekanters[163]

5.3.5.2 Phosphorrückgewinnung

Das Element Phosphor ist als pflanzlicher und tierischer Nährstoff unverzichtbar. Durch steigenden Wachstum und Wohlstand der Weltbevölkerung nimmt der Lebens- und Futtermittelbedarf weiter zu. Dies wiederum bewirkt eine erhöhte Nachfrage an Düngemitteln. Phosphor nimmt dabei eine Schlüsselposition ein, da dessen Verfügbarkeit vom Abbau von Erzlagerstätten abhängig ist [151]. Nach einer Studie der University of Technology in Sydney (Cordell & White, 2008) wird der Rohphosphorabbau sein Maximum, den „Peak phosphorus“ im Jahre 2033 erreichen. Danach wird die Abbaumenge immer weiter sinken und die Lücke zwischen Angebot und Nachfrage stetig wachsen.

Vereinigungen wie z. B. die Food and Agricultural Organization der UN und die International Fertilizer Industry Association sagen einen Anstieg des Düngemittelbedarfes von etwa 22 % und das Biofuels-Szenario sogar einen Anstieg von 43 % bis zum Jahre 2030 vorher.

Bei steigender Nachfrage und begrenzten Phosphorressourcen wird daher mit einem erheblichen Phosphorpreisanstieg gerechnet. Dabei wird die Qualität der Phosphorzerze abnehmen, da auf immer mehr Erzlagerstätten mit geringerer Phosphorkonzentration und höheren Uran- und Cadmiumgehalten zurückgegriffen werden muss. Es besteht zudem eine große Abhängigkeit von den wenigen Ländern, die Phosphorlagerstätten besitzen wie z. B. Marokko, China und der Nahe-Osten. Deutschland ist zu 100 % auf Importe angewiesen [151].

Somit gewinnt die Phosphorrückgewinnung aus Sekundärrohstoffen eine immer größer werdende Bedeutung für die Versorgung der Landwirtschaft mit Phosphor. Unter anderem wurden aus diesem Grund Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm, Abwasser und Abfallstoffen entwickelt. Der Entwicklungsstand der einzelnen Verfahren ist hierbei noch sehr unterschiedlich. Grundlegend lassen sich die bestehenden Verfahren hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Techniklinien in metallurgisch-thermische, thermo-chemische und nass-chemische Verfahren unterteilen. Phosphor wird dabei an unterschiedlichen Stellen der Aufbereitung rückgewonnen. Die Verfahren können daher auch auf dieser Grundlage in Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus dem Gärrest, einer flüssigen Phase und der Gärrestasche unterteilt werden [151]. In Tabelle 5-11 ist eine Auswahl an Phosphatrückgewinnungsverfahren mit ihrem derzeitigen Entwicklungsstand nach einer Bewertung des Verbundprojektes PhoBe (Stand: 2011) „Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland“ [151] aufgeführt. In den folgenden Abschnitten wird jeweils ein Verfahren für die Phosphorrückgewinnung aus Gärresten bzw. Flüssigphasen und Aschen vorgestellt. Die MAP-Fällung dient als Beispiel für die Rückgewinnung aus einer Flüssigphase, da diese mittlerweile in großtechni-

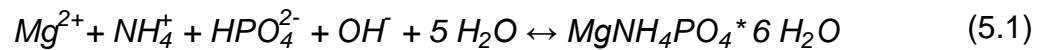
schem Maßstab durchgeführt wird und die dabei entstehenden MAP-Produkte eine hohe Pflanzenverfügbarkeit aufweisen. Das thermisch-metallurgische Mephrec-Verfahren wird für die Phosphorrückgewinnung aus Aschen herangezogen, da der Chemikalienbedarf im Vergleich zu nass-chemischen Verfahren sehr gering ist und das energetische Potenzial der Gärreste bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung genutzt werden kann.

Tabelle 5-11: Übersicht einer Auswahl an Verfahren zur Phosphorrückgewinnung, nach [151]

Substrat	Verfahrenstechnik	Verfahren	Additive/ Aggregate	Produkte
Gärrest/ Flüssigphase	chemische Fällung	Phosphatfällung	metallische Salze	CaP, FeP
		Berliner Verfahren MAP Fällung (großtech. teilw. erfolgreich)	Magnesium	MAP
	mechanisch- chemisch	PHOXNAN (Laborversuche teilw. erfolgreich)	Säure H ₂ SO ₄ + Nanofiltration	Phosphorsäure
		PHOSIEDI (Laborversuch erfolgreich)	Ionenaustauscher + Fällung	CaP
Asche	thermisch- metallurgisch	Mephrec (halbtech. erfolgreich)	Schmelzofen	P haltiges Granulat
	thermo- chemisch	ASH DEC (halbtech. erfolgreich)	Säuren, chlorhaltige Laugen	P haltiges Granulat
	nass-chemisch	PASCH (halbtech. Maßstab erfolgreich)	Säuren, Laugen	CaP
	biologisch	Bioleaching (Labormaßstab erfolgreich)	spezialisierte Bakterien	Rücklösung von P aus Bakterien, MAP Fällung

Phosphorrückgewinnung aus dem Gärrest oder einer separierten Flüssigphase

Die gezielte Rückgewinnung von Phosphor aus Gärresten oder Prozesswässern kann bei gleichzeitiger Verringerung der Ammoniumkonzentration durch die sogenannte MAP-Fällung erfolgen. Dabei wird Phosphor in Form von Phosphat mit Magnesium und Ammonium zu Magnesiumammoniumphosphat (MAP) ausgefällt (siehe Gleichung (5.1)) [164].



Zur Einstellung des theoretisch notwendigen molaren Mg:P Verhältnisses von 1:1 ist in der Regel der Zusatz von Magnesium als z. B. MgCl_2 oder MgO erforderlich. MgO hat dabei den Vorteil, dass keine unnötigen Aufsalzungen der Gewässer durch die Verwendung chlorhaltiger Fällungsmittel hervorgerufen werden. Für eine großtechnische Anwendung wird allerdings eine Überdosierung von Magnesium im Verhältnis von Mg:P zwischen 1,3:1 und 1,5:1 empfohlen, womit etwa 83 % bis 90 % des Phosphors rückgewonnen werden können [164].

Zusätzlich ist der pH-Wert auf $\text{pH} = 8,5$ bis $\text{pH} = 9,5$ einzustellen, da ab $\text{pH} = 8,5$ die Löslichkeit der MAP Verbindung stark sinkt und ab $\text{pH} = 10$ wieder ansteigt. Im Bedarfsfall wird der pH-Wert in der Regel durch Zusatz von Natronlauge angehoben [164].

Nach dem Berliner Verfahren [165], das ursprünglich für Faulschlamm entwickelt wurde, wird das Substrat belüftet, um den pH-Wert durch die dadurch hervorgerufene CO_2 Strippung auf ca. $\text{pH} = 8,5$ anzuheben und bei gleichzeitiger Zugabe von MgCl_2 Phosphor in Form von MAP auszufällen. Anschließend wird das Substrat zentrifugiert. Nach einer entsprechenden Aufbereitung des Rückstandes kann das MAP zur Düngung eingesetzt werden.

Versuche mit dem Berliner Verfahren an Modellösungen, deren Zusammensetzung hinsichtlich Phosphor, Ammonium und Magnesium einem realistischen Faulschlamm entsprachen, ergaben, dass eine MAP Bildung von ca. 90 % innerhalb von 10 Minuten möglich ist [165].

Phosphorrückgewinnung aus Aschen

Als Beispiel für die Phosphorrückgewinnung aus Aschen wird an dieser Stelle das Metallurgische Phosphor-Recycling (Mephrec) Verfahren vorgestellt. Entwickelt wurde dieses Verfahren für die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. Dabei wird aus den Eingangssubstraten unter reduktiven Bedingungen in einem Schacht-Schmelz-Vergaser eine flüssige Schlacke erzeugt, die mit ca. $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ abgestochen bzw. gequenscht und im Wasserbad granuliert wird. Das Granulat zeichnet sich durch sehr niedrige Schwermetallgehalte und durch eine hohe Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor aus. Das Granulat stellt dadurch ein Vorprodukt für P-, NP- oder NPK-

Dünger dar. Hoch schmelzende Schwermetalle, eingeteilt nach dem Verdampfungspunkt von mehr als 1000°C wie Eisen, Kupfer, Chrom und Nickel werden Bestandteil einer getrennt abgestochenen Metalllegierung, die als Schwermetallsenke dient. Niedrig schmelzende Metalle mit einem Verdampfungspunkt von weniger als 1000°C wie Zink, Cadmium und Quecksilber verdampfen und werden in der Gasreinigung abgeschieden. Des Weiteren entsteht ein CO- und H₂-haltiges Produktgas, das nach der Reinigung zur Energieerzeugung eingesetzt werden kann. Als Vergasungsmittel wird Sauerstoff oder Luft eingesetzt und Koks zur Energiebereitstellung. Die mit den Abfallstoffen eingebrachten organischen Schadstoffe werden durch die vorherrschenden hohen Temperaturen vollständig zerstört.

Es besteht die Möglichkeit die separierten Gärreste mit einem TS Gehalt von ca. 30 Mass.-% unmittelbar oder erst die Gärrestasche aus der vorhergehenden Verbrennung oder Vergasung dem Mephrec-Verfahren zuzuführen [166].

Eine Voraussetzung für den Schachtofenprozess sind stückige Materialien. Daher werden die Abfallstoffe brikettiert, wobei teilweise Bindemittelzusätze wie z. B. Zement erforderlich sind. Versuche [166] zeigen, dass mit steigendem Ascheanteil der Wirkungsgrad der Phosphorfixierung im Schlackengranulat steigt und bis zu 80 % der eingebrachten Gesamtposphormenge erreichen kann. Im Gegensatz dazu wirkt ein erhöhter Anteil an vergasungsfähigen Substanzen verdrängend auf den Übergangprozess des Phosphors in die Schlacke und folglich konzentrationsmindernd auf den im Granulat fixierten Phosphoranteil. Somit ist das Verfahren besonders gut für Aschen geeignet. Für das Schmelzen der Asche wird dann jedoch ein zusätzlicher Energieträger wie z. B. Koks benötigt [166].

5.3.5.3 Flüssigphase

Die Flüssigphase ist nach der mechanischen Separation von den größten Schwebstoffen befreit, doch bevor das Prozesswasser eingeleitet werden und ein Konzentrat aus Nährstoffen als Dünger verwendet werden kann, sind noch weitere Schritte notwendig. Mit Hilfe von Membrantechniken lassen sich selbst Verunreinigungen auf molekularer Ebene herausfiltern. Diese Verunreinigungen setzen sich unter anderem aus verschiedenen Nährstoffen zusammen. Ein Teil dieser Nährstoffe ist bereits mit der Abtrennung des Feststoffes abgeschieden, darunter auch Phosphor.

Im der Flüssigphase enthalten sind, je nach Zusammensetzung der eingebrachten Gärreste sowie der angewandten Technik, unter anderem etwa 90% des Kaliums, 74% des Magnesiums, 79% des Calciums sowie 87% des Stickstoffs welches zuvor in den gesamten Gärresten vorhanden war [155]. Der Phosphoranteil kann durch die Nutzung der mechanischen Trennverfahren auf etwa 25% im Flüssiganteil gesenkt werden. Falls notwendig können im Anschluss an die Membrantechniken weitere

Behandlungen folgen die beispielweise Stickstoffe aus der Flüssigphase abtrennen welche dann konzentriert als Stickstoffdünger eingesetzt werden können.

Die Investitionskosten eines Anlagenverbunds zur Reinigung der Flüssigphase und Abtrennung der Nährstoffe sinken mit steigender Kapazität der Anlagen. Bei einer Kapazität von 10.000m³/a Flüssigphase betragen die spezifischen Investitionskosten etwa 24 €/m³. Steigt die Kapazität auf bis zu 70.000m³/a an sinken die spezifischen Investitionskosten auf ca. 18€/m³ [167].

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Verfahren zur Behandlung der Flüssigphase genauer beschrieben.

Trommelfilter

Trommelfilter eignen sich gut zur Vorfiltration der Flüssigphase vor einer weiteren Behandlung. Dazu nutzen sie zum Trennen von Flüssig- und Feststoffen lediglich die Schwerkraft. Das zu filtrierende Substrat wird wie in Abbildung 5-23 durch eine lange, langsam rotierende, Trommel geleitet sodass das Wasser durch die Sieböffnungen der Trommel abfließen kann. Die ständige Rotation sorgt zum einen dafür, dass das Gemisch in Bewegung bleibt um ein Verstopfen des Siebs zu verhindern und zum anderen dafür, dass die übrigen Feststoffe ans Ende transportiert und dort ausgegeben werden. Trommelfilter sollten dabei nicht mit Dekantern verwechselt werden. Diese Drehen sich mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit um die Zentrifugalkraft zur Trennung der Fest- und Flüssigphase zu nutzen.

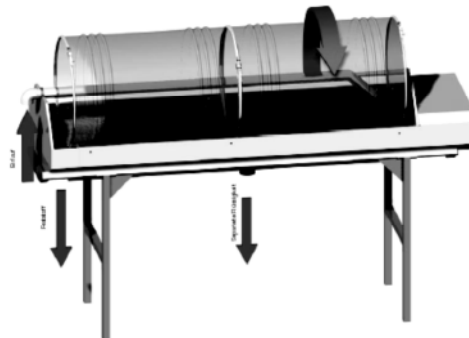


Abbildung 5-23: Schematische Darstellung eines Trommelfilters[168]

Da Trommelfilter zwar große Mengen Wasser von kleinen Feststoffen befreien können, diese allerdings anschließend einen recht hohen Flüssigkeitsanteil aufweisen kann ein solches Gerät beispielsweise als Vorstufe der Mikro- oder Ultrafiltration genutzt werden.

In der Praxis finden diese Anlagen aber kaum Anwendung in der Gärresteaufbereitung. Das liegt vor allem daran, dass die zuvor beschriebenen mechanischen Trennverfahren ausreichend genau sind um die Flüssigphase von Feststoffen zu befreien. Zudem werden Trommelfilter in der Regel für deutlich kleinere Durchsatzmengen

ausgelegt weshalb kaum Anlagen mit erforderlicher Größe auf dem Markt zu finden sind.

Membrantechnik

Für eine Vollaufbereitung der Flüssigphase besteht die Möglichkeit einer Membranfiltration. Dabei wird sowohl Wasser in Einleiterqualität als auch ein Nährstoffkonzentrat gewonnen, welches in dieser Form ggf. als Dünger, ein wesentlich wirtschaftlicheren Logistikaufwand darstellt.

Nachdem die Flüssigphase von groben Feststoffen befreit wurden müssen gelöste Nährstoffe, Salze aber auch Schadstoffe herausgefiltert werden. Diese Substanzen bestehen aus besonders kleinen Partikeln und können nur unter dem Einsatz von Membrantechniken abgetrennt werden. Zu beachten ist, dass die erläuterten Membrantechniken nur in Kombination betrieben werden können. Eine Verstopfung der Membran durch zu große Partikel kann bei der Umkehrosmose vermieden werden wenn zuvor eine Mikro- oder Ultrafiltration durchgeführt wurde. Da man diese beiden Membrantechniken daher meist aufeinander abgestimmt und als Anlagenverbund erwirbt wird oft ein Preis für das gesamte System angegeben. Dieser beläuft sich auf 360.000 EUR bei einer Leistung von etwa 47,5 m³/Tag [162]. Nicht zu vernachlässigen sind außerdem die Betriebskosten die allein für die Umkehrosmose-Anlage rund 54.000 EUR im Jahr betragen [162].

Mikro- / Ultrafiltration

Die Mikro- bzw. Ultrafiltration ist im Grunde ein Siebverfahren. Die zu filtrierende Flüssigkeit wird durch eine Membran gepresst, die Teilchen ab einer bestimmten Größe nicht mehr passieren lässt. Bei der Mikrofiltration haben die Poren der Membran dabei einen Durchmesser um 0,1µm. Die Poren der Ultrafiltration sind mit 0,01-0,1µm noch einmal kleiner. Enthaltene Stoffe wie Bio- oder Zuckermoleküle aber auch Bakterien und viele Viren werden so aus dem Wasser gefiltert. Damit dieser Prozess überhaupt funktioniert muss das zu filternde Wasser bei der Mikrofiltration mit einem Druck von 0,1 bis 1 MPa durch die Membran gedrückt werden. Bei der Ultrafiltration werden 0,02 - 0,5 MPa verwendet. Zu beachten ist, dass größere Schwebestoffe schon vorher aus der Flüssigkeit gefiltert werden müssen da diese ansonsten Teile der Membran verstopfen könnten. Deshalb ist die Behandlung der zu filtrierenden Flüssigkeit durch eine der zuvor beschriebenen Feststoffabtrennverfahren mit einer ausreichend kleinen Siebgröße durchzuführen. Ist das Gemisch danach frei von zu großen Partikeln kann im Anschluss direkt mit der Mikro- bzw. Ultrafiltration begonnen werden.

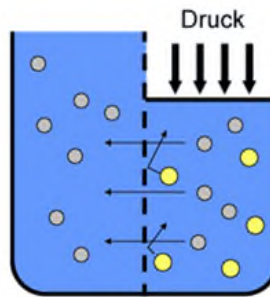


Abbildung 5-24: Schematische Funktionsweise der Ultrafiltration[169]

Vorteil dieser Technik zur Wasseraufbereitung ist beispielsweise die Anwendung ohne jegliche Form von Chemikalien. Selbst bei wechselndem Verschmutzungsgrad des eingeleiteten Wassers behält das filtrierte Wasser seinen Reinheitsgehalt. Die zurückbleibenden Stoffe vor dem Sieb können einfach ausgespült und konzentriert als Dünger genutzt werden.

Umkehrosmose

Die Umkehrosmose ist ein Verfahren zur Filterung von Flüssigkeiten auf molekularer Ebene. Folglich sollen die kleinsten noch im Wasser befindlichen Teilchen, die ein Einleiten des Prozesswassers als Abwasser nicht erlauben, herausgefiltert werden. Um dies zu ermöglichen sollte das eingeleitete Gemisch bereits zuvor einige Filterprozesse durchlaufen haben um ein Verstopfen der feinen Membran zu verhindern.

Osmose ist ein natürlicher Prozess bei dem Wasser durch eine semipermeable Membran strömt, um auf beiden Seiten der Membran für eine gleichmäßige Konzentration gelöster Stoffe zu sorgen. Die Membran ist dabei nur vom Wasser selbst nicht aber von gelösten Salzen oder ähnlichen Stoffen passierbar. Das Wasser diffundiert bei diesem Phänomen ohne jegliche mechanische Einwirkung durch die Membran, bis auf beiden Seiten ein Konzentrationsgleichgewicht herrscht. Es baut sich ein nicht mechanisch entstandener Druck auf der Seite mit der niedrigeren Konzentration auf, der so genannte osmotischen Druck.

Die Umkehrosmose nutzt ebenfalls die nur für Wasser durchlässige Eigenschaft der Membran. Anders als bei der Osmose wird der Druck allerdings mechanisch und gegen das natürliche Gefälle erzeugt, sodass beinahe reines Wasser durch die Membran strömt. Dabei wird zwischen Hochdruck- und Niederdruckosmose unterschieden. Je nach Bauart und Größe können die Drücke dabei 5 - 10 MPa für Hochdruck- und 2-5 MPa für Niederdrucksysteme erreichen [169]. Gelöste Stoffe wie Salze können die Membran nicht passieren und bleiben zurück.

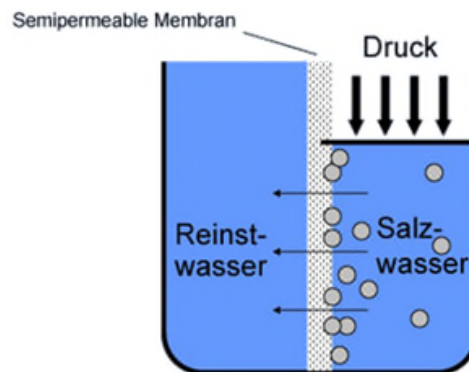


Abbildung 5-25: Schematische Funktionsweise der Umkehrosmose[169]

In der Wasseraufbereitung ist die Umkehrosmose ein wichtiger Teil des Reinigungsprozesses. Das zuvor mit Hilfe von Mikro- und Ultrafiltration gefilterte Wasser kann nach der Umkehrosmose in der Regel bedenkenlos eingeleitet werden. Die abgetrennten Stoffe wie größere Mengen Natrium, Kalium und Ammonium-Stickstoffe können ausgespült und in Konzentration als Dünger genutzt werden.

Ver- / Eindampfung

Die Verdampfung, oder Eindampfung, ist ein Verfahren um einen Großteil des in der Flüssigphase enthaltenen Wassers abzutrennen. Dazu wird die zuvor vom Feststoff getrennte Flüssigkeit in den so genannten Verdampfer geleitet, wo enthaltenes Wasser bei Temperaturen zwischen 80°C und 90°C verdampft. Nachdem der Wasseranteil stark reduziert wurde bleibt ein Konzentrat übrig das als Dünger genutzt werden kann. Es besteht dabei die Möglichkeit den Anteil des Verdampften Wassers und somit die Konzentration des Dünger über die Temperatur zu variieren. Ist diese geringer verdampft weniger Wasser und die Konzentration nimmt ab. Das verdampfte Wasser kann nach dem Kondensieren bedenkenlos eingeleitet werden. Vorteil dieser Technik ist neben der wartungsarmen und langlebigen Technik die hohe Durchsatzrate an Flüssigkeit. Da zum Verdampfen des Wassers viel Energie benötigt wird gilt dies als größter Nachteil der Technik. Es besteht aber die Möglichkeit den hohen thermischen Bedarf durch ein BHKW zu decken, dass mit den zuvor abgetrennten Feststoffen oder dem Gas der Biogasanlage betrieben wird. Finanziell bietet diese Verwendung Vorteile da neben dem Einspeisetarif ein Bonus für die Kraft-Wärme-Kopplung ausgezahlt wird. Die bei dieser Art von Nutzung üblichen Zwangsumlaufverdampfer zählen nach [159] mit einer Investitionssumme von 355.000 EUR zu den in der Anschaffung günstigeren Systemen zur Aufbereitung. Die Betriebskosten sind mit etwa 7 €/m³ angegeben wobei die Kosten für den thermischen Bedarf dabei nicht berücksichtigt sind. Da der hohe thermische Bedarf die Kosten deutlich höher treibt als bei anderen Technologien wird Eindampfen in der Praxis so gut wie gar nicht zur Gärresteaufbereitung genutzt.

Dampfstripping

Dampfstripping ist ein Verfahren bei dem Inhaltsstoffe aus Flüssigkeiten entfernt werden. Dazu werden je nach Inhaltsstoff Gase wie Luft, Wasserdampf, Rauchgas oder ähnliches im Gegenstrom durch die zu reinigende Flüssigkeit geleitet. Die gelösten Inhaltsstoffe sollen so in die Gasphase übergehen damit sie mit dem zuvor eingeleiteten Gas abgeführt werden können. Bei der Gärresteaufbereitung wird Dampfstripping eingesetzt indem Wasserdampf in so genannte Strippkolonnen eingeleitet wird, um so Ammoniak aus der Flüssigkeit zu filtern. Ammonium und Ammoniak stehen in der zu reinigenden Flüssigkeit im Gleichgewicht zueinander. Durch Temperatur- und pH-Wert-Anpassungen kann die Löslichkeit weiter gesteigert werden, da sich das Gleichgewicht in Richtung Ammoniak verschiebt wobei gerade beim Dampfstripping höhere Temperaturen einen geringeren Gasvolumenstrom voraussetzen. Das Strippgas, in diesem Fall der Wasserdampf, muss nun vom aufgenommenen Ammoniak gereinigt werden. Dazu wird der Dampf in einem Desorptionsschritt mit Hilfe von Kondensation, Säurewäsche oder Reaktion mit einer wässrigen Gipslösung vom Ammoniak gereinigt, sodass er anschließend wieder in die Kolonne eingeleitet werden kann. Man spricht vom Strippgaskreislauf. Das gebundene Ammoniak liegt nach der Desorption als Ammoniakwasser und Ammoniumsulfat vor. Insbesondere das Ammoniumsulfat findet anschließend als Dünger in Form von Ammoniumsulfatlösung (ASL) Anwendung. Die so um einen hohen Stickstoffanteil reduzierte Flüssigkeit enthält nur noch wenig Ammonium wobei andere Stoffe wie beispielsweise Phosphor im Flüssiganteil verbleiben.

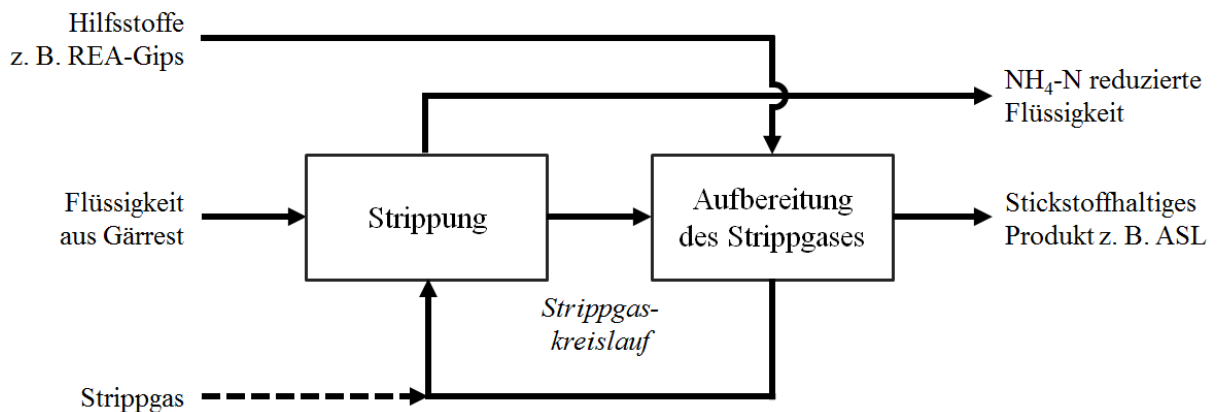


Abbildung 5-26: Funktionsverlauf bei der Dampfstripping

Da der Zweck dieser Technik im Wesentlichen daraus besteht bestimmte Inhaltsstoffe aus einer Flüssigkeit zu filtern bedarf es einer weiteren Behandlung der Flüssigphase. Inhaltsstoffe wie Phosphor müssen vor dem Einleiten abgeschieden werden. Dieser Schritt bietet sich deshalb als Vorstufe der Verdampfung an um für die Düngemittelproduktion wichtige Stickstoffe aus der Flüssigphase zu extrahieren. In der Gärresteaufbereitung finden sich aktuell kaum Anlagen mit Dampfstripping. Die Be-

triebskosten liegen nach [170] mit rund 11,21 €/m³ zu hoch da ein hohes Maß an thermischer Energie benötigt wird um den nötigen Wasserdampf zu erzeugen.

5.3.5.4 Feststoffphase

Die Verfahrenstechniken zur Behandlung der Feststoffphase unterteilen sich im Wesentlichen in die Kompostierung, Trocknung sowie die Pressung bzw. Pelletierung. Bei allen Verfahren wird das Ziel verfolgt die Qualität des Gärrests bei Senkung des Volumens zu verbessern. Die thermochemische Konversion zur weiteren Aufbereitung bzw. Umwandlung der aufbereiteten Feststoffphase stellt einen weiteren Verfahrensschritt dar.

Kompostierung

Bei der Kompostierung zersetzen Mikroorganismen organische Anteile im Feststoff unter aeroben Bedingungen wobei neben Kohlenstoffdioxid auch Mineralien wie Nitrate, Phosphate, sowie Stickstoff-, Kalium- und Magnesiumverbindungen durch die Umsetzung der Mikroorganismen freigesetzt werden. Nach [171] kann der Wassergehalt des Materials bei der Kompostierung um mehr als 50 %-Punkte reduziert werden. Der oTS-Gehalt wird dabei mehr als halbiert, wodurch sich die mineralische Trockensubstanzkonzentration um mehr als 50 % erhöht. Der Ammoniumgehalt verringert sich mit der Kompostierungszeit und auf nahezu 0 % reduziert werden. In Abbildung 5-27 sind die spezifischen Abbauraten der unterschiedlichen Inhaltsstoffe bei der Kompostierung über die Zeit aufgetragen.

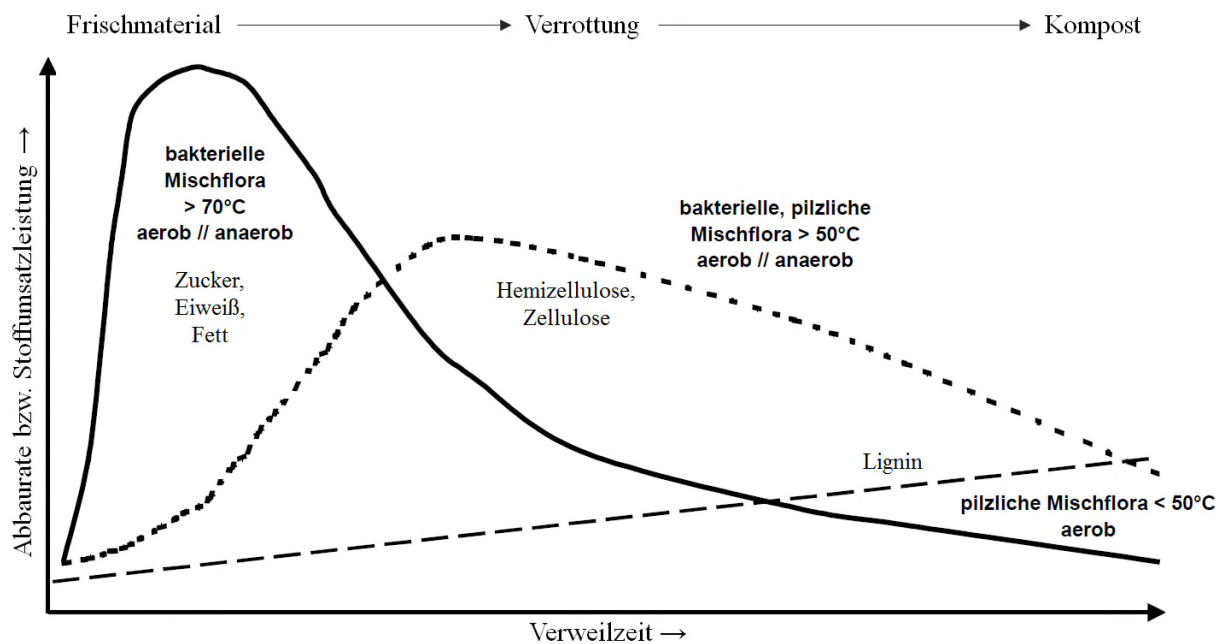


Abbildung 5-27: Stoffumsatzleistungen im Verlauf der Kompostierung nach [171]

Für die Kompostierung sollten dem Prozess Gärreste mit einem möglichst hohen organischen Substanzgehalt und nur wenigen schwer oder nur langsam abbaubaren Stoffen wie z.B. Holz zugeführt werden. Die prozesstechnischen Verfahrensschritte der Kompostierung von Gärresten lassen sich in vier wesentliche Schritte unterteilen.

Materialsichtung und -vorbereitung

Im ersten Schritt wird das zu kompostierende Material gesichtet und vorbereitet. Hierbei werden zunächst anorganischen Bestandteile aus dem Material entfernt. Dies ist vor allem bei Gärresten notwendig die mit biogenen Abfällen aus privaten Haushalten versetzt sind. Nach der ersten Aufbereitung werden die Gärreste zerkleinert um die Arbeits- bzw. Angriffsoberfläche für die Mikroorganismen zu vergrößern um damit den Prozess zu beschleunigen. Nach dem anschließenden Durchmischen des Materials können noch die Zersetzungsbedingungen, durch eine Anpassung der Feuchtigkeit und Struktur des Gemischs, verbessert werden. Des Weiteren können Hilf- und Zuschlagstoffe hinzugefügt werden, die die Kompostierung unterstützen und die Umsetzung beschleunigen.

Hauptrotte

Der zweite Verfahrensschritt wird als sogenannte Hauptrotte bezeichnet. Diese Phase zeichnet sich durch eine hohe Abbaurrate mit starkem Wasseraustrag aus. Besonders bei großen, kommerziell genutzten Anlagen lässt sich hier die Geschwindigkeit der Abbauprozesse beschleunigen indem das Material regelmäßig belüftet und befeuchtet wird. Sollte keine ausreichende Belüftung stattfinden kann es zur Bildung von Fäulniszonen kommen. Diese verzögern den Abbauprozess und haben einen Austritt von Methan und Schwefelwasserstoffen zur Folge. Diese Produkte stellen auf

der einen Seite eine erhebliche Geruchsbelästigung dar und schädigen auf der anderen Seite in hohem Maße das Klima. Aus diesem Grund ist eine ausreichende maschinelle Belüftung – exemplarisch in Abbildung 5-28 dargestellt – essentieller Bestandteil des Kompostierungsprozesses. Durch eine Selbsterhitzung des Substrats auf Temperaturen von zum Teil über 70 °C werden am Ende der Hauptrotte unerwünschte Keime aber z. B. auch Unkrautsamen abgetötet.



Abbildung 5-28: Maschinelle Belüftung und Umschichtung [172]

Nachrotte

Im dritten Verfahrensschritt erfolgt eine mehrwöchige Nachrotte. Zusammen mit der biologischen Aktivität nimmt die Temperatur im Kompost langsam ab und schwerer zu zersetzende Stoffe wie Zellulose werden langsam abgebaut. Zuvor zersetzte Bestandteile werden zu Humus umgewandelt. Die Nachrotte kann sowohl auf offenen, als auch auf geschlossenen Flächen stattfinden.

Konfektionierung

Der vierte Verfahrensschritt beschäftigt sich mit der Konfektionierung bzw. Feinaufbereitung des Komposts sowie der anschließender Ausbringung und Lagerung. Die Konfektionierung beginnt mit dem Sieben des Endprodukts wobei unterschiedliche Siebgrößen für unterschiedliche Einsatzgebiete des Materials gewählt werden können. Organische Bestandteile können dem ersten Verfahrensschritt erneut beigegeben werden. Sollten unerwünschte Stoffe im Humus enthalten sein können diese mit verschiedenen Verfahren aussortiert werden. Anschließend kann das fertige Produkt als Düngemittel eingesetzt oder bis zur Nutzung gelagert werden. Vor allem bei der Lagerung ist darauf zu achten, dass weitere Abbau- oder Rottevorgänge unterbunden werden, da die im Dünger enthaltenen Inhaltstoffe ansonsten umgesetzt werden könnten.

Schließt sich die Kompostierung der Gärreste einer zuvor durchgeführten Feststoffabtrennung an, so sollte der bereits flüssigkeitsreduzierte Feststoff für eine optimale

Kompostierung einen Restwassergehalt von mindesten 40 % enthalten. Die Art der Feststoffabtrennung sollte deshalb gezielt angepasst werden um eine nachgelagerte Kompostierung nicht negativ zu beeinflussen. Kostenintensive Faktoren stellen z. B. die Befestigungen für die gesamte Fläche dar, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Hauptrotte überdacht stattfinden sollte. Hinzukommen Kosten für Abwasserleitungen die für die hohe Flüssigkeitsabgabe notwendig sind und technische Geräte zur Umschichtung. Die Investitionskosten² können sich somit auf mehr als 500.000 EUR belaufen. Die spezifischen Kosten liegen nach [159] bei 44,88 EUR/t und beziehen sich auf die Masse des eingesetzten Dickseparats.

Trocknung

Die Trocknung der Festphase von Gärresten kann durch baulich unterschiedliche Systeme vorgenommen werden. Prinzipiell beruhen alle Systeme auf dem Verfahren der thermischen Trocknung. Der Einsatz von thermischen Trocknern ist in nahezu allen Fällen möglich. Die Dimensionierung solcher Trocknungssysteme ist jedoch von einer Vielzahl von Parametern abhängig und kann an dieser Stelle nicht allgemeingültig aufgezeigt werden.

Je geringer zum Beispiel der aufgegebene TS-Gehalt des Gärrests ist, desto mehr thermische Energie ist für die Trocknung notwendig. Es sind Gärreste mit einem TS-Gehalte von mehr als 25 % für die thermische Trocknung einsetzbar. Niedrigere TS-Gehalte werden häufig durch eine mechanische Feststoffabtrennung vorbehandelt. Durch die Rückmischung von getrocknetem Ausgangsmaterial kann der mittlere TS-Gehalt jedoch auch künstlich erhöht werden, sodass auch sehr niedrige TS-Gehalte thermisch getrocknet werden können. Hierbei sollte jedoch geprüft werden, ob der Mehraufwand vor allem an thermische Energie sinnvoller als der Einsatz von mechanischen Trennsystemen ist.

Von der Konsistenz und Menge des eingebrachten Gärrests ab hängt auch die Verweildauer stark ab. Diese resultierende notwendige Verweilzeit des Trockenguts steht wiederum im Gegensatz zur zeitlich maximal möglichen Verweildauer auf Grund von betriebsbedingten Folgeprozessen. Eine zielgerichtete Prozessanpassung kann wiederum über die thermische Leistung des Trockners ermöglicht werden. Der thermische Bedarf zur Trocknung ist jedoch auch von unterschiedlichen Variablen abhängig. Der Einfluss der Außenlufttemperatur und -feuchtigkeit auf den Pro-

² In Anlehnung an [7] beziehen sich die dargestellten Investitionskosten auf die Kompostierung der Festphase von separierten Gärresten durch Zeilenkompostierung bei 2.000 t Dickseparat mit einer Beimischung von ca. 10 Vol.-% Grüngut als Strukturmaterial. In der Berechnung sind sowohl betriebs- als auch kapitalgebundene Kosten – zum Teil in Form von Annahmen – berücksichtigt worden.

zess korreliert im Sommer mit hohen und im Winter mit niedrigen Wärmebedarfen. Thermische Trockner werden üblicherweise über ihre thermische Leistung spezifiziert, sodass diese Größe auch als Vergleichswert für die unterschiedlichen Trockner herangezogen wird.

Aus den Ergebnissen von Herstellerbefragungen [173] [174] [175] und Literaturrecherchen [176] können spezifische Investitionskosten in einem Bereich von 200–500 EUR/kW_{th} für thermische Trockner abgeleitet werden. Es ist eine Kostendegression bei steigender absoluter thermischer Leistung erkennbar. Eine quantifizierbare Aussage kann aufgrund von unterschiedlichen Systemkonfigurationen (z. B. Materialzu- und -abführung, Luftfilter) nicht abgeleitet werden. Die betriebsbedingten Kosten sind stark vom angesetzten Strom- und Wärmepreis abhängig. Die wärmebedingten Kosten sind direkt von der thermischen Leistung des Trockners und somit von der gewählten Wärmebereitstellung abhängig. Es werden Bandbreiten für mittlere elektrische Bedarfe bei Vollzeitbetrieb aufgezeigt, die einen überschlägigen Anhaltspunkt über notwendige betriebsgebundene Ausgaben darstellen.

Trommeltrockner

Das zu trocknende Medium wird in einer – je nach Hersteller unterschiedlichen – Verhältnisbandbreite von Feststoff- zu Flüssigkeitsanteil in die Trockentrommel geleitet, in der die eigentliche Trocknung des Mediums stattfindet. Es gibt unterschiedliche Bauweisen und Arten der thermischen Energiezufuhr. Eine kontinuierliche Durchmischung des Trockenguts zur verfahrenstechnischen Optimierung des Trocknungsvorgangs kann entweder durch eine drehende Mischerwelle oder eine stetige Rotation der gesamten Trocknungstrommel erreicht werden. Der in Abbildung 5-29 schematisch dargestellte Trommeltrockner führt die benötigte Prozesswärme über einen beheizten Doppelmantel und bei Bedarf über eine beheizbare Mischerwelle zu. Alternativ kann die Prozesswärme bei Trommeltrocknern auch über einen externen Wärmeübertrager in Kombination mit einem Ventilator und dem daraus resultierenden Warmluftmassenstrom stattfinden. Als transportierendes Heizmedium können Dampf, Thermalöl oder Wasser – je nach Temperatur – eingesetzt werden.

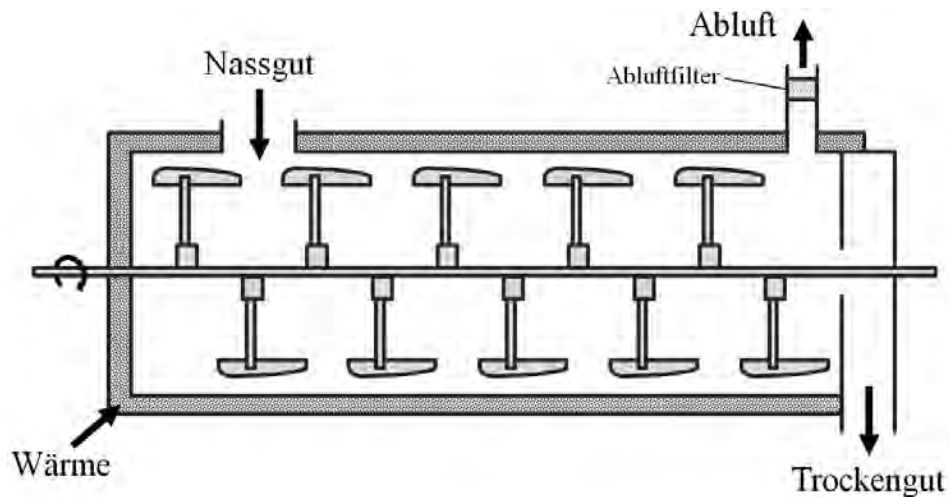


Abbildung 5-29: Schematische Darstellung eines Trommeltrockners

Die Verfahrenstechnik der Trommeltrocknung kann sowohl mit einer kontinuierlichen Medienzugabe als auch mit einer diskontinuierlichen Chargenbefüllung eingesetzt werden und ist als stationäre oder mobile Anlage am Markt verfügbar. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine geringe Störanfälligkeit und eine damit korrelierende hohe Betriebssicherheit aus. Im Betrieb sollten jedoch keine größeren Steine oder ähnlich Materialien mit dem Gärrest zugeführt werden, da dies zu Problemen und Schäden am Trockner führen kann.

Der Einsatz von Trommeltrocknern für die Gärresteauflbereitung korreliert mit einem eher geringeren Marktanteil und bietet somit nur eine geringe Datengrundlage für die Richtpreisermittlung. Die ermittelten Investitionskosten für Trommeltrockner liegen im mittleren Preisbereich für Trocknungsverfahren von 200 - 500 EUR/kW_{th}. Die elektrischen betriebsgebundene Bedarfe befinden sich in einem Bereich um 30 W_{el}/(kW_{th}).

Bandrockner

Beim Einsatz eines Bandrockners wird das Nassgut möglichst gleichmäßig auf das Trocknerband aufgetragen um eine bestmöglichen und örtlich gleichbleibenden Trocknungsgrad zu gewährleisten. Das Trocknerband besteht oftmals aus einer Aneinanderreihung von beweglich gelagerten, perforierten Platten zur Gewährleistung einer Warmluftzirkulation innerhalb des Trockners. Bandrockner arbeiten häufig mit einer gleichpaarigen Anzahl von modular aufgebauten Trocknungsebenen. Bei mehr als einer Trocknungsebene, wird am Ebenenende das teilgetrocknete Material auf das darunterliegende Trocknungsband geworfen und erneut durch den Trocknungsraum gefahren. Die gestufte Anordnung erlaubt zum einem eine Reduktion der räumlichen Abmessungen des Trockners auf ein Minimum und zum anderen eine Umschichtung des angetrockneten Nassguts innerhalb des Trocknungsprozesses. Die eigentliche Trocknung des Nassguts erfolgt über konvektive Kreuzstrom-Wärmeübertragung. Durch die Kombination von Ventilatoren und Wärmeübertragern wird dem Trockner ein Luftmassenstrom mit erhöhter Temperatur und einer folglich geringen relativen Feuchte zur Verfügung gestellt.

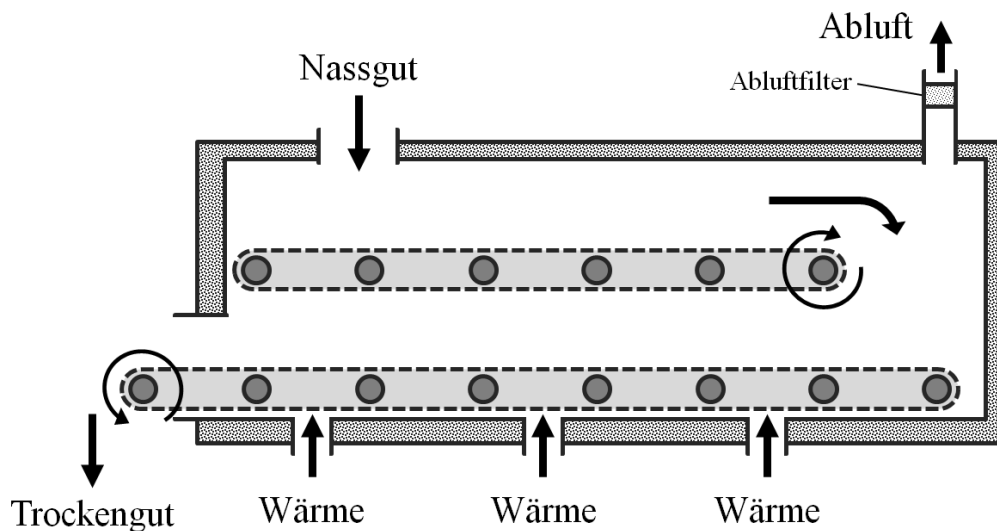


Abbildung 5-30: Schematische Darstellung eines Bandrockners

Beim Bandrockner handelt es sich um ein Trocknungsverfahren mit kontinuierlicher Nassgutzuführung. Dieses Verfahren hat im Hinblick auf die Rechercheergebnissen die größte Präsenz am Markt zur thermischen Gärrestetrocknung. Die Investitionskosten liegen im oberen Bereich der Preisspanne für thermische Gärrestetrocknungsverfahren von 200 - 500 EUR/kW_{th}. Ähnlich wie beim Trommeltrockner liegen die elektrischen betriebsgebundene Bedarfe in einem spezifischen Leistungsbereich von 25 - 35 W_{el}/(kW_{th}). Ein großer Vorteil der Bandtrocknung ist die einfache Leistungsanpassung an die Gegebenheiten, da es sich häufig um modular aufbauende Systeme handelt.

Schubwendetrockner

Das zu trocknende Medium wird im Schubwende- oder auch Flachrockner analog zum Bandrockner möglichst gleichmäßig auf einen perforierten Trockenboden aufgebracht. Die Lochung der Auflagefläche ermöglicht auch hier eine optimale Durchdringung des Nassguts mit trockener Luft. Die Luft wird wiederum über einen Wärmetauscher in Kombination mit einem Ventilator durch den Schubwendetrockner geleitet. Der zentrale Unterschied zum Bandrockner ist, dass sich nicht das Band mit dem Nassgut, sondern lediglich das Nassgut auf einer Ebene bewegt wird. Durch ein rotierendes Wendewerk wird das nasse oder bereits angetrocknete Medium umgeschichtet. Des Weiteren befindet sich das Wendewerk in einem Schubwagen, der dieses über die gesamte Länge des Trockners bewegt. Diese Kombination sorgt in Summe für eine bestmögliche Durchmischung und eine daraus korrelierende, nahezu homogene Trocknung.

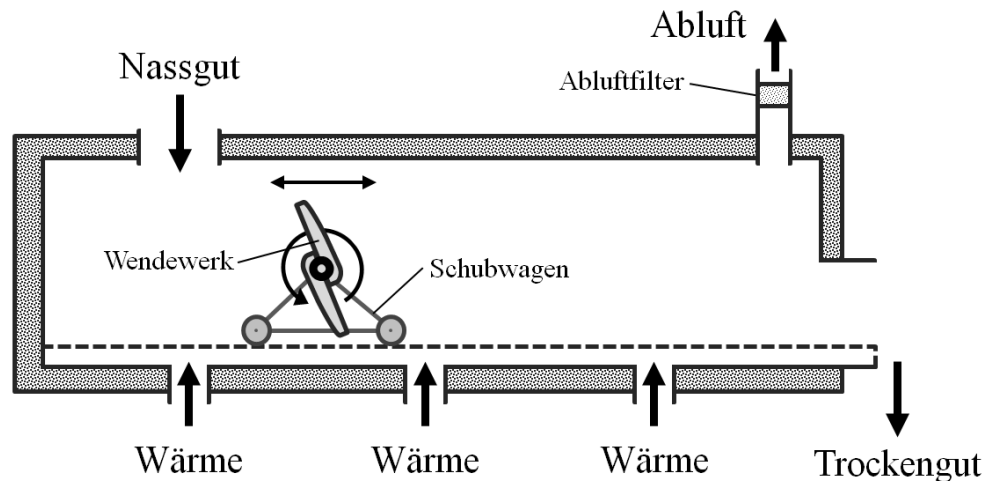


Abbildung 5-31: Schematische Darstellung eines Schubwendetrockners

Der Schubwendetrockner kann sowohl kontinuierlich – hier durchmischt und transportiert das Schubwendewerk das Nassgut – als auch als diskontinuierlich – hier fungiert das Schubwendewerk lediglich als Apparatur zur Durchmischung des Nassguts – betrieben werden. Ähnlich wie beim Trommeltrockner sollten dem Trockner keine großen Steine oder ähnliche Materialien zugeführt werden.

Die Investitionskosten für Schubwendetrockner liegen im unteren Bereich der aufgezeigten Preisspanne für thermische Trockner von 200 - 500 EUR/kW_{th}. Im Gegensatz zu den anderen Trocknertypen liegen jedoch die spezifischen Kosten für die Abdeckung der elektrischen Bedarfe höher. Die elektrischen betriebsgebundenen Bedarfe bewegen sich in einem Bereich von rund 40 - 45 W_{el}/(kW_{th}) und sind somit um rund 50 % höher als bei den anderen thermischen Trocknungssystemen. Des Weiteren ist die Effizienz des günstigen und wartungsarmen Schubwendetrockners im Vergleich zu den anderen Systemen geringer, sodass bei gleichem Energie- und Zeitaufwand weniger Gärrest getrocknet werden kann.

Pressung / Kompaktierung

Je nach Zusammensetzung und Konsistenz können die bereits teilaufbereiteten Gärreste durch Pressumformung kompaktiert werden. Durch die Umformung wird die Dichte erhöht, sodass sich die Gärreste kostengünstiger transportieren, lagern und einfacher weiter verarbeiten lassen. Die beiden gängigsten Verfahren stellen die Pelletierung und die Brikettierung dar.

Pelletierung

Eine Methode die Nutzbarkeit des Feststoffs zu erhöhen bietet die Pelletierung. Die getrockneten Gärreste werden dabei zu sogenannten Pellets gepresst die – je nach Verwendungszweck – in unterschiedlichen genormten Größen weitere Verwendung finden können. Pellets aus Feststoffen der Gärresteaufbereitung werden dabei fast ausschließlich als Brennstoff genutzt.

Technisch gesehen handelt es sich bei der Pelletierung um ein Pressverfahren. Zu beachten ist, dass der Flüssigkeitsanteil im Feststoff zwischen 10 % und 15 % liegen sollte um ein Zerfallen der Pellets nach dem pressen zu verhindern. Die vorgelagerte Trocknung darf dem Gärrest demnach nicht zu viel Feuchtigkeit entziehen. Vereinfacht beschrieben, wird das zu verdichtende Material von oben in die Anlage gegeben und dort zunächst mit einem hohen Druck von bis zu 180 bar komprimiert. Durch seitlich um die Presszone angebrachte gelochte Ringmatrizen – wie in Abbildung 5-32 aufgeführt – werden die Pellets durch Pressrollen aus der Anlage gedrückt und anschließend von einem rotierenden Messer auf die gewünschte Länge gekürzt.



Abbildung 5-32: Pellets aus Ringmatrize[177]

Durch den hohen Druck erhöht sich die Temperatur der Pellets auf bis zu 100°C. Stoffe wie Lignin die in pflanzlichen Zellen von beispielsweise Mais, Weizen, Zuckerrohr und somit auch in Gräsern vorkommen bilden auf Grund der hohen Temperatur auf der Außenseite der Pellets eine Art Kruste. Diese Kruste sorgt zum einen für das typische Aussehen und zudem für eine erhöhte Festigkeit der Pellets. Am Ende des

Prozesses müssen die Pellets noch abkühlen bevor sie gelagert oder abtransportiert werden können.

Vorteil der Pelletierung ist vor allem die Erhöhung der Schüttdichte. Das bedeutet, dass lockere Fasern mit einem anfänglich großen Volumen zu kompakter Form mit deutlich verringertem Volumen gepresst werden. Nach kann die Schüttdichte somit von etwa 60 kg/m^3 auf bis 600 kg/m^3 gesteigert werden und bietet deshalb weitere Vorteile. Zum einen lässt sich das komprimierte Material nun deutlich besser transportieren und zum anderen wird die Staubentwicklung vermindert. Eine weitere maschinelle Verwendung wird vereinfacht da die Pellets eine genormte Größe besitzen und so relativ einfach von Fördersystemen bewegt und z. B. in Heizanlagen verbrannt werden können. Um einen kontinuierlichen und sicheren Ablauf zu gewährleisten sollte darauf geachtet werden das keine groben Fremdstoffe wie Steine, Schrauben oder ähnliches im Pressgut enthalten sind. Durch Abfälle eingetragene Folien- oder Plastikrückstände können zu Beschädigungen oder Störungen am Pelletierer führen.

Der Heizwert von Gärrestpellets liegt je nach Zusammensetzung bei etwa 4–4,5 kWh/kg. Nach [179] [180] [181] fallen Investitionskosten in Höhe von 60 - 300 EUR/(kg/h) bei Durchsatzleistungen zwischen 130 - 350 kg/h an. Für den Betrieb von Pelletierern wird im Mittel eine spezifische elektrische Leistung ohne Berücksichtigung von zuführenden Fördersystemen von 55 W/(kg/h) benötigt.

Brikettierung

Die Brikettierung eignet vor allem bei staubintensiven Prozessen. Durch dieses Verfahren können daher vor allem Stäube und feine Späne weitere Verwendung z. B. als Brennstoff finden. Die Reduktion der Staubanteile sorgt zudem einen für eine erhöhte Sicherheit, da eine mögliche Explosionsgefahr minimiert wird. Der Einsatz von Brikettiersystemen in anderen Bereichen z. B. zur Gärrestaufbereitung ist jedoch möglich. Das sogenannte Strangpressverfahren ist in Abbildung 5-33 aufgezeigt und stellt das am häufigsten verwendete Brikettierungsverfahren dar.

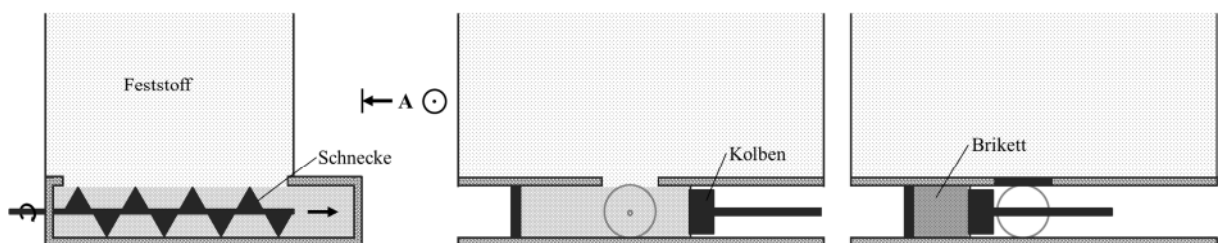


Abbildung 5-33: Schematische Darstellung der Brikettierung im Strangpressverfahren

Beim Strangpressverfahren wird das zu brikettierende Material zunächst durch eine Schnecke in die Pressform befördert und dabei bereits vorverdichtet. Nach [182] wird durch einen Kolben das noch vergleichsweise lose Material bei rund 1.200 bar zu

einem festen – je nach Matrize runden oder eckigen – Brikett gepresst. Auf Grund der bei der Umformung ebenfalls entstehenden hohen Temperaturen muss die Anlage kontinuierlich gekühlt werden. Die fertigen Briketts sollten wiederum vor der weiteren Verwendung, Transport oder Lagerung ebenfalls abgekühlt werden. Trotz eines relativ hohen Energiebedarfs der Strangpressen bietet die Brikettierung einige Vorteile und findet daher auch in vielen Bereichen ihre Anwendung in der Praxis. Der Energiekosten könnten durch den Vertrieb oder weiteren Nutzen der produzierten Briketts substituiert werden. Je nach Eingangsmaterial kann eine Volumenreduktion durch die Pressung von bis zu 90 % erreicht werden. Dadurch können Transport und Lagerkosten reduziert werden. Im Gegensatz zur Pelletierung sollte vor dem Betrieb mit Kleinstteilen aus der Gärresteaufbereitung darauf geachtet werden, dass der Flüssigkeitsanteil gering genug ist. Ein zu hoher Flüssigkeitsanteil würde beim Pressen zum Austreten von Wasser führen, dass den Prozess negativ beeinflusst würde.

Die Investitionskosten einer Brikettierungsanlage liegen nach [183] [184] [185] in einem Bereich von 175 - 750 EUR/(kg/h) bei korrelierenden Durchsatzleistungen zwischen 20 kg/h und 200 kg/h. Bedingt durch die hohen Betriebsdrücke werden zwischen 550 W/(kg/h) und 750 W/(kg/h) an elektrische Leistung für dieses Aufbereitungsverfahren benötigt. Brikettiersysteme sind jedoch relativ wartungsarm, sodass die betriebsgebundenen Kosten nicht weiter belastet werden.

5.3.5.5 Thermochemische Konversion

Die thermochemische Konversion beschreibt die Umsetzung von Feststoffen in andere energetische oder physikalische Formen und kann in drei Obergruppen (Pyrolyse, Vergasung, Verbrennung) unterteilt werden. Einen der zentralen chemischen Prozesse stellt die Pyrolyse dar, die feste, flüssige und gasförmige Produkte liefert. Dieser Umwandlungsprozess ist auch ein Verfahrensbestandteil bei der Vergasung und Verbrennung von Feststoffen.

Bei der thermochemischen Umwandlung (Pyrolyse, Vergasung, Verbrennung) von Biomasse entstehen unterschiedliche Produkte, die nach [186] in drei Entstehungs- bzw. Ursprungskategorien unterteilt werden können. Bei der vollständigen Oxidation (Verbrennung) der enthaltenen Hauptbrennstoffanteile (C, H, O) werden Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserdampf (H_2O) emittiert. Durch ein unvollständige Oxidation (Vergasung) – zum Beispiel durch unterstöchiometrischen Betrieb – der enthaltenen Hauptbrennstoffe (C, H, O) werden im Wesentlichen neben Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) auch Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlewasserstoffe (C_nH_m , Tere), Ruß, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und unverbrannte Kohlenstoffpartikel (brennbare Staubemissionen) freigesetzt. Bei Sauerstoffabschluss (Pyrolyse) werden im Wesentlichen Kohlenwasserstoffe je nach Fahrweise in unterschiedlichen Zusammensetzungen erzeugt. Neben den verbrennungsspezifi-

schen Produkten werden durch Spurenelemente und Verunreinigungen in der Biomasse gasgetragene nicht-brennbare Staub- und Aschepartikel sowie Schwermetalle (z. B. Cu, Pb, Zn, Cd), Stickstoff- (d. h. NO, NO₂, N₂O), Schwefel-, Chlor-, und Kaliumverbindungen (d. h. SO₂, HCl, KCl sowie Dioxine und Furane) erzeugt. Diese nicht unmittelbar mit der Oxidation der Biomasse entstehenden Produkte fallen in unterschiedlichen Mengen, abhängig von der Einsatzstoffzusammensetzung und des genutzten thermochemischen Konversionsverfahrens an.

Pyrolyse

Der Begriff Pyrolyse stammt aus dem griechischen und setzt sich aus *pyr* = Feuer und *lysis* = Auflösung zusammen. Nach [187] und [188] wird bei der pyrolytischen Zersetzung organisches Material unter Luftabschluss $\lambda=0$ erhitzt. Bindungsbrüche werden durch den Wärmeeintrag initiiert, sodass kleine, einfacher gebaute Moleküle aus den komplexen Verbindungen entstehen. Die C-C- und C-H-Bindungen der Ausgangsbindungen bleiben überwiegend erhalten, da es sich im Gegensatz zur Vergasung oder Verbrennung um einen Verfahrensprozess unter Sauerstoffausschluss handelt. Die strukturelle Zusammensetzung kann sich jedoch durch die Pyrolyse verändern.

Da sämtliche Vorgänge stark von der Reaktionstemperatur abhängig sind, ist eine Temperaturkontrolle zur Maximierung der Ausgangsproduktausbeute notwendig. Bei der Pyrolyse entstehen anteilig drei Pyrolyseprodukte (Pyrolysekohle, -öl, -gas), deren massenspezifische Verteilung neben der Temperatur auch von der Verweilzeit im Reaktor beeinflusst wird.

Pyrolyse – festes Produkt

Das pyrolytischen Verfahren zur Herstellung von Holzkohle wird bereits seit Jahrhunderten in Köhlereiprozessen angewendet. Dieses Verfahren kann prinzipiell auch zur Gärresteaufbereitung eingesetzt werden. Die Verkohlung der organischen Biomasse findet primär bei einer vergleichsweise relativ niedrigen Temperatur statt. Bei der Verkohlung verweilt die organische Biomasse über mehrere Stunden – im Vergleich zu den anderen Verfahrensvarianten sehr lang – im Prozess. Das Resultat der Verkohlung ist ein hoher Massenanteil an festen Pyrolyserückständen mit einer hohen Kohlenstoffkonzentration. Neben der eigentlichen Pyrolyse-Kohle werden auch vergleichsweise geringe Mengen an Pyrolyse-Öl und -Gas freigesetzt, die für die allotherme Wärmebereitstellung eingesetzt werden können.

Pyrolyse-Öl – flüssiges Produkt

Durch die Variation von Prozessvariablen kann der Masseanteil am flüssigen Pyrolyseprodukt maximiert werden. Die pyrolytische Umwandlung der organischen Bestandteile erfolgt hierbei sehr schnell, also mit einer sehr kurzen Aufenthaltszeit von nur wenigen Sekunden. Bedingt durch die geringe Aufenthaltszeit ist eine hohe

Wärmeübertragungsrate erforderlich, sodass dieser verfahrenstechnische Prozess kleine Partikelgrößen (2 - 3 mm) und mittlere bis hohe Temperaturen voraussetzt. Es entstehen organische Dämpfe, die zu Pyrolyse-Öl auskondensiert werden können. Die Vorgänge des Abkühlens und Austragens des Pyrolyseprodukts aus dem Reaktor müssen ebenfalls sehr schnell erfolgen, damit keine ungewollten Sekundärreaktion zu einer Minderung der massenanteiligen Pyrolyse-Ölausbeute und -qualität führen. Aufgrund der kurzen Verweildauer im Prozess wird dieses Verfahren auch als Flash-Pyrolyse bezeichnet. [189]

Pyrolyse-Gas – gasförmiges Produkt

Analog zu den anderen pyrolytischen Produkten sind spezifische Reaktionsparameter erforderlich um den Massenanteil an Pyrolyse-Gas zu maximieren. Der Eintritt der bei der Flash-Pyrolyse verhinderten Sekundärreaktionen dient als Grundlage für die erhöhte Gasausbeute. Die Umsetzung erfolgt bei sehr hohen Temperaturen. Die Verweilzeit des organischen Materials im Reaktor ist deutlich länger als die Verweilzeit bei der Flash-Pyrolyse, jedoch wesentlich kürzer als Verweilzeit bei der pyrolytischen Verkohlung. Die Gasbeschaffenheit des brennbaren Pyrolysegases zeichnet sich nach [190] durch einen hohen Anteil an gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen aus.

Vergasung

Die Vergasung von Biomasse verfolgt das Ziel möglichst viel der in der Biomasse gebundenen Energie in die Gasphase zu überführen. Im Gegensatz zur reinen Pyrolyse sollen bei der Vergasung auch die verbleibenden fest- und flüssig-gebundenen Kohlenstoffe in den gasförmigen Zustand überführt werden. Die Vergasung wird bei unterstöchiometrischen Verhältnissen $0 < \lambda < 1$ durchgeführt.

Es gibt zahlreiche unterschiedliche Bau- und Betriebsarten von thermochemischen Vergasern, auf die im späteren Teil dieses Kapitels näher eingegangen wird. Die allgemeine Funktionsweise beruht jedoch in dem meisten Fällen auf einer vierstufigen Prozesskette (Trocknung, Pyrolyse, Oxidation und Reduktion), die entweder räumlich getrennt oder miteinander vermischt sein kann. Abbildung 5-34 stellt die unterschiedlichen thermischen Prozessbereiche in einer räumlich getrennten Variante (Gleichstrom-Festbettvergaser) dar.

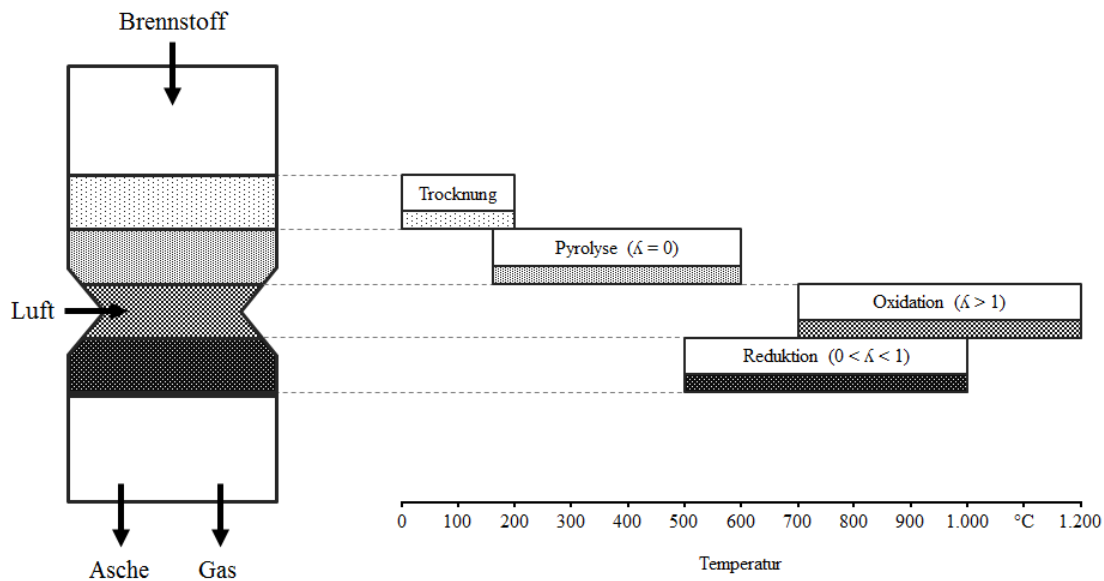


Abbildung 5-34: Aufbau eines Festbettvergasers mit beteiligten Prozessebenen

Mit dem rechten Teil der Abbildung wird der Verlauf der chemischen Umsetzungsprozesskette hinsichtlich der spezifischen Oxidationsgrade sowie der jeweils notwendigen Temperaturbereiche aufgezeigt.

Trocknung

Im ersten Schritt des Vergasungsprozesses, der Trocknung, wird der zugeführten Biomasse die noch vorhandene Restfeuchte entzogen, indem das im Brennstoff gebundene Wasser ausgetrieben wird. Die Zuführung der benötigten thermischen Verdampfungsenergie – Temperaturbereich bis 200 °C – erfolgt von außen (z.B. Wärmeeintrag aus Pyrolysezone), sodass in diesem Verfahrensschritt keine organischen Bestandteile der Biomasse umgesetzt werden.

Pyrolyse

Der verfahrenstechnische Schritt der Pyrolyse wie oben beschrieben arbeitet ohne die Zuführung von einem Oxidator ($\lambda=0$). Die spezifischen Anteile der pyrolytischen Produkte werden im Wesentlichen von der Temperatur und der Verweildauer in der Pyrolysezone beeinflusst. Beim Gleichstrom-Festbettvergaser können die unterschiedlichen Reaktionszonen vereinfacht als räumlich getrennt dargestellt werden. Da eine gravimetrische Brennstoffbewegung innerhalb des Reaktors vorliegt, handelt es im Wesentlichen um instationäre Reaktionsbedingungen. Sowohl die Temperaturen (180 °C bis 600 °C), als auch die Verweilzeit variieren zeitlich sehr stark. In der bei der Vergasung nachgelagerte Oxidations- und Reduktionsphase werden die verbleibenden festen und flüssigen Pyrolyseprodukte in den gasförmigen Zustand überführt.

Oxidation

Der Prozessschritt der partiellen Oxidation ist lediglich bei der autothermen Vergasung vorzufinden, da hier die benötigte Wärme durch eine Teilverbrennung der Biomasse bereitgestellt wird. Im Gegensatz zum autothermen Verfahren gibt es noch die allotherme Vergasung, bei der die thermische Energie für die Einstellung des thermochemischen Gleichgewichts in der Reduktionszone durch eine externe Wärmeübertragung zugeführt wird. Sofern es sich um einen autothermen Prozess handelt, werden in der Oxidationszone ein Teil des feste Kohlenstoffs $C + O_2 \rightarrow CO_2$ und des gegebenenfalls vorhandene Wasserstoffs $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ mit Sauerstoff oxidiert. Bei dieser Umwandlung handelt es sich um eine partielle Verbrennung bei einer Luftzahl $\lambda > 1,0$. Dieser Verfahrensschritt stellt eine exotherme, also energiefreisetzende Reaktion dar und korreliert mit Prozesszonentemperaturen in einem Bereich von rund 700 °C bis 1.200 °C.

Reduktion

In der auf die Oxidationszone folgenden Reduktionszone erfolgt die chemische Umwandlung zu einem Synthesegas. Bei der im chemischen Normalzustand endothermen Reduktion von $CO_2 + C \leftrightarrow 2 CO$ sowie $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ und die auf den Normalzustand bezogenen exothermen Reduktion von $C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$ fließen die Eigenschaften des Temperaturniveaus dieser Prozessebene, die in einem Bereich von 500 °C bis 1.000 °C liegt, ein.

In Abbildung 5-35 sind die chemischen Gleichgewichtsverläufe der unterschiedlichen Teilumsetzungen in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur aufgetragen. Mit Bezug auf die GIBBS-HELMHOLTZSCHE Gleichung wird deutlich, dass sich bei höheren Temperaturen die spezifischen Reaktions-Enthalpieverhältnisse ändern. Die in niedrigen Temperaturbereichen exo- bzw. endothermen Reaktionen verschieben sich mit steigender Temperatur in Richtung von exer- bzw. endergonische Reaktionen. Dies bedeutet, dass die jeweiligen Reaktionen mehr und mehr freiwillig, also ohne die Notwendigkeit von äußeren Auslösern ablaufen.

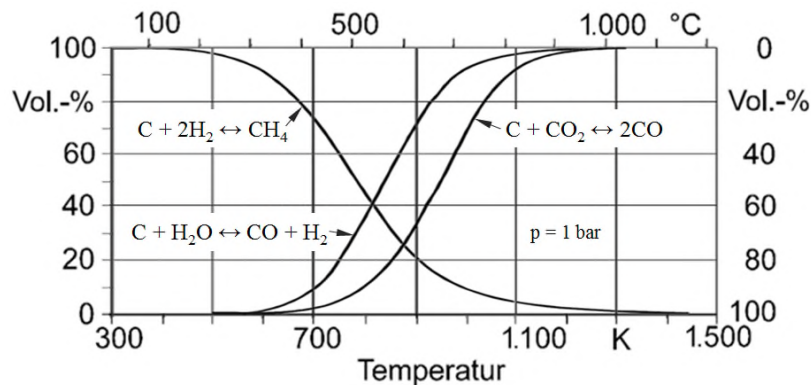


Abbildung 5-35: Chemische Gleichgewichte über Reaktionstemperatur [186]

Im Einzelnen gibt das Boudouard-Gleichgewicht Aufschluss über die volumetrische Zusammensetzung von Kohlenstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid und zeigt, dass der Anteil an brennbaren, gasförmigen Kohlenstoffmonoxid bei steigender Temperatur im Synthesegas steigt. Die im Normalfall ebenfalls endotherme heterogene Wassergas-Reaktion beschreibt die Aufteilung von Kohlenstoff, Wasser, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass sich der volumetrische Anteil des Wasserstoffs und des Kohlenstoffmonoxids mit steigender Prozesstemperatur erhöht. Als eigentlich exotherme Reaktion zeigt das Methan-Gleichgewicht die Verteilung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan auf. Der temperaturabhängige Gleichgewichtsverlauf zeigt im Gegensatz zu den vorherigen Verläufen, dass die anteilige Methanausbeute bei steigender Temperatur abnimmt.

Bau- und Betriebsarten

Es gibt im Wesentlichen drei unterschiedliche Reaktortypen. Die für den Einsatz von Gärresten präferierten Typen sind Festbettvergaser, der sowohl als Gleich-, Gegen- oder Querstromvariante ausgeführt werden können oder Wirbelschichtvergaser. Der Einsatz von Flugstromvergasern scheidet aufgrund von sehr hohen notwendigen Durchsätzen für die Gärrestvergasung aus. Der Wärmeeintrag in die Systeme kann sowohl allotherm als auch autotherm erfolgen. In der Praxis werden häufig autotherme Anlagen mit einer zielgerichteten Teiloxidation im Prozess eingesetzt. Vergaser können weiterhin durch die eingesetzten Vergasungsmittel (Luft, Sauerstoff, Dampf) sowie die Druckverhältnisse im Reaktorraum (Atmosphärisch, Überdruck) unterschieden werden. Die chemischen Gleichgewichte bei der Reduktion sind stark vom Reaktordruck abhängig. Bei hohem Reaktordruck steigt die Gasausbeute, jedoch müssen dann auch höhere Anforderungen an die Sicherheit (Druckbeständigkeit) der Anlage erfüllt werden. Mögliche Synthesegaszusammensetzungen beim Einsatz von Biomasse sind in Tabelle 5-12 aufgeführt.

Tabelle 5-12: Rohgaszusammensetzungen bei der Biomassevergasung [192]

Bauart	Gleichstrom	Gegenstrom	Wirbelschicht	
Vergasungsmittel	Luft			Dampf
H ₂ Vol.-%	15–20	10–14	15–22	30–45
CO Vol.-%	10–22	15–20	13–15	20–30
CO ₂ Vol.-%	11–13	8–10	13–15	15–25
CH ₄ Vol.-%	1–5	2–3	13–15	8–12
C ₂ + Vol.-%	0,5–2	-	-	-
N ₂ Vol.-%	Rest	Rest	Rest	Rest
Staub g/m ³ _N	0,1–1	0,1–0,5	8–60	10–20
Teer g/m ³ _N	0,5–2	10–50	1–10	0,5–1,5
Heizwert MJ/m ³	4–5,5	3,5–5	3,5–6	14–18

Der große Vorteil der Vergasung besteht in Möglichkeit der Speicherung der gasförmig gebundenen Energie und in der Bereitstellung von elektrischer Energie durch die Nutzung des niederkalorischen Synthesegases in einem weiteren Verfahrensschritt. Das Synthesegas könnte auch nachträglich mit unterschiedlichsten Verfahren weiter veredelt werden. An dieser Stelle sei auf die Methansynthese zur Umwandlung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff in Methan und Wasser [194] oder die Fischer-Tropsch-Synthese zur schwefel- und aromatenfreien Kraftstoffherstellung [195] verwiesen.

In [153] wurden Gärreste thermogravimetrisch analysiert. Hierbei wurden luftgetrocknet gemahlene Gärreste in einer Inertgasatmosphäre (100 % Argon) und bei Erreichen der Versuchstemperatur in einer Atmosphäre aus 80 Vol.-% und 20 Vol.-% Kohlenstoffdioxid auf eine Vergasungstemperatur von 940 °C erhitzt. Die graphische Darstellung der Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse in Abbildung 5-36 zeigt sowohl die Rampentemperatur als auch die spezifische Massenänderung in Abhängigkeit des Versuchszeitraumes auf.

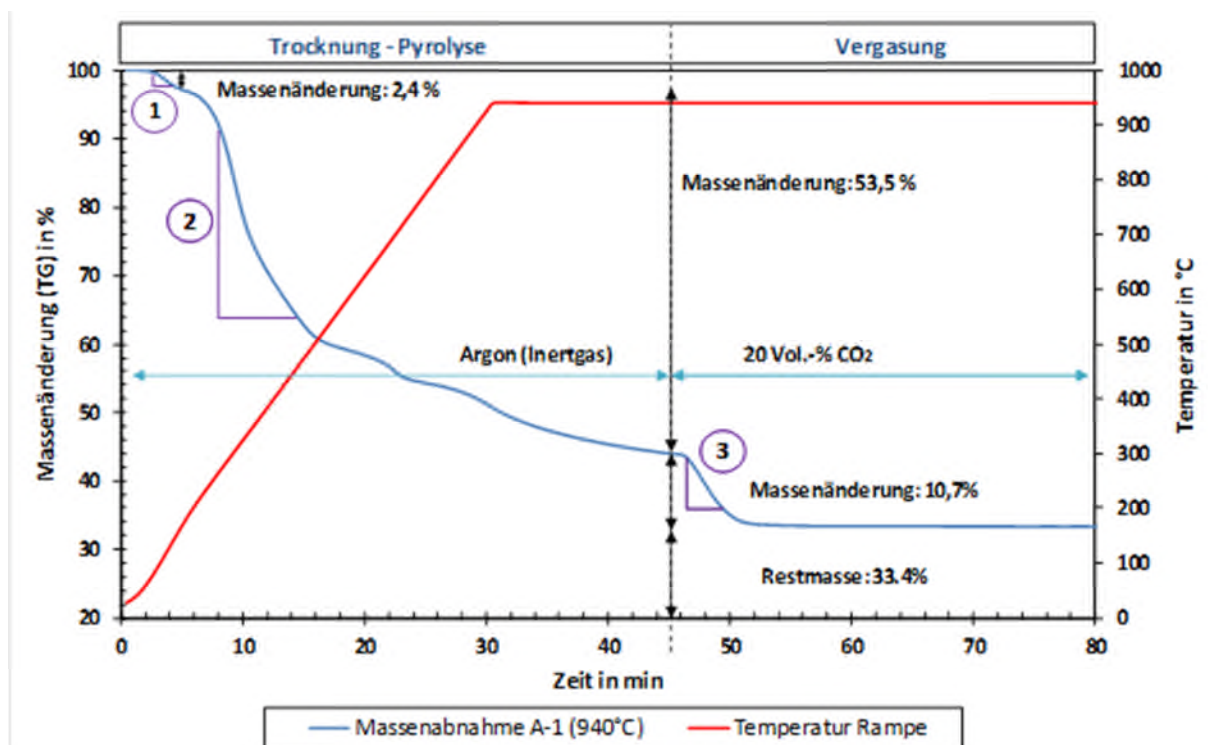


Abbildung 5-36: Beispielhafter Verlauf einer thermogravimetrischen Analyse von Abfallgärresten [153]

Die erste deutliche Massenänderung (1) resultiert aus dem Entzug der hygroskopischen Feuchte des luftgetrockneten Gärrests. Hierbei nimmt die Masse in diesem Fall um rund 2,4 % ab. Durch die pyrolytische Zersetzung der flüchtigen organischen Bestandteile sinkt die Masse im Funktionsverlauf (2) um 53,5 % innerhalb von rund sieben Minuten. Durch die Einleitung von 20 Vol.-% Kohlenstoffdioxid beginnt der eigentliche Vergasungsprozess. Vor allem das bereits erläuterte Boudouard-Gleichgewicht sorgt hierbei für eine Umsetzung der festen Kohlenstoffbestandteile und bedingt eine Massenänderung (3) von 10,7 %. Die Probenmasse sinkt durch weitere Vergasung bis hin zur Restmasse von 33,4 %, die dem Aschegehalt³ der Probe entspricht.

Sowohl Vergasungs- als auch Pyrolyseanlagen sind am Markt nur vereinzelt verfügbar und befinden sich im Konzeptionsstand der Forschung und Entwicklung. Systeme zur Vergasung und gekoppelten Verwertung für den Einsatz von Holzhackschnitzeln liegen nach [196] [197] im elektrischen Leistungsbereich von 30 - 250 kW bei spezifischen Investitionskosten von 4.000 - 5.500 EUR/kW_{el}. Da keine serienfertigen Anlagen für den Einsatz von Gärresten am Markt verfügbar sind, können lediglich

³Definition nach [26]: „Aschgehalt ist die Menge an Verbrennungsrückstand, die beim Glühen des Brennstoffes unter festgesetzten Bedingungen entsteht, zumeist angegeben in Gewichts-Prozent. [Zum Beispiel bleiben] bei vollständiger Verbrennung von Holz [...] je 100 kg Brennstoff zwischen 0,2 und 0,6 kg Asche zurück.“

anvisierte Markteinführungspreise nach [198] [199] zur Preisbildung genutzt werden. Diese gekoppelten Systeme mit unterschiedlichen Stromkennzahlen liegen im elektrischen Leistungsbereich von 36 - 250 kW bei rund 4.500 - 8.500 EUR/kW_{el}.

Verbrennung

Die Funktionsweise der Verbrennung von Feststoffen verläuft in unterschiedlichen chemischen Umwandlungsschritten, die sehr ähnlich zum Vergasungsprozess sind. Die einzelnen Prozessschritte können wiederum nicht genau getrennt werden, da es sich um fließende Übergänge handelt. Nach der Trocknung und Erwärmung des Feststoffs erfolgt die pyrolytische Zersetzung. Die freigesetzten brennbaren Gase werden jedoch im Gegensatz zur Vergasung nicht nur teilweise sondern möglichst vollständig oxidiert, da keine nachgelagerte Reduktion angestrebt wird. Die Oxidation erfolgt somit bei einer Luftzahl von $\lambda \geq 1$.

Es gibt unterschiedliche Bauarten von Feststoffverbrennungen, die im Wesentlichen in drei unterschiedliche Funktionsweisen unterteilt werden können. In Abbildung 5-37 sind die schematischen Funktionsweisen aufgeführt.

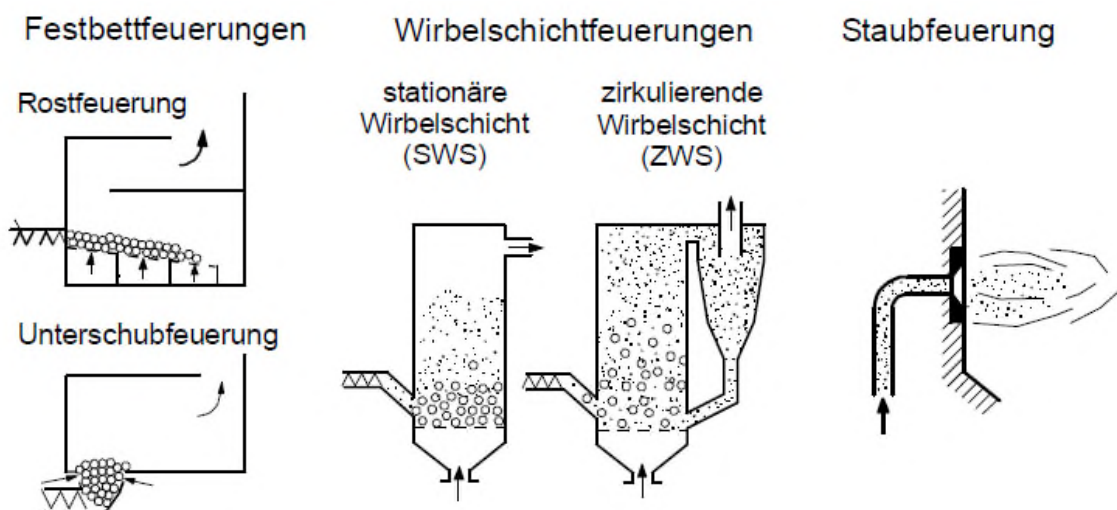


Abbildung 5-37: Einteilung der automatisch beschickten Feuerungssysteme [186]

Die Verbrennung von Feststoffen ist im Leistungsbereich von wenigen Kilo- bis mehreren Megawatt am Markt verfügbar. Der Einsatz von Gärresten – möglicherweise noch belastet durch Einsatz von Abfällen in der Biogasanlage – nimmt derzeit noch eine untergeordnete Marktposition ein, da die sogenannten Biomasse Heizkessel häufig für den Einsatz von Holzpellets konzipiert sind.

Eine Bandbreite hinsichtlich des Trockensubstanzgehalts von Brennstoffen kann nach [186] gegeben werden. Bei Festbettfeuerung sollte der TS-Gehalt bei 40 - 95 % und bei Wirbelschichtfeuerung in einem Bereich von 40 - 95 % liegen. Die TS-Gehalt-Bandbreiten resultieren aus unterschiedlichen Ansätzen von konstruktiven Umsetzungen der Feuerungsarten. Bei der Staubfeuerung wird ein Trockensub-

stanzgehalt von mehr als 80 % benötigt. Die Auswertung von Abgas- und Staubmessungen bei der Verbrennung von Gärresten in einer Festbettfeuerung⁴ zeigt Abgaskonzentrationen von Kohlenmonoxid in einem Bereich von rund 50 - 500 mg CO/m³ und Stickoxid in einem Bereich von rund 100 - 600 mg NO_x/m³ jeweils bezogen auf 11% Sauerstoff im Abgas auf. Die Staubbelastung im Abgas ist in einer Bandbreite von rund 10 - 140 mg/m³ gemessen worden. Die Gärrestverbrennung ist überstöchiometrisch bei einer mittleren Luftzahl von $\lambda = 2$ erfolgt.

Bei der Verbrennung von Gärresten – oder auch von Biomasse im Allgemeinen – können verfahrenstechnische Probleme entstehen, sobald der Aschegehalt im Eingangsmaterial zu hoch ist. Bei Aschegehalten von mehr als 20 % werden dem Verbrennungsraum große Mengen nicht-brennbares Material zugeführt, die aus Prozess wieder abgeführt werden müssen und somit den Verbrennungsprozess beeinflussen. Nach [200] erfordern hohe Aschegehalte mit niedrigen Ascheerweichungstemperaturen eine angepasste Verbrennungstechnologie um Ascheanbackungen zu vermeiden. Mit Verweis auf vier Untersuchungen nach [153] liegen Aschegehalte von Abfallgärresten im Bereich von 31 - 36,9 Mass.-% und haben somit einen erheblichen höheren Aschegehalt als beispielsweise Holz mit 0,2 - 0,5 Mass.-%. Ein weiteres potenzielles Problem stellt die Restfeuchte im Brennstoff mit dem damit verbundenen Eintrag von gebundenem Stickstoff in Form von Ammoniak und Kalium dar. Hohe Stickstoff- und Kaliumgehalte können bei der Verbrennung zu verstärkter Korrosion führen[201]. Nach [186] gehen bei der energetischen Verwertung Stickstoff, Schwefel und Halogenverbindungen nahezu komplett in die Gasphase über und bilden bei der Verbrennung unerwünschte Produkte (unter anderem NO_x und SO_x). Die restlichen Nährstoffe verbleiben nach der Verbrennung in der Asche, sodass die landwirtschaftliche Verwertung der Feuerraumasche in konzentriert Form unbedenklich erscheint⁵. Die Verwertbarkeit von abfallstofflich belasteten Gärresten wird nach [153] aufgrund von hohen Schwermetallgehalten als kritisch angesehen. Weitere Untersuchungen zur Steigerung von auswertbaren Fallzahlen sind für belastbare Aussagen erforderlich, sodass keine allgemeine Aussage über die rechtliche Verwertbarkeit und umwelttechnische Verträglichkeit von Aschen aus der Gärrest-Verbrennung möglich ist.

Auf Grundlage von [152] können spezifische Kosten für Holz- und nach [203] für Gärrestpelletheizsysteme ermittelt werden. Konventionelle Pelletsysteme sind für den

⁴ Messergebnisse einer Biomasse-Heizanlage inklusive Elektrofilter beim Einsatz von Gärresten. Die resultierenden Abgaskonzentrationen und -bestandteile sind von der zugeführten Gärrestzusammensetzung abhängig. Die aufgeführten Ergebnisbereiche dienen als grober Richtwert. Sie können bei anderen Gärresten und/oder Verbrennungsverfahren erheblich variieren. [17]

⁵ Die Aussage beruht auf Verbrennungsuntersuchungen von zwei Gärrest-Pellets Proben [15].

Einsatz Holzpellets konzipiert und liegen hinsichtlich der Investitionskosten bei rund 100 - 500 EUR/kW_{th} für Systeme von 6 - 1000 kW Wärmeleistung. Die große Preisspanne resultiert aus der Kostendegression bei größeren Anlagen. Die spezifischen Kosten für Gärrestverbrennungssysteme liegen rund 50 - 70 % über den Investitionskosten von konventionellen Pelletkesseln. Die verfügbaren liegen im thermischen Leistungsbereich von rund 50 - 800 kW. Die notwendigen Kosten für die Anlagenperipherie und Installation sind nicht in der aufgezeigten Preisspanne enthalten, da diese stark von den örtlichen Gegebenheiten abhängig sind. Neben den eigentlichen Anlagen- und Anschlusskosten müssen Ausgaben für eine Genehmigungsplanung vorgehalten werden. Gärreste-Pellets sind gemäß dem Anhang der 4. BImSchV kein Regelbrennstoff. Bei Feuerungswärmeleistungen kleiner 100 kW ist eine Genehmigung nach BImSchG nicht erforderlich. Es müssen jedoch die Grenzwerte der 1. BImSchV, sowie die verschärften Grenzwerte der TA-Luft für Anlagen mit einer Feuerungswärmeleistung bis 1 MW, eingehalten werden [204]. Bei Gärresten aus Biogasanlagen die tierische Nebenprodukte (Gülle) einsetzen gilt die 17. BImSchV mit deutlich schärferen Grenzwerten (Staub 10 mg/m³, CO 50 mg/m³, NO_x 200 mg/m³) [205]. Die Einhaltung der Grenzwerte kann durch den Einsatz von Sekundärmaßnahmen (Gewebe- oder Elektrofilter) nach [203] jedoch sichergestellt werden.

5.3.6 Gesamtdarstellung der Verfahren und Kosten

Die wesentlichen Erkenntnisse zur verfahrenstechnischen Aufbereitung von Gärresten sind in Tabelle 5-13 dargestellt. Neben einer Kurzbeschreibung des Funktions- und Einsatzbereiches werden Richtwerte für den Input und Output in den Prozess der unterschiedlichen Verfahren aufgezeigt. Die aufgeführten Investitions- und betriebsgebundenen Kosten sind als spezifische Kosten dargestellt und sind auf die übliche Leistungsangabe des jeweiligen Systems bezogen. Die spezifischen Investitionskosten (spez. IK) stellen den Mittelwert der ausgewerteten Rückmeldungen dar und können somit lediglich als Richt- bzw. Daumenwert herangezogen werden. Der Einfluss der Kostendegressionen beim Einsatz von größeren Anlagen sowie die spezifischen Leistungsumfänge – diese variieren sehr stark, sodass ein fundierter Vergleich nicht möglich ist – können in der Gesamtdarstellung nicht dargestellt werden. Die spezifischen betriebsgebundenen Kosten (spez. BK) geben den Strombedarf für das jeweilige Aufbereitungsverfahren als Mittelwert an. Die letzte Spalte zeigt kritische Stoffe – auch vor dem Hintergrund, dass biogene Abfälle im Biogasanlagenprozess eingesetzt werden – auf, die die unterschiedlichen Verfahren beeinträchtigen können und daher bestmöglich vermieden werden sollten. Sämtliche Angaben beruhen auf den Ergebnissen von Herstellerumfragen und Literaturquellen und stellen gemittelte Stichprobenergebnisse dar. Daher sind Anlagenspezifikationen und -kosten bei Planungen zu prüfen.

Tabelle 5-13: Zusammenstellung der Verfahren zu Gärrestbehandlung

Verfahrenstechnik	Funktions- und Einsatzbereich	Input	Output	spez. Investitionskosten	spez. Betriebskosten
Trennverfahren					
<ul style="list-style-type: none"> ▪ mechanische Trennverfahren ▫ <i>Pressschnecke/separator</i> ▫ <i>Siebbandpresse</i> ▫ <i>Dekanter und Zentrifugen</i> 	Mechanische Separation der flüssigen und festen Phase des frischen Gärrests	<ul style="list-style-type: none"> ab 2% TS 2-5% TS 3-4% TS 	<ul style="list-style-type: none"> 20-35% TS 20-40% TS 25-35% TS 	<ul style="list-style-type: none"> 3.900 EUR/(m²/h) 4.000 EUR/(m³/h) 20.000 EUR/(m³/h) 	<ul style="list-style-type: none"> 3 kW_{el}/m³ 3,5 kW_{el}/m³ 6 kW_{el}/m³
Flüssigphase					
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Trommelfilter ▪ Membrantechnik ▫ <i>Mikro- / Ultrafiltration</i> ▫ <i>Umkehrosiose</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Vorfilter vor Membrantechnik (selten) Filterung der Flüssigphase auf Einleitniveau und Abscheidung enthaltener Nährstoffe als Düngekonzentrat 	<ul style="list-style-type: none"> - TS < 1,5% 	<ul style="list-style-type: none"> - Konzentrat mit 2% TS und Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> - 7.500 EUR/(m³/d) 	<ul style="list-style-type: none"> - 3,11 EUR/m³
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ver- / und Eindampfung ▪ Dampfstripping 	<ul style="list-style-type: none"> Düngekonzentrat durch Verdampfen des Wassers Abscheidung von Inhaltsstoffen (z. B. Ammoniak) 	<ul style="list-style-type: none"> - - 	<ul style="list-style-type: none"> - - 	<ul style="list-style-type: none"> 355.000 EUR - 	<ul style="list-style-type: none"> 7 EUR/m³ 11,21 EUR/m³
Feststoffphase					
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kompostierung ▪ Trocknung ▫ <i>Trommelrockner</i> ▫ <i>Bandrockner</i> ▫ <i>Schubwendetrockner</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Biologische Aufbereitung zur Ausbringung Steigerung des Trockensubstanzgehalts der separierten Feststoffphase durch thermische Trocknung. <i>(Betrieb auch ohne Separation durch Rückmischung des Trockenprodukts)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> < 60% -TS > 25% -TS 	<ul style="list-style-type: none"> ausbringfähiger Humus 80-90% -TS <i>(prinzipiell beliebig Einstellbar)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> 500.000 EUR - 300 EUR/kW_{th} 350 EUR/kW_{th} 250 EUR/kW_{th} 	<ul style="list-style-type: none"> 44,88 EUR/m³ - 30 W_{el}/(kW_{th}) 30 W_{el}/(kW_{th}) 40 W_{el}/(kW_{th})
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pressung / Kompaktierung ▫ Pelletierung ▫ Briktierung 	<ul style="list-style-type: none"> Änderung der Stoffeigenschaften durch Formgabe zur Optimierung für die weitere Verwendung 	<ul style="list-style-type: none"> > 85% -TS ungeformte Substanz 	<ul style="list-style-type: none"> geformtes Produkt mit standardisierter, homogener Qualität 	<ul style="list-style-type: none"> 190 EUR/(kW/h) 300 EUR/kW_{el} 	<ul style="list-style-type: none"> 55 W/(kg/h) 0,65kW/(kg/h)
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Thermische Konversion ▫ <i>Pyrolyse</i> ▫ <i>Vergasung</i> ▫ <i>Verbrennung</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Änderung von Zustand und Energieinhalt Vergasung <i>(mit anschließender KWK-Nutzung)</i> Gärrestverbrennung zur Wärmebereitstellung 	<ul style="list-style-type: none"> > 85% -TS 	<ul style="list-style-type: none"> Asche und ... Pyrolysekoks, -öl, -gas niederkalorisches Gas thermische Energie 	<ul style="list-style-type: none"> - 6.500 EUR/kW_{el} 4.700 EUR/kW_{el} 300 EUR/kW_{th} 	<ul style="list-style-type: none"> - n. V. n. V. n. V.

6 Systemanalyse und Bewertung des Gesamtsystems

6.1 Biogaserzeugung

6.1.1 Formulierung von Bewertungskriterien

Für die Bewertung der Eignung der Substrate bezüglich der verschiedenen Verfahren werden allgemein umfassende Anforderungen formuliert. Betrachtet werden als Grundlage zunächst folgende Aspekte:

- **Technische Anforderungen**
Aufbereitung des Substrats (Zerkleinerung)
Gewährleistung der Pumpfähigkeit (TS-Gehalt im Substrat)
- **Prozessbiologische Anforderungen**
Nährstoffgehalte des Substrats (potenziell limitierende/hemmende Wirkung)
Notwendige Verweilzeit (tendenzielle Abbaugeschwindigkeit)
Einfluss auf Milieubedingen (pH-Wert, Pufferwirkung)
- **Spezifische Anforderungen**
Lagerfähigkeit des Substrats (Verfügbarkeit)
Erfordernis einer Hygienisierung (Vorbehandlung)

Aus den genannten Aspekten lassen sich vier Punkte als Bewertungskriterien herausgreifen. Diese enthalten klare Unterscheidungsmerkmale, sodass die Evaluierung anhand einer Skala mit „++/+/-“ möglich ist.

++	geeignet	+	bedingt geeignet*	-	nicht geeignet / Maßnahmen erforderlich	•	keine Aussage
----	----------	---	-------------------	---	---	---	---------------

*bedingt geeignet, obwohl Bewertungskriterium nicht direkt zutrifft

Im Folgenden sind die Bewertungskriterien mit ihren Merkmalen formuliert.

6.1.1.1 Trockensubstanzgehalt

Bezugnehmend auf Kapitel 5.1.2 müssen für die Nass- und Trockenvergärung zur Gewährleistung des Verfahrensprinzips jeweils Bereiche an Trockensubstanzgehalt eingehalten werden. Die 1. Grenze wird bei 15 % gesetzt, da ab diesem Wert eine Pfropfenströmung ausgebildet werden kann. Ab 30 % (2. Grenze) wird das Substrat stapelbar und kommt für das Perkolationsverfahren in Frage [120].

6.1.1.2 Substratbeschaffenheit

Als Beschaffenheit ist in diesem Zusammenhang der Grad der Zerkleinerung und die Konsistenz des Substrats zu verstehen. Beide Aspekte bestimmen die Eignung der Verfahren für die jeweiligen Einsatzstoffe. Maßgabe für die Nassvergärung ist möglichst feinerzkleinertes Material. Zielführend im wirtschaftlichen Sinne ist allerdings nur ein geringer Aufwand bezüglich Energiebedarf und Anlagenkomplexität der Aufbereitungsstufe. Bei der Trockenvergärung kommt hinsichtlich der Anforderungen die Förderbarkeit im Pfropfenstrom oder die Stapelbarkeit des Substrats hinzu.

6.1.1.3 pH-Wert

Der anaerobe Abbau setzt ein etwa neutrales Milieu voraus, welches idealerweise über den gesamten Reaktorraum homogen ist. In der Nassvergärung ist dies durch die Volldurchmischung im Fermenter gegebenenfalls durch Zugabe von Pufferlösung realisierbar. Dagegen kann in der Trockenvergärung mangels ausreichenden Stofftransports bei stark abweichenden pH-Werten des Einsatzsubstrats (< 7 oder > 8) kein Ausgleich erfolgen [118]

6.1.1.4 Nährstoffe

Mikroorganismen im Biogasprozess benötigen stets Nährstoffe u.a. die Elemente Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Pflanzliche Nebenprodukte decken in der Regel den Nährstoffbedarf. Die Substrate Rohglycerin, Melasse, Schlachtblut (Hemmung durch Ammoniak) und Flotatfette sind jedoch nährstoffärmer. Eine Nachdosierung der fehlenden Substanzen über entsprechende Salze ist allerdings nur bei voller Durchmischung (siehe pH-Wert) möglich [112]

6.1.1.5 Vergleichsmatrix

In Gegenüberstellung der Substrate mit den drei Vergärungsverfahren ergibt sich die in Tabelle 6-1 befindliche Vergleichsmatrix.

Tabelle 6-1: Vergleichsmatrix Technologiescreening

Substrat	Nassvergärung				Trockenvergärung								
	Durchfluss-Speicherverfahren				Pfropfenstrom-fermenter				Perkolations-verfahren				
Bewertung	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
Rebentrester	+ ¹⁾	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Apfeltrester	+ ¹⁾	++	++	++	++	++	-	++	++	++	-	++	++
Treber	+ ¹⁾	++	++	++	++	++	-	++	+ ⁷⁾	+ ⁷⁾	-	++	++
Rapspresskuchen	+ ¹⁾	+ ²⁾	+ ³⁾	++	++	++	●	++	++	++	●	++	++
Rohglycerin	+ ¹⁾	++	++	+ ⁴⁾	++	+ ⁶⁾	-	-	++	++	-	-	-
Schlempe	++	++	+ ³⁾	++	-	-	●	++	-	-	●	++	++
Rübenschnitzel	+ ¹⁾	+ ²⁾	+ ³⁾	++	++	++	●	++	+ ⁷⁾	++	●	++	++
Rübenmelasse	+ ¹⁾	++	++	+ ⁴⁾	++	+ ⁶⁾	++	-	-	-	++	-	-
Schlachtblut	++	++	++	+ ⁴⁾	+ ⁵⁾	+ ^{2,6)}	++	-	-	-	++	-	-
Flotatfette	++	++	+ ³⁾	+ ⁴⁾	+ ⁵⁾	+ ^{2,6)}	●	-	-	-	●	-	-
Magen/Darm	++	+ ²⁾	+ ³⁾	++	+ ⁵⁾	+ ^{2,6)}	-	++	-	-	-	-	++
Panseninhalt	++	++	++	++	+ ⁵⁾	+ ^{2,6)}	-	++	-	-	-	-	++
Molke	++	++	++	++	-	-	-	++	-	-	-	-	++
Kartoffelschalen	+ ¹⁾	++	+ ³⁾	++	++	++	●	++	+ ⁷⁾	++	●	++	++
Kartoffelpülpe	+ ¹⁾	++	++	++	+ ⁵⁾	+ ⁶⁾	-	++	+ ⁷⁾	+ ⁷⁾	-	++	++

++	geeignet	+	bedingt geeignet	-	nicht geeignet / Maßnahmen erforderlich	●	keine Aussage
----	----------	---	------------------	---	---	---	---------------

Legende: I – Anforderung an Trockensubstanzgehalt im Verfahren

II – Kompatibilität der Beschaffenheit des Substrats mit dem Verfahren

III – pH-Wert des Substrats in Wechselwirkung mit dem Milieu

IV – Nährstoffeintrag bzw. -versorgung durch das Substrat

Fußnoten: 1 – TS-Gehalt über 15 %, Zudosierung dennoch möglich bzw. in der Praxis gängig

2 – Vorzerkleinerung und/oder Vorbehandlung erforderlich

3 – pH-Wert unbekannt, Anpassung jedoch möglich

4 – Nährstoffgehalte im Substrat unzureichend, Anpassung jedoch möglich

5 – TS-Gehalt nur knapp unterhalb des Grenzwerts, daher nur Zudosierung möglich

6 – Konsistenz tendenziell flüssig, daher nur Zudosierung möglich

7 – Nur in gepresster/getrockneter Form für Verfahren geeignet

6.1.2 Energiebilanz

Neben der Bewertung der Verfahren anhand definierter Kriterien erfolgt außerdem eine Gegenüberstellung durch Energiebilanzen. Auf Basis der Zahlen des Biogas-Messprogramms II (61 Biogasanlagen, [113]) wurde für die in Kapitel 3.3 festgelegten Verfahren eine energetische Bilanzierung ermittelt. Abbildung 6-1 zeigt den Berechnungsansatz als Fließbild.

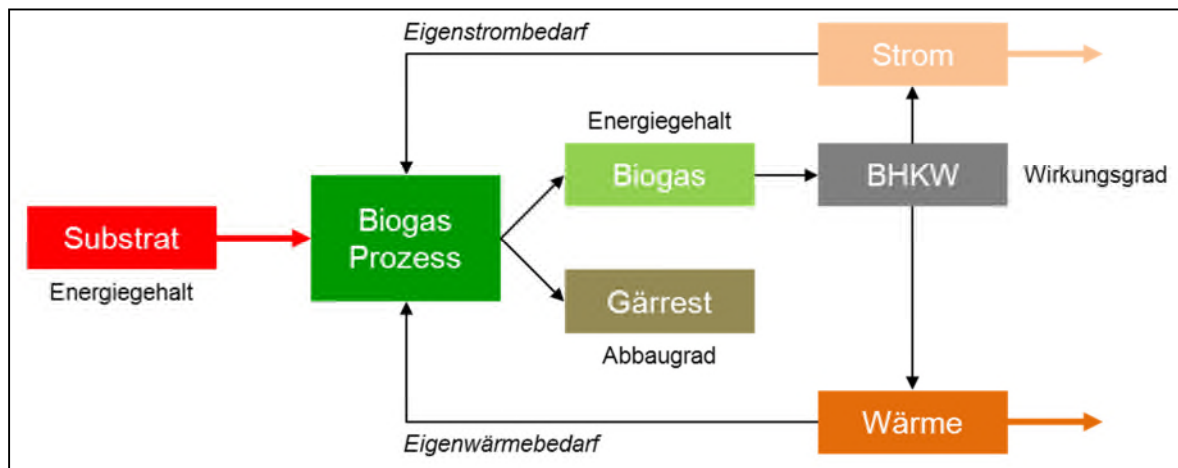


Abbildung 6-1: Schema für energetische Bilanzierung

Ausgehend vom Energiegehalt des Substrats (in $\text{m}^3_{\text{CH}_4}/\text{t}_{\text{FM}}$ (NTP)) wird bemessen am Abbaugrad im Biogasprozess der Energiegehalt des entstehenden Biogases bestimmt. Über die Verstromung im BHKW mit einem Wirkungsgrad von ca. 36 % [113] und den Eigenstrombedarf (bezogen auf erzeugte Strommenge des BHKW) leitet sich die verfügbare spezifische Endenergie in $\text{kWh}/\text{t}_{\text{FM}}$ (Methan: $9,968 \text{ kWh}/\text{m}^3$) ab, anhand der ein Vergleich zwischen den Verfahren je Substrat möglich ist. Weitere Annahmen sind, dass die je Verfahren angesetzten Parameter stets Durchschnittswerte darstellen. Entsprechend den Aussagen von Tabelle 6-1 erfolgt außerdem ein Abzug von Zerkleinerungsenergie in Höhe von 6,5 % der im BHKW produzierten Strommenge [117] für die Reststoffe „Rapspresskuchen“, „Rübenschnitzel“ und „Magen/Darm“.

In den Abbildungen 6-2 bis 6-4 sind die Datengrundlagen für die Parameter „Abbaugrad“ und „Eigenstrombedarf“ dokumentiert. Eine Übersicht der verwendeten Parameter der Energiebilanzen ist in Tabelle 6-2 festgehalten. Die Kenngrößen zu den Substraten sind bezugnehmend auf Kapitel 5.1.5 in Tabelle 6-3 aufgeführt.

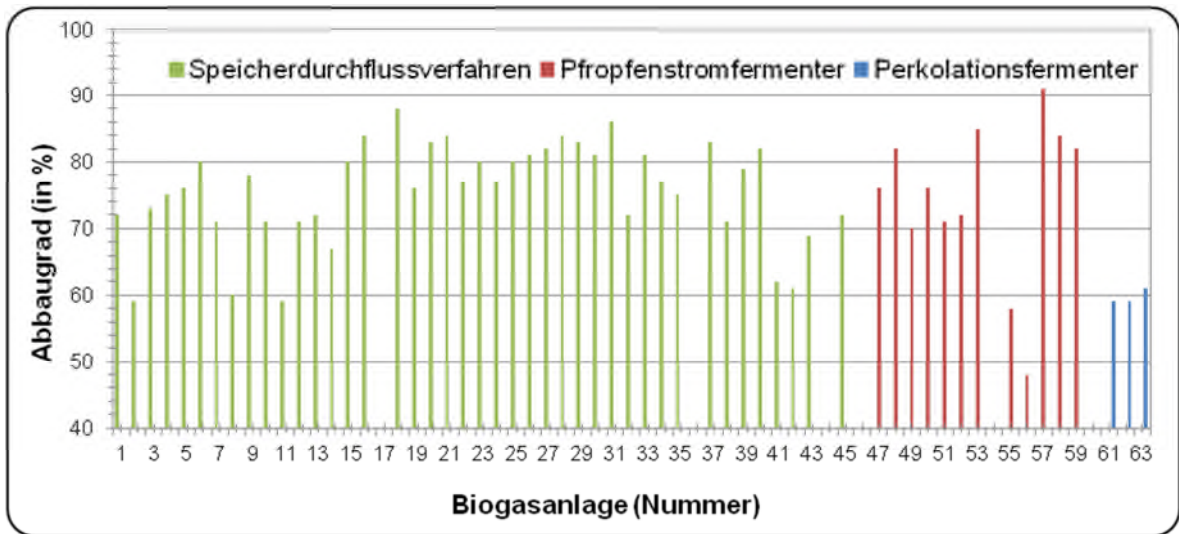


Abbildung 6-2: Abbaugrade von Biogaserzeugungsverfahren (aus [113])

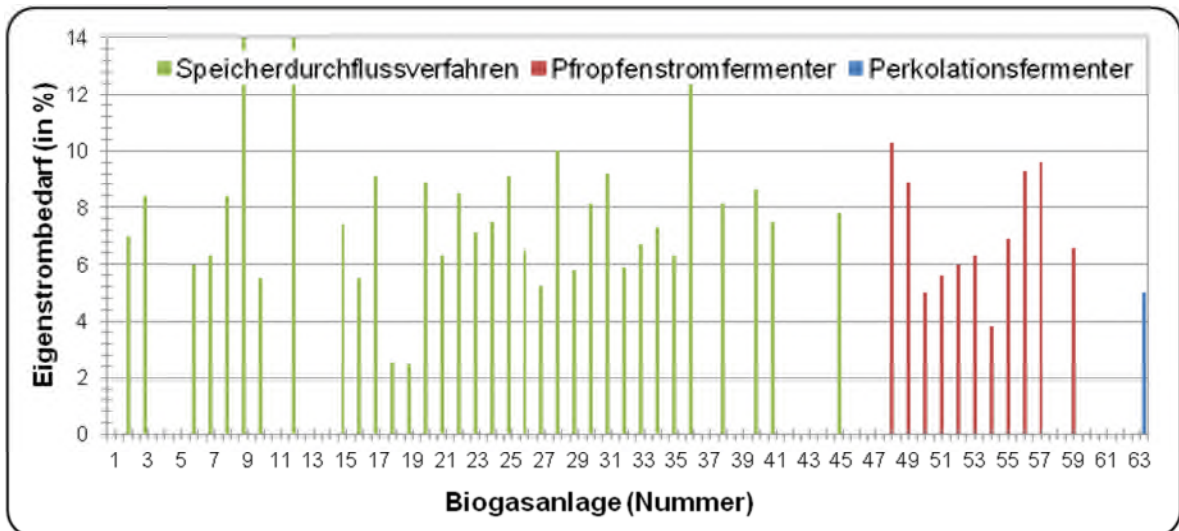


Abbildung 6-3: Eigenstrombedarfe von Biogaserzeugungsverfahren (aus [113])

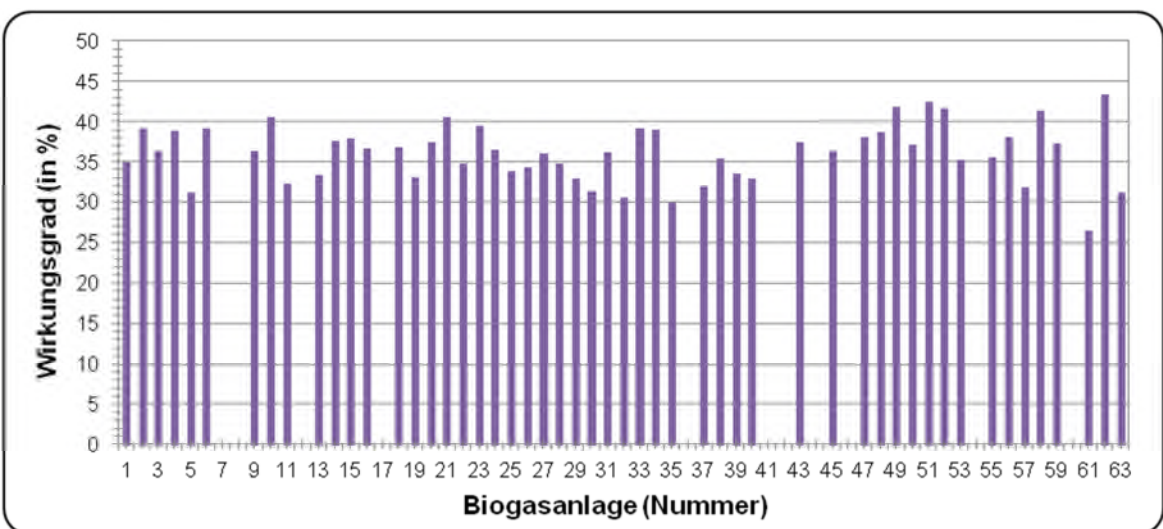


Abbildung 6-4: Wirkungsgrad des BHKW (aus [113])

Tabelle 6-2: Definierte Parameter für Abbaugrad und Eigenstrombedarf je Verfahren

Vergärungsverfahren	Abbaugrad	Eigenstrombedarf
Speicherdurchflussverfahren	76,10 %	7,82 %
Pfropfenstromfermenter	78,90 %	7,45 %
Perkolationsfermenter	59,67 %	5,00 %

Tabelle 6-3: Kenngrößen der betrachteten Substrate/Reststoffe

Reststoff	TS-Gehalt (% FM)	oTS-Gehalt (% TS)	Gasausbeute (Nm ³ CH ₄ /t _{FM})	Methangehalt (Vol.-%)	
				Betrag	Quelle
Rebentrester	45	85	176	53,3	[114]
Apfeltrester	35	88	100	51,7	[119]
Treber	23	75	61	59,2	[119]
Rapspresskuchen	92	87	317	61,7	[119]
Rohglycerin	50	94	147	50,0	[119]
Schlempe	7	94	22	58,9	[119]
Rübenschnitzel	24	95	64	51,8	[119]
Rübenmelasse	85	88	166	52,2	[119]
Schlachtblut	17	95	83	59,6	[109]
Flotatschlamm	14	89	81	61,9	[109]
Magen/Darm	13	80	27	58,5	[109]
Panseninhalt	15	85	33	55,0	[119]
Molke	6	90	18	53,1	[119]
Kartoffelschalen	17	94	66	51,6	[119]
Kartoffelpülpe	16	90	61	50,1	[119]

Alle berechneten Endenergiebeträge je Substrat und Verfahren in Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6 weisen ein einheitliches Bild auf. Der Pfropfenstromfermenter erzielt demnach knapp vor dem Speicherdurchflussverfahren den größten Energiegewinn. Beim Perkolationsfermenter ergeben sich die kleinsten Werte. Die Größenordnung der spezifischen Endenergiebeträge je Reststoff ist durch die Höhe der entsprechenden theoretisch möglichen Gasausbeute (s. Tabelle 6-3) bestimmt.

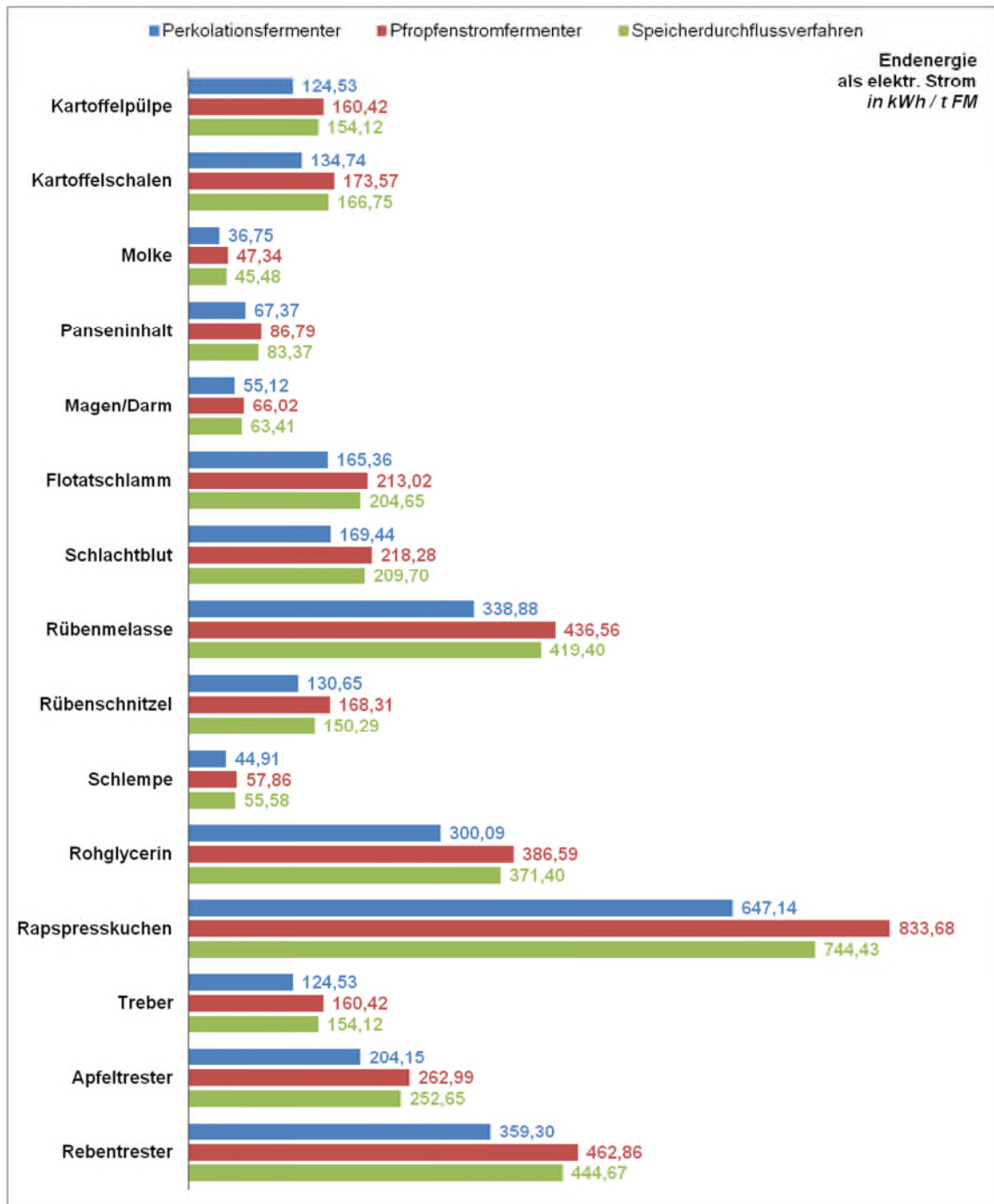


Abbildung 6-5: Endenergie (in kWh/t_{FM}) je Substrat und Verfahren im Vergleich

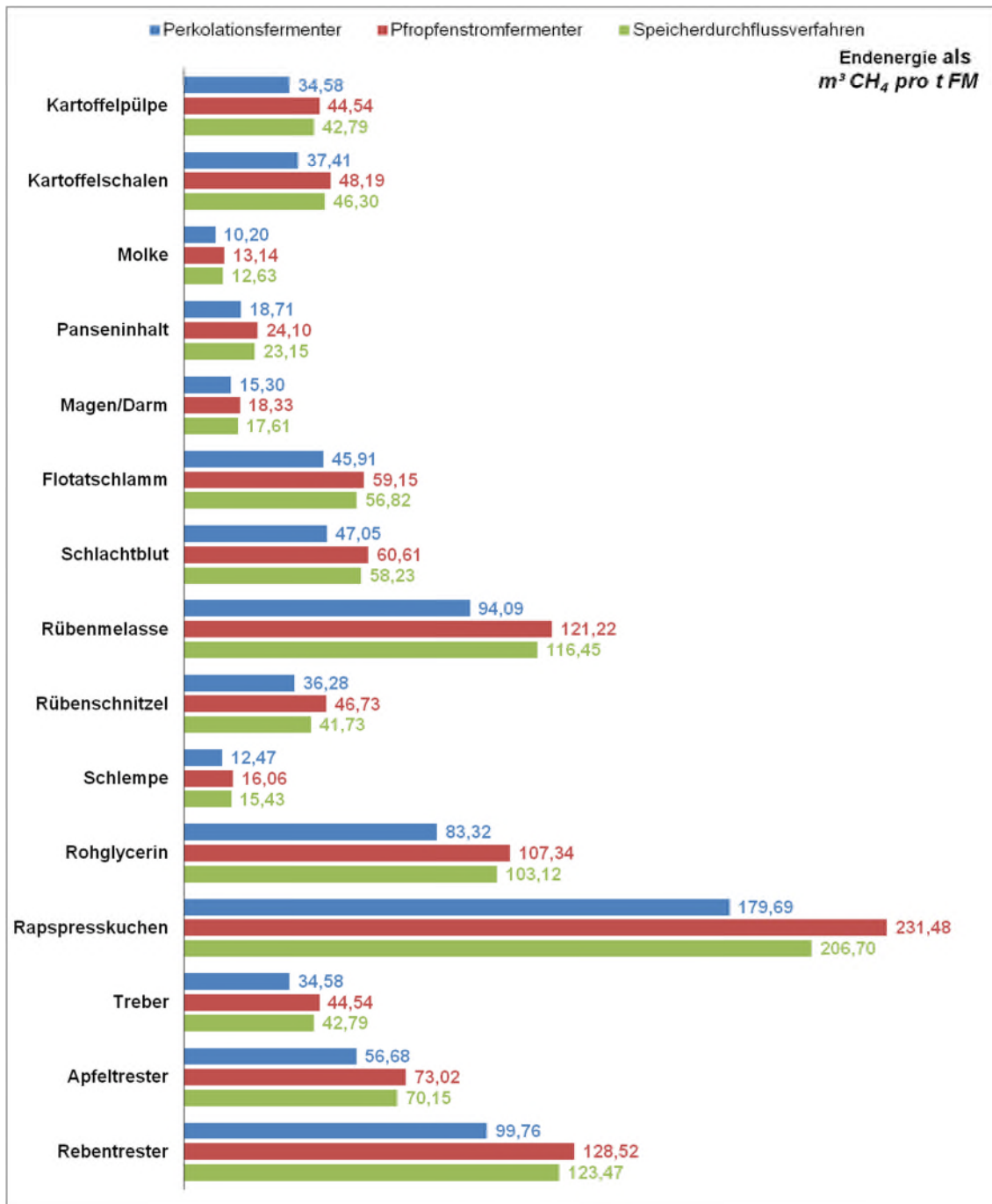


Abbildung 6-6: Endenergie (in $m^3 CH_4/t_{FM}$) je Substrat und Verfahren im Vergleich

6.1.3 Fazit

Die Vergleichsmatrix macht die Flexibilität der Nassvergärung bzw. des Durchflussspeicherverfahrens deutlich erkennbar, was sich auch in der großen industriellen Verbreitung dieser Technologie zeigt. Das überwiegend flüssige Fermentat im Behälter macht die Zugabe von verschiedensten Substraten möglich.

Bei der Trockenvergärung hingegen limitiert häufig der pH-Wert die Eignung sowohl im Pflropfenstromfermenter als auch beim Perkolationsverfahren. Zudem macht die Konsistenz des Substrats (v.a. flüssig bzw. nicht stapelbar) in vielen Fällen beide Varianten nicht oder nur bedingt nutzbar.

Zu beachten ist, dass industrielle Reststoffe nicht durchweg einheitlich vorliegen. Daher können beispielsweise auch Biertreber oder Kartoffelpülpe für die Trockenvergärung in Frage kommen, sofern diese in gepresster bzw. trocknerer Form verfügbar sind. Ebenso ließen sich auch Rübenpressschnitzel oder Kartoffelschalen dem Perkolationsverfahren zuführen.

Besonderheiten sind bei der Verarbeitung von Schlachtabfällen zu beachten. Für die Vergärung in Biogasanlagen ist eine Hygienisierung verpflichtend, bei der eine gewisse Zerkleinerung vorangehen muss. Weitere Aufbereitungsschritte (Feinzerkleinerung) für den Eintrag in den Fermenter sind beispielsweise für die Magen-Darm-Pakete üblich. Zudem ist der Stickstoffeintrag bei Schlachtblut zu überwachen. Da dieser sehr hoch ausfällt, kann es zu einer Prozessinhibierung durch Ammoniak kommen.

Im Vergleich der Verfahren anhand von Energiebilanzen zeigt sich, dass der Pflropfenstromfermenter die höchsten substratspezifischen Endenergiebeträge ermöglicht, wobei das Speicherdurchflussverfahren in dieser Hinsicht nur geringfügig niedriger liegt. Angesichts der hierfür definierten Annahmen hat der Abbaugrad in der Bilanz den maßgeblichen Einfluss auf die Werte, weshalb auch der Perkolationsfermenter an dritter Stelle steht. Die ermittelten Zahlen liefern insgesamt einen tendenziellen Zusammenhang zwischen den Verfahren und für die Substrate eine Größenordnung für die erzielbaren Energiemengen.

6.2 Gasaufbereitung: Abtrennung von Minorkomponenten

Im Folgenden werden etablierte verfahrenstechnische Methoden auf ihre Eignung zur Entfernung ausgewählter Minorkomponenten untersucht. Dafür wurden Hersteller kontaktiert sowie Simulationen mit ASPEN PLUS[®] durchgeführt. Eingegangen wurde auf höhere Kohlenwasserstoffe (stellvertretend Hexan), Limonen, Isopropylbenzol (Cumol) und Merkaptane. Mit dem Überbegriff Merkaptane werden hier Verbindungen wie Methyl- und Ethylmerkaptan, Propyl- und Isopropylmerkaptan sowie Tertiär-methylmerkaptan bezeichnet. Für die Simulation wurde exemplarisch Methylmerkaptan verwendet und die Anteile der restlichen Merkaptane diesem Stoff zugeordnet. Für die Simulationen wurde der Anteil des 3-Carens jeweils zu halben Teilen Limonen und Cumol zugeordnet, da für 3-Caren nicht alle notwendigen Stoffdaten vorhanden waren.

Des Weiteren wurden Firmen kontaktiert, welche sich mit Gasreinigung und Aufarbeitung beschäftigen. Insbesondere Hersteller mit Einspeiseerfahrung sollten ihr angebotenes Reinigungsverfahrens bezüglich der Abscheidbarkeit der Minorkomponenten einschätzen. Hersteller ohne Einspeiseerfahrung hatten bisher meist kein Problembewusstsein entwickelt, da sie in den Minorkomponenten keine Gefahren für den Einsatz im BHKW sahen. Zu betonen ist, dass nach jetzigem Kenntnisstand die Notwendigkeit einer Reinigungsstufe nur bei Biogasen aus Rest- und Abfallstoffen zu beobachten ist.

In Tabelle 6-4 ist eine Übersicht der ausgewählten Methoden und betrachteten Minorkomponenten gegeben. So wurden Hersteller von imprägnierter Aktivkohle und Membranen kontaktiert und um ihre Einschätzung gebeten. Da die Rückmeldungen und verfügbare Informationen bei physikalischen und chemischen Wäschen eher dürftig ausfielen, wurde hier auf hausintern bereits vorhandene Simulationen zurückgegriffen und diese mit neuen Messdaten ergänzt.

Tabelle 6-4: Übersicht ausgewählter Methoden zur Abscheidung von Minorkomponenten

	imprägnierte Aktivkohlen	Membran	DWW	Genosorb®	Aminwäsche
Kohlenwasserstoffe (Bsp.: Hexan)	Kontakt mit Hersteller selektiv je nach Imprägnierung	Kontakt mit Hersteller	Simulation mit Aspen Plus®		
Limonen & Isopropylbenzol		Trennung durch unterschiedliche Partialdruckdifferenz			
Merkaptane					

6.2.1.1 Imprägnierte Aktivkohlen

Laut Herstellerangaben können Kohlenwasserstoffe und Mercaptane durch mehrere in Reihe geschaltete **imprägnierte Aktivkohlefilter** entfernt werden, da je nach Imprägnierung bestimmte Stoffe selektiv aus dem Gasstrom entfernt werden können. Allerdings sind die Konzentrationen von KW und Mercaptanen sehr gering, sodass die Kosten für eine merkliche Entfernung für diese Form der Reinigung stark ansteigen würden. Für konkrete Zahlen fehlen dem Hersteller Anwendungsfälle und Untersuchungen aus der Praxis, so dass keine Aussage getroffen werden kann.

6.2.1.2 Hohlfasermembrane

Auch bei dem Einsatz von **Hohlfasermembranen** erweisen sich die niedrige Konzentration der Minorkomponenten von teilweise wenigen ppm als Problem. Hohlfasermembrane arbeiten unter erhöhtem Druck und trennen durch selektive Permeation das Gasgemisch auf. Treibende Kraft ist hierbei die Partialdruckdifferenz welche direkt gekoppelt mit der Konzentration ist. Da die zu entfernenden Minorkomponenten in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, fehlt hier aller Voraussicht nach die treibende Kraft um eine Gastrennung zu erreichen. Allerdings fehlen dem Hersteller auch hier Erfahrungswerte aus Laboruntersuchungen und realen Anlagen.

6.2.1.3 Druckwasserwäsche

Bei der **Druckwasserwäsche** (DWW) werden die im Rohbiogas enthaltenen Komponenten wie CO_2 , NH_3 , und H_2S abgetrennt. Die Stoffe werden im Gegenstromverfahren unter Druck in der Waschflüssigkeit (z.B. H_2O) gelöst, welche in einer weiteren Kolonne, nach absenken des Drucks regeneriert wird.

Das aufbereitete Rohbiogas enthält nach diesem Verfahrensschritt ca. 96 - 98 % Methan und muss vor der Einspeisung ins Erdgasnetz getrocknet und konditioniert werden. Das Verfahren hat sich für die Aufbereitung von Rohbiogas mittlerweile etabliert, jedoch wurde noch nicht untersucht, ob die in diesem Forschungsvorhaben als problematisch identifizierten Minorkomponenten mit Hilfe der DWW sicher abgeschieden werden können.

Um eine Aussage darüber treffen zu können, wurde eine Simulation mit Hilfe der Software Aspen Plus® durchgeführt. Das Fließschema ist in Abbildung 6-7 dargestellt und basieren auf intern durchgeführten Untersuchungen und Simulationen [213] und den Erkenntnissen des DVGW-Messprogramms [214]. Vor Einbringen des Rohbiogases in den Wäscher wird das Gas auf 8 bar verdichtet und die entstehende Wärme abgeführt. Im Gegenstrom werden Washwasser (H_2O) und Rohbiogas dem Wäscher zugeführt. Unter hohem Druck lösen sich Schadkomponenten wie CO_2 , NH_3 und H_2S sehr gut im Washwasser und können im Stripper nach Entspannen

und durch Einblasen von Luft ohne größere Rückstände abgetrennt werden. Je nach Güte der Auftrennung muss das Schwachgas nachbehandelt werden (siehe Kapitel 5.2.2.4). Das regenerierte Waschwasser wird im Sumpf der Strippkolonne abgezogen und erneut im Gegenstrom dem Wäscher zugeführt.

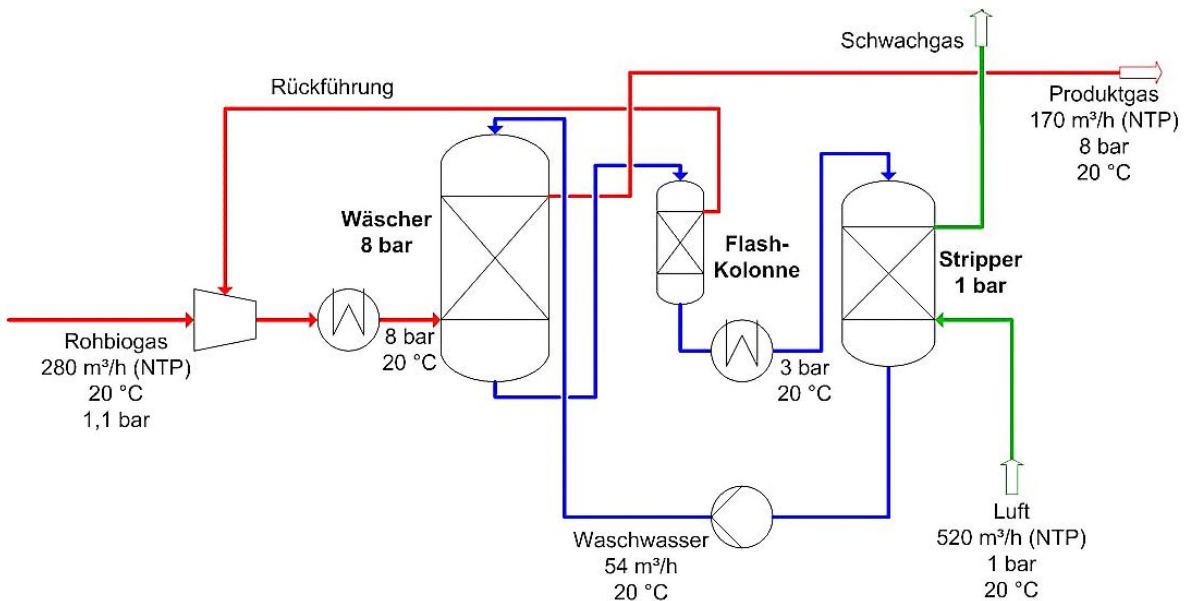


Abbildung 6-7: Fließschema DWW

In Tabelle 6-5 sind die Ergebnisse der Simulation gezeigt. Der in der Simulation eingesetzte Rohbiogasstrom von 280 m³/h (NTP) enthält außer den bekannten Schadstoffen wie CO₂, H₂S und NH₃ die bereits in Kapitel 4.3 aufgeführten Minorkomponenten wie Limonen, Isopropylbenzol, Methylmerkaptan und N-Hexan. Mit der DWW können Komponenten wie CO₂, H₂S und Ammoniak sehr gut aus dem Rohbiogas entfernt werden und der Anteil des Methans im Produktgas auf über 98 Mol-% erhöht werden. Mit Hilfe der DWW können über 99 % der Schadstoffe wie CO₂ und H₂S und immerhin noch über 96 % des Ammoniaks abgetrennt werden. Allerdings werden durch Strippen mit Luft, Sauerstoff und Stickstoff in das Produktgas eingetragen. Stickstoff senkt den Brennwert, sodass je nach Gasnetz (H- oder L-Netz) durch Zugabe von LPG (Liquified Petroleum Gas) eine Brennwertanpassung erfolgen muss. Des Weiteren wird im Wäscher durch das Waschmittel Wasser eingebracht, sodass vor einer Netzeinspeisung auf die in der G 260 geforderten Werte entfeuchtet werden muss.

Tabelle 6-5: Ergebnisse DWW

	Anteile im Rohbiogas in Mol-%	Anteile im Produktgas in Mol-%	Anteile im Schwachgas in Mol-%	Abscheidegrad in Prozent
CO₂	39,3	0,3	17,1	> 99
H₂S	0,04	0	0,02	> 99,9
NH₃	0,01	0,001	0,004	> 96
Limonen	0,07	0	0	> 99
Isopropylbenzol	0,08	0	0	> 99
Methylmerkaptan	0,001	0	0	> 99
N-Hexan	0,20	0,001	0,005	> 99

Im Rahmen des DVGW-Messprogramms wurde nicht nur das Rohbiogas sondern auch die Zusammensetzung des Schwachgas und des aufbereiteten Biogases untersucht. Alle beprobten Anlagen fungierten als Einspeiseanlagen, jedoch wurden im Fermenter meist nachwachsende Rohstoffe und kaum Rest- und Abfallstoffe vergoren. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem H₂S-Gehalt im Rohbiogas von bis zu 200 ppm_v, nach einer DWW teilweise immer noch bis zu 80 ppm nachgewiesen werden können. Solch hoher H₂S-Gehalt erfordert eine nachträgliche Feinentschwefelung [213]. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei einer realen Anlage kein Abscheidegrad von über 99 % erreicht wird, da Aspen® immer bis zum thermodynamischen Gleichgewicht rechnet, was in der Realität nicht gänzlich erreicht werden wird. Deshalb ist je nach Eingangsschwefelgehalt eine Feinentschwefelung nach einer DWW notwendig.

Limonen und Isopropylbenzol können laut Aspen® aus dem Rohbiogas entfernt werden, allerdings ist die Abtrennung vom Waschmittel mit Hilfe der Strippluft nicht möglich. Da insbesondere Limonen als stark wassergefährdend eingestuft ist, sollte dies bei der Aufreinigung und bei der Entsorgung des Waschwassers berücksichtigt werden. Außerdem ist hervorzuheben, dass nur gasförmig vorliegende Komponenten im Rohbiogas berücksichtigt werden. So liegt beispielsweise der Dampfdruck von Limonen bei einer Temperatur von 15 °C bei 0,00109 bar, sodass ein Großteil des Limonens als Flüssigkeit vorliegt und eventuell im Gärrest zu finden sein wird.

Eine Erhöhung des Methangehaltes im Produktgas kann generell durch eine Druckerhöhung im Wäscher erfolgen. Ab einem Druck von 8 bar ist dieser Einfluss allerdings kaum noch zu erkennen und somit wirtschaftlich nicht sinnvoll. Wie bereits in [213] gezeigt, steigt der Methangehalt bei Erhöhung des Waschmittelstroms, während der Methanschluß steigt.

Nach der Gasnetzzugangsverordnung (siehe Kapitel 5.2.2.4) ist ein Methanschluß von 0,2 % erlaubt. Die hier simulierte Anordnung und Konfiguration der DWW ergibt einen Methanschluß von 0,6 %, sodass eine Schwachgasnachbehandlung unab-

dingbar ist. Bei realen Anlagen ist der Methanschupf einer DWW meist höher. Der sehr niedrige Wert im Rahmen der Simulation lässt sich auf die idealisierten Bedingungen und Rechenschritte des Programms zurückführen. So wird unter Gleichgewichtsbedingungen simuliert, die in der Praxis meist nicht vollständig zu erwarten sind.

6.2.1.4 Genosorb-Wäsche

Des Weiteren wurde mit Aspen Plus® nach [213] eine **Genosorb-Wäsche** simuliert. Das Fließbild ist in Abbildung 6-8 dargestellt, die Ergebnisse in.

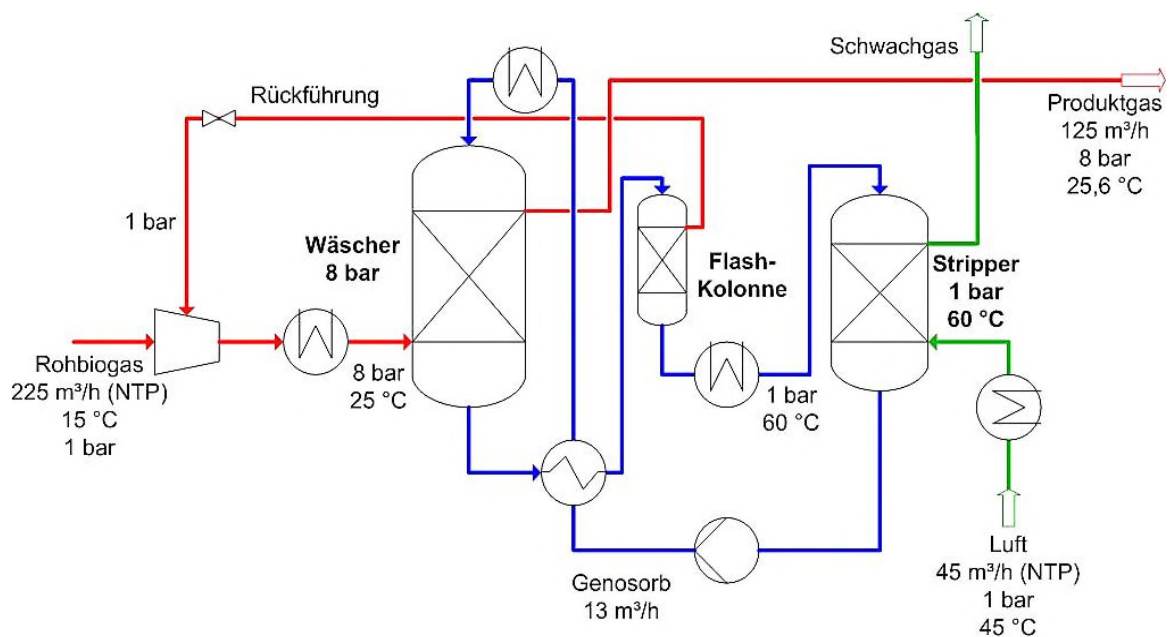


Abbildung 6-8: Fließschema Genosorb

Wie aus Abbildung 6-1 ersichtlich, wird ein Rohbiogasstrom von 225 m³/h (NTP) verdichtet und mit einem Druck von 8 bar und einer Temperatur von 25 °C in den Wäscher geführt. Im Gegenstrom wird das Waschmittel Genosorb® zugeführt, um nach der Beladung mit Sauergasen und weiteren Störkomponenten abgezogen zu werden. Die Regeneration des beladenen Waschmittels wird zum einen mit einer Druckabsenkung (Flash) und zum anderen mit dem Strippen mit Luft bewerkstelligt. Für die Regeneration sind höhere Temperaturen als vergleichsweise bei der DWW notwendig, da chemische Bindung zwischen Störkomponenten und Waschmittel gelöst werden müssen. Das regenerierte Waschmittel wird verdichtet und einem Wärmeübertrager zugeführt um danach am Kopf des Wäschers erneut eingeleitet zu werden.

Ein Vorteil der Genosorb®-Wäsche ist durch die hohe Beladungskapazität von CO₂ bei geringem Verhältnis von Rohgas- zu Waschmittelstrom gegeben. Laut Simulation können über 99 % des CO₂ aus dem Rohbiogas entfernt werden, über 98 % des NH₃

und immerhin nahezu 92 % des H₂S. Für eine gleichzeitige Entfernung von CO₂ und H₂S ist die Genosorb®-Wäsche eigentlich nicht ausgelegt, sodass je nach Eingangsschwefelgehalt eine Entschwefelung erfolgen muss. Der Anteil an Methan im Produktgas beträgt nach einer Genosorb®-Wäsche 99 %. Ein weiterer Vorteil ist durch die hygroskopischen Eigenschaften des Waschmittels gegeben. Dadurch entfällt nach einer Wäsche mit Genosorb® eine anschließende Gastrocknung, da der Wasseranteil im Produktgas laut Simulation gerade einmal 0,0002 Mol-% beträgt.

Von den in Tabelle 6-6 aufgeführten Minorkomponenten können laut Aspen® Abscheidegrade von über 99 % erzielt werden. Einzig und alleine Methylmerkaptan kann nur zu 96 % aus dem Rohbiogas entfernt werden. Ähnlich der DWW treten die Probleme erst bei der Regeneration auf. Insbesondere Limonen und Isopropylbenzol reichern sich in der Waschflüssigkeit an und sind in der Strippkolonnen durch Druckabsenkung und dem Einblasen von Luft nicht mehr vom Genosorb® zu trennen.

Tabelle 6-6: Ergebnisse Genosorb-Wäsche

	Anteile im Rohbiogas in Mol-%	Anteile im Produktgas in Mol-%	Anteile im Schwachgas in Mol-%	Abscheidegrad in Prozent
CO ₂	39,67	0,020	65,21	> 99
H ₂ S	0,04	0,006	0,06	91
NH ₃	0,01	0,0003	0,02	98
Limonen	0,07	0,0003	0,01	> 99
Isopropylbenzol	0,08	0,0008	0,03	> 99
Methylmerkaptan	0,0007	0	0,001	96
N-Hexan	0,20	0,003	0,09	> 99

Der Methanschluß ist mit über 2 % etwas höher als in einschlägiger Literatur beschrieben [136]. Durch Veränderung der Regenerationsbedingungen oder des Waschmittelumlaufs kann der Methanschluß deutlich verringert werden, allerdings geht dies mit einem niedrigeren Methangehalt im Produktgas einher.

6.2.1.5 Aminwäsche

Eine weitere Möglichkeit, CO₂ möglichst selektiv aus dem Biogas zu entfernen, stellt die **Aminwäsche** dar. Als Waschmittel kommen hierfür Monoethanolamin (MEA), Methyldiethanolamin (MDEA) oder Diethanolamin, kurz DEA in Frage. Im Folgenden wird auf eine Wäsche mit **DEA** als Waschmittel eingegangen.

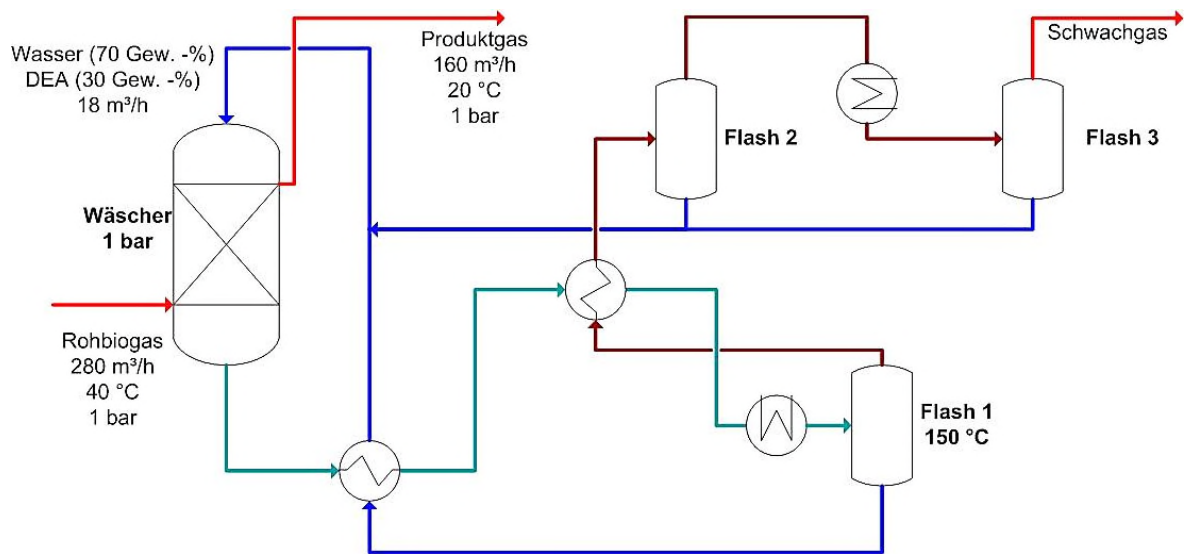


Abbildung 6-9: Fließschema DEA-Wäsche

Ein Fließbild der DEA-Wäsche ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Anders als bei der DWW und der Genosorb®-Wäsche muss vor dem Eintritt in den Wäscher nicht verdichtet werden. Die DEA-Wäsche gehört zu den chemisorptiven Verfahren und entfernt Schadkomponenten wie CO_2 , und H_2S sehr gut. Allerdings darf der Schwefelgehalt vor Eintritt in den Wäscher nicht allzu groß sein, da der Regenerationsaufwand ansonsten exorbitant zunehmen würde. Das Waschwasser, bestehend aus 70 Mass.-% und 30 Mass.-% DEA und das Rohbiogas werden im Gegenstrom dem Wäscher zugeführt. Im Sumpf der Kolonne wird das beladene Waschwasser abgezogen und über mehrere Stufen thermisch von den Schadstoffen abgetrennt.

Im Gegensatz zur DWW und der Genosorb®-Wäsche bedarf es zum Regenerieren des Waschmittels keine Strippluft, sodass das Schwachgas nahezu nur CO_2 enthält. Das regenerierte Waschwasser wird gesammelt und erneut am Kopf der Kolonne dem Wäscher zugeführt.

Die Ergebnisse der DEA-Wäsche sind in Tabelle 6-7 zusammengefasst. Bei der DEA-Wäsche konnten vergleichsweise weniger Schadkomponenten berücksichtigt werden, als bei der DWW und der Genosorb®-Wäsche. Für NH_3 , Limonen und Isopropylbenzol konnten nicht genügend Stoffwerte ausfindig gemacht werden, um die Wechselwirkungen zwischen Waschmittel und Schadkomponenten ausreichend zu beschreiben. Die Anteile der nunmehr fehlenden Komponenten wurden dem CO_2 zugeordnet.

Tabelle 6-7: Ergebnisse DEA-Wäsche

	Anteile im Rohbio- gas in Mol-%	Anteile im Pro- duktgas in Mol-%	Anteile im Schwachgas in Mol- %	Abscheidegrad in Prozent
CH₄	60,02	97,28	69,05	0,23
CO₂	39,84	0,01	1,36	99,98
N₂	0,1	0,16	0,07	0,11
H₂S	0,04	0,05	0,16	21,08

Nach der Wäsche weist das Produktgas einen Methangehalt von 97 % auf. Die hier simulierte Wäsche erzielt eine sehr geringe Abscheidung an H₂S von ca. 21 %. Bei einer Erhöhung des Drucks kann der Abscheidegrad erhöht werden, da H₂S physikalisch im Waschmittel gelöst wird. Aus einschlägiger Literatur ist bekannt, dass der Eingangsschwefelgehalt gering gehalten werden sollte, da der Regenerationsaufwand nicht wirtschaftlich wäre [130] [136]. Da DEA eine hohe CO₂-Beladungskapazität aufweist, können allerdings über 99 % des Kohlenstoffdioxids abgeschieden werden. Auf Grund des Methanschlupfs muss eine Schwachgasnachbehandlung erfolgen. Dies deckt sich nicht ganz mit Aussagen einiger Firmen, die bei einer Produktreinheit von bis zu 99 Vol.-% Methan einen Methanschlupf von nur 0,1 % ausschreiben [215]. Anderen Quellen zufolge liegt der Methanverlust einer Aminwäsche zwischen 0,1 – 1 % was den Ergebnissen der Simulation entspricht [130].

Das Produktgas enthält laut Simulation ca. 2 Vol.-% Wasser, sodass vor Einspeisung in das Hochdrucknetz getrocknet werden muss.

Im Gegensatz zur DWW kann hier kein Sauerstoffeintrag festgestellt werden da die Regeneration ohne Einblasen von Luft durchgeführt wird. Ein Lufteintrag vor der Wäsche sollte vermieden werden, da Amine durch Sauerstoff oxidiert werden können. Durch den Abbau von Aminen mit Sauerstoff bilden sich organische Säuren, z.B. Ameisen- oder Essigsäure, die sich wiederum mit Amin zu hitzestabilen Salzen verbinden. Salze verringern die Beladungskapazität und sind eine Hauptursache für Korrosion. Eine mögliche Gegenmaßnahme ist die Zugabe von Natriumhydroxid, womit die Amine wieder freigesetzt werden. Die Anionen der organischen Säuren müssen durch Ionentausche oder Destillation entfernt werden.“ [136]

6.2.1.6 Kosten

Wie in Kapitel 4.3 dargelegt konnten Siloxane, Merkaptane und höhere Kohlenwasserstoffe als kritische Minorkomponenten in Rohbiogasen aus Abfall- und Reststoffanlagen identifiziert werden. Daher wird in diesem Kapitel die Entfernung dieser Gasinhaltsstoffe betrachtet. Grundsätzlich können Verfahren gefunden werden, die eine Entfernung von den problematischen Minorkomponenten gewährleisten. Die Herstel-

ler können jedoch keine eindeutigen Aussagen treffen, da sie bisher nicht mit solchen Fragestellungen konfrontiert worden sind. In Tabelle 6-8 sind die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen und der Herstellerangaben zusammengefasst. Zu erkennen ist, dass insbesondere die Adsorption und die physikalischen Wäschen eine Option darstellen. Zu beachten ist jedoch immer, ob eine Anreicherung in der Waschflüssigkeit zu erwarten ist.

Tabelle 6-8: Zusammenfassung Ergebnisse Minorkomponentenentfernung

Methoden	Kohlenwasserstoffe	Limonen / Cumol	Merkaptane
Membran	Keine Abscheidung, da Partialdruckdifferenz zu gering		
DWW	unklar	Entfernung möglich aber Anreicherung im WW	Entfernung möglich aber Anreicherung im WW
Aminwäsche (MDEA+Piperazin+H ₂ O)	keine Angaben	unklar	Entfernung möglich nach Entfernung von CO ₂ und H ₂ S
Kohlenstoffmolekularsiebe	Abscheidung längerer KWst möglich, kurze KWst können durchbrechen	Entfernung möglich	Entfernung möglich
Genosorb®	Entfernung möglich	Entfernung möglich	Entfernung möglich
imprägnierte Aktivkohlen	Entfernung möglich	Entfernung möglich	Entfernung möglich

Auf Basis der vorhergehenden Kapitel 6.2.1.1 bis 6.2.1.5 wurde Verfahren ausgewählt, die die kritischen Minorkomponenten sicher und ausreichend aus dem Gas entfernen. In Abbildung 6-10 ist eine beispielhafte Reinigungskette zusammengestellt, um spezifische Kosten abschätzen zu können. Zu erkennen ist, dass nach der Aminwäsche eine weitere Reinigungsstufe eingefügt werden musste. Hier wird das Gas auf eine Temperatur von $T = - 30 \text{ °C}$ gekühlt und Siloxane und Kohlenwasserstoffe weitestgehend entfernt. In der Aminwäsche wird CO₂, Merkaptane und H₂S entfernt. Als Sicherheit könnte noch ein für Siloxane geeigneter Aktivkohlefilter eingesetzt werden.

CO ₂ : 39,1 Vol.-%	CO ₂ : 3,9 Vol.-%	CO ₂ : 3,9 Vol.-%
CH ₄ : 60,2 Vol.-%	H ₂ S: 0,6 ppm	H ₂ S: 0,6 ppm
H ₂ S: 400 ppm	NH ₃ : 160 ppm	NH ₃ : techn. frei
NH ₃ : 100 ppm	KW: 10.000 mg/m ³	KW: techn. frei
KW: 10.000 mg/m ³	Methan: 94,9 Vol.-%	Methan: 95,7 Vol.-%
Mercaptane: 80 ppm	Mercaptane: 1,3 ppm	Mercaptane: 1,3 ppm
Si: 3 mg/m ³	Si: 3 mg/m ³	Si: 1,5 mg/m ³

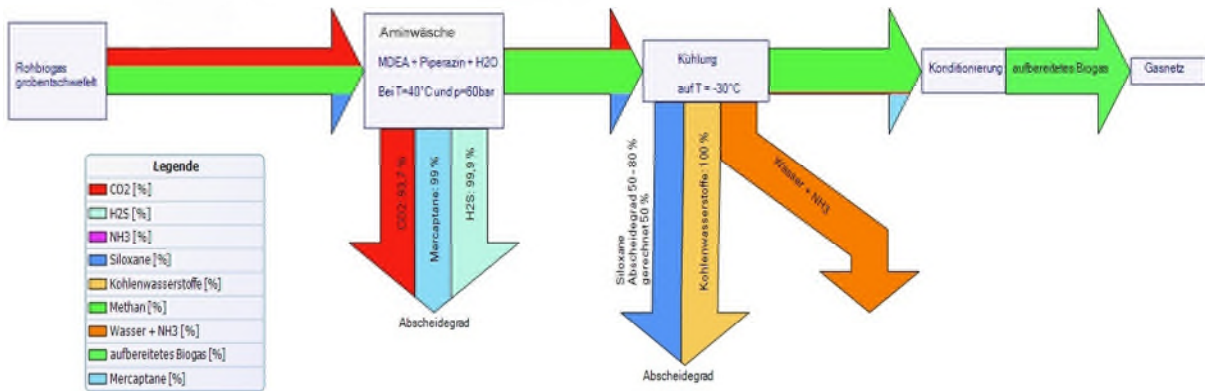


Abbildung 6-10: Beispiel einer Reinigungskette zur Abscheidung von Minorkomponenten

Für dieses Beispiel sind in Tabelle 6-9 die zusätzlichen spezifischen Kosten abgeschätzt worden. Dies bedeutet, dass nur die Kühlstufe beachtet werden muss, da die anderen Reinigungsstufen im Grundsatz entsprechend denen einer üblichen eingesetzten Einspeiseanlage sind. Für den Zusatzaufwand muss somit in der Größenordnung von 0,1 Cent pro eingespeister Kilowattstunde gerechnet werden.

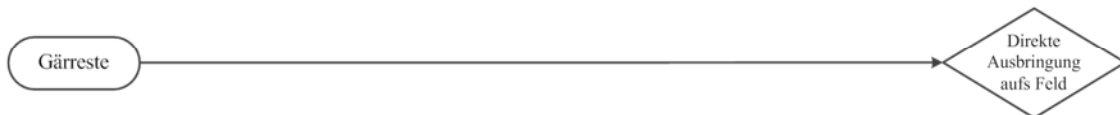
Tabelle 6-9: Spezifische Kosten zur Entfernung von Minorkomponenten

Rohbiogas	m ³ /h (NTP)	280
Methangehalt	Vol.-%	60,02
Methanschlupf	%	1,18
Betriebsstunden	h/a	8.500
Abschreibungszeitraum	a	20
Zinssatz	%/a	6
Betriebsdruck	bar	8
Einspeisedruck	bar	16
Stundenlohn Techniker / Betriebsleiter	€	27,8 / 38,9
Kosten elektrische Energie	€/kWh	0,12
Invest	€	54.920
Kosten pro kWh_{eingespeist}	Cent/kWh_{eingespeist}	< 0,1

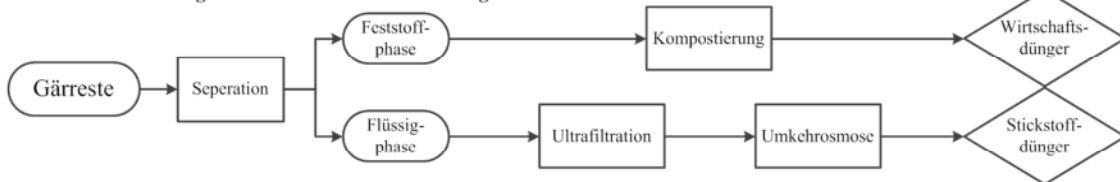
6.3 Gärreste: Betrachtung von Aufbereitungspfaden

In Bezug auf die ermittelten Grundlagen werden im Folgenden die drei unterschiedlichen Pfade für die Verwendung und Aufbereitung von Gärresten aus Biogasanlagen dargestellt. Hierbei werden in besonderem Maße die Massenbilanzen der unterschiedlichen Pfade hervorgehen. Die betrachteten Pfade sind in Abbildung 6-11 aufgezeigt.

1. Pfad: Direkte Ausbringung



2. Pfad: Teilaufbereitung und Verkauf als Wirtschaftsdünger



3. Pfad: Gärrest-Aufbereitung und energetische Nutzung



Abbildung 6-11: Untersuchte Gärrestverwertungspfade

Neben der direkten Ausbringung der unbehandelten Gärreste auf das Feld wird der stoffliche Nutzen durch die Aufbereitung zum Wirtschaftsdünger betrachtet. In diesem Pfad zur stofflichen Nutzung wird nach der Separation des Gärrests die Flüssigphase durch eine Ultrafiltration mit nachgeschalteter Umkehrosiose behandelt. Die Feststoffphase hingegen wird kompostiert um als Wirtschaftsdünger (siehe Kapitel 5.3.5.4) eingesetzt zu werden. Der dritte Pfad betrachtet die energetische Nutzung von Gärresten mit dem Fokus auf der Aufbereitung der festen Phase. Der mechanisch separierte Feststoffanteil des Gärrests wird thermisch getrocknet, dann Pelletiert und anschließend verbrannt. Als Endprodukt der energetischen Nutzung wird die abgegebene, nutzbare thermische Energie des Gärrests angesehen. Als Grundlage für die Pfadbetrachtung wird ein Gärrestfrischmassenstrom von 25.000 t/a betrachtet. Dieser dient lediglich zur Veranschaulichung der Ergebnisse. Die TS-, oTS- und Nährstoffgehalte werden als Konzentrationen angegeben um mögliche Konzentrationsänderungen zu verdeutlichen. Die berücksichtigten Nährstoffe und deren Verteilung innerhalb der Gärrestfrischmasse werden mit Verweis auf Kapitel 4.4 mit 4,8 kg/t Stickstoff, 1,8 kg/t Phosphor, 3,9 kg/t Kalium, 0,7 kg/t Magnesium und

2,1 kg/t Calcium für Gärreste aus einer Biogasanlage mit Abfall und NawaRo als Eingangssubstrat angenommen.

6.3.1.1 Direkte Auf- / Ausbringung

Der Großteil der installierten Biogasanlagen ist in landwirtschaftlichen Gebieten angesiedelt und wird so ausgelegt, dass die Dimensionierung der Anlagengröße mit der Düngebilanz des Betriebes korreliert. Darüber hinaus verwenden die meisten Betriebe Inputsubstrate auf Basis von Gülle und nachwachsenden Rohstoffen als Ko-Substrat. Diese sind bei der Ausbringung des Gärrestes eher unproblematisch, da nicht mit einer Belastung von Schwermetallen, Medikamentenrückständen oder anderen unerwünschten Spurenstoffen gerechnet werden muss. Alle zugeführten Nährstoffe bleiben erhalten, können aber ggf. nicht gezielt nach Nährstoffanforderung des Bodens aufgebracht werden

Solange die Grenzwerte für die Nährstoffe bei der Düngerabgabe nicht überschritten werden, kann der Landwirt die Gärreste auf den Feldern im Umkreis der Biogasanlage ausbringen, so dass möglichst geringe Kosten für Lagerung und Logistik anfallen. Weitere Aufbereitungen würden Investitionskosten verursachen, die bei geringen Anlagengrößen unwirtschaftlich sind.



Abbildung 6-12: Gärrestverwertungspfad: Direkte Auf- / Ausbringung

Beim Einsatz von Co-Substraten aus dem Abfallbereich sind neben den üblichen Regelungen der DüngemittelVO noch weitere Anwendungs- und Mengenbeschränkungen aus abfallrechtlichen Vorschriften (AbfKlärV, BioAbfV) zu beachten. Darüber hinaus müssen die Fermentationsrückstände regelmäßig auf Schadstoffe untersucht werden, um sowohl seuchenhygienische als auch toxische Belastungen auszuschließen. Sollten in einer Biogasanlage in hohem Maße Ko-Fermente aus industriellen Rest- oder Abfallstoffen eingesetzt werden, wird die Notwendigkeit einer Gärresteaufbereitung wahrscheinlicher, um die erforderlichen Grenzwerte einzuhalten.

6.3.1.2 Verkauf als Wirtschaftsdünger

Durch eine Aufbereitung von Gärresten besteht die Möglichkeit verkaufsfähige Wirtschaftsdünger bereitzustellen. Der betrachtete Aufbereitungspfad beginnt mit einer mechanischen Separierung der frischen Gärrestmasse. Die Feststoffphase wird kompostiert und der Kompost genutzt. Die Flüssigphase wird erst durch eine Ultrafiltration und dann durch eine Umkehrosmose behandelt. Die im Folgenden aufgeführ-

ten Ergebnisse stellen lediglich einen theoretisch abgebildeten, schematischen Verfahrensweg dar (Abbildung 6-13) und können in der Praxis erheblich variieren.

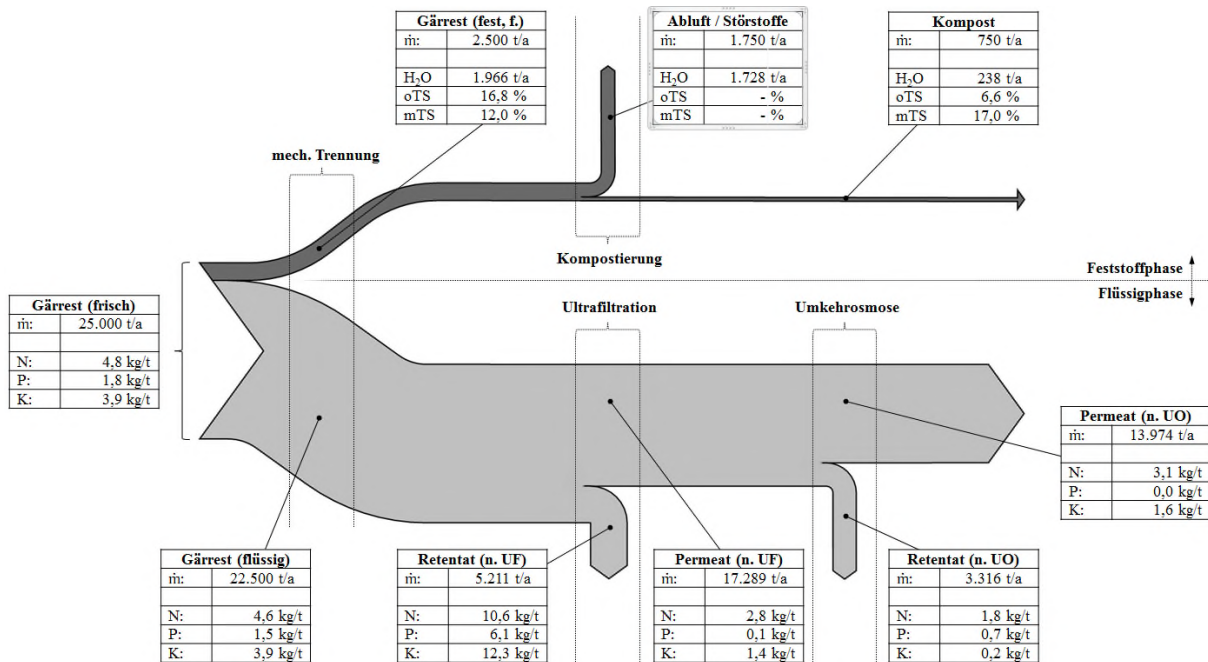


Abbildung 6-13: Gärrestverwertungspfad: Verkauf als Wirtschaftsdünger

Nach der Separation der 25.000 t/a Frischmasse verbleiben 90 Mass.-% in der Flüssig- und 10 Mass.-% in der Feststoffphase. Die Aufbereitung der Feststoffphase durch die Kompostierung der Gärreste führt zu einem erheblichen Flüssigkeitsverlust. Durch die Abluft werden 1.728 t/a an Wasser ausgetragen. Dies entspricht einer Reduktion des Wassergehaltes von mehr als 85 %. Der verbleibende Kompost zeigt einen niedrigeren organischen Trockensubstanzgehalt als die feste frische Gärrestmasse vor der Kompostierung auf. Die mineralische Trockensubstanz erhöht sich, sodass der Kompost für eine Düngung eingesetzt werden kann. Bei der Flüssigphase werden durch die Ultrafiltration mit nachgelagerter Umkehrosiose hohe Mengen an Stickstoff ausgetragen. Vor allem die Konzentration des Retentats der Ultrafiltration in Höhe von 10,6 kg/t ist im Vergleich zu den 4,6 kg/t bei den eingebrachten flüssigen Gärresten sehr hoch. Nach der Umkehrosiose bleibt ein Prozesswassermassenstrom von 13.974 t/a vorhanden. Dieser entspricht mehr als 50 % des eingesetzten Gärrestmassenstroms.

6.3.1.3 Energetische Nutzung

Stellt die energetische Verwertung von Gärresten nach KrW-/AbfG [16] die umweltverträglichere Verwertungsoption dar ist diese der stofflichen Verwertung vorzuziehen. Ob eine autotherme energetische Verwertung möglich ist, ist vom Wassergehalt und vom Anteil der organischen Trockensubstanz abhängig. Um die Sekundärrohstoffqualität für Brennstoffe zu erreichen, müssen Gärreste auf ein TS Gehalt von mindestens 85 Mass.-% angereichert also getrocknet werden [226].

Zur Trocknung der Gärreste werden im Allgemeinen im ersten Verfahrensschritt die Gärreste mechanisch separiert. Anschließend wird die abgetrennte Feststoffphase thermisch endgetrocknet, um energetisch genutzt werden zu können, da eine mechanische Trocknung nicht ausreichend ist (s. Tabelle 6-10). Die Trocknungstechnologien sind in Tabelle 6-10 vergleichend dargestellt. Zu erkennen ist, dass nur die thermische Trocknung und die Vakuumtrocknung den erforderlichen Wasserentzug aufbringen.

Tabelle 6-10: Übersicht Trocknungsverfahren [227] bis [230]

Verfahren	Ausgangssubstrat	Energieform	Technische Ausführungen	Eigenschaften
Thermische Trocknung	GR Trockenfermentation oder sep. GR	th. Energie (z. B. Abwärmee-nutzung BHKW)	z. B. Band-, Schubwende- und Wirbelschichttrockner	hoher th. Energiebedarf, TS ca. 93 Mass.-%
Biologische Trocknung	schüttfähig, ausreichendes Grobporenvolumen	Biochemisch produzierte th. Energie	Mietensystem, Trocknungstrommel	hoher Flächenbedarf, Dauer 7-21 Tage, ungeeignet für energetische Verwertung, TS max. 75 Mass.-%
Mechanische Trocknung	Gärrest	Mechanische Kräfte (Pressen, Schleudern)		nur Vorentfeuchtung, TS ca. 30 Mass.-%
Vakuum Trocknung	GR aus Trockenfermentation oder sep. GR	Unterdruck, th. Energie	Tellertrockner	Dauer 2-3 Stunden, TS min. 85 Mass.-%
Solare Trocknung	flüssiger und separierter GR	solare Strahlung	strahlungsdurchlässige Hallen	hoher Flächenbedarf, energiearm, TS ca. 80 Mass.-%

GR: Gärrest

In der Pfadbetrachtung wird eine energetische Nutzung durch die Verbrennung von Gärrest-Pellets zu Grunde gelegt, da sich die thermochemischen Konversionsverfahren der Pyrolyse und Vergasung im Stadium der Forschung und Entwicklung befinden und marktverfügbare Anlagen als kurzfristig nicht absehbar erscheinen. Die aus den Grundlagen resultierenden spezifischen Massen- und Inhaltsstoffverteilungen sind in Abbildung 6-14 in einem Flussdiagramm aufgeführt. Die Ergebnisse stellen wiederum einen theoretisch abgebildeten, schematischen Verfahrensweg dar und können daher in der Praxis erheblich abweichen.

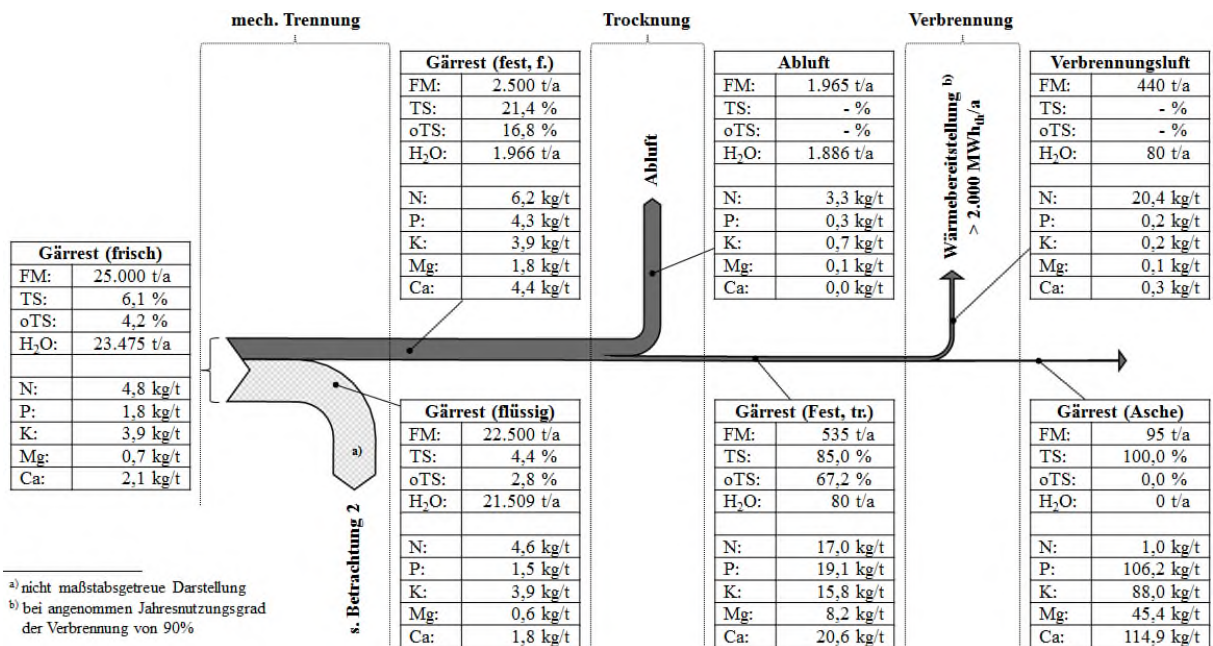


Abbildung 6-14: Gärrestverwertungspfad: Energetische Nutzung

Durch die mechanische Trennung der frischen Gärreste erfolgt vor allem eine erhebliche Massenverteilung, die in Abbildung 6-14 bewusst nicht maßstabsgetreu dargestellt wurde. Von den eingesetzten 100 % Gärresten verbleiben lediglich 10 Mass.-% in der Feststoffphase mit einem TS-Gehalt von 21,4 %. Der Großteil von 90 Mass.-% bildet die Flüssigphase mit einem TS-Gehalt von 4,4 %. Durch die Trocknung wird der TS-Gehalt der Feststoffphase auf 85 % erhöht. Durch das Austreiben eines großen Teils des flüssigen Stoffanteils, steigt der relative Anteil an organischer Trockensubstanz, der als zentrale Größe den Energieinhalt des Gärrestes beschreibt, auf 67,2 %. Durch die Verbrennung wird der größte Teil des Stickstoffs und des Schwefels über die Verbrennungsluft abgeführt. Die Nährstoffe verbleiben bei Verbrennung in der Feuerraumasche. Die Masse der Feststoffphase verringert sich bis zur verfahrensbedingten Festraumasche um mehr als 95 %.

Unter den beschriebenen Voraussetzungen nach der mechanischen Vortrocknung und einem mittleren Brennwert von 13.000 kJ/kg ergibt sich theoretisch ein energeti-

scher Überschuss von ca. 1,9 kWh pro kg mechanisch vorgetrocknetem Gärrests zur anderweitigen Nutzung. Die thermische Trocknung ist einberechnet.

Bei der Auswahl des Verfahrens zur thermischen Nutzung ist der Ascherweichungspunkt von maßgeblicher Bedeutung. Dieser ist Abhängig von den Inhaltsstoffen. insbesondere Kalium verringert den Ascheerweichungspunkt. Calcium erhöht in dagegen, so dass eine Zugabe von z.B. Kalk eine Anhaftung von Asche im Brennraum verhindern kann.

7 Kernaussagen

In diesem Abschnitt werden aus den Projektergebnissen abgeleitete Kernaussagen dargestellt. Sie sollen helfen, dass Bioabfall oder biogene Reststoffe nachhaltig in Biogas umgewandelt und somit nutzbar gemacht werden können. Ergänzend zu den in diesem DVGW-Forschungsvorhaben abgeleiteten Kernaussagen bzgl. zur nachhaltigen Erzeugung von Biogas wird an dieser Stelle auf das DVGW-Forschungsprojekt „Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland (Biogasatlas)“ [216] verwiesen. In dieser Studie wurde das Biogaspotential in Deutschland unter Beachtung des Trinkwasser- und des Bodenschutzes sowie gaswirtschaftlicher Aspekte ermittelt. In [216] sind ferner Handlungsempfehlungen bzgl. Düngepraxis, Genehmigungspraxis, Gärrestmanagement und Anbau von Nahrungs- und Futtermittel sowie von Energiepflanzen zusammengefasst, die durch das hier vorgestellte Forschungsvorhaben detailliert werden. Allgemein sind die Grundsätze und Maßnahmen einer gewässerschützenden Landbewirtschaftung in dem DVGW-Arbeitsblatt W 104 [218] zusammengefasst.

Die in den DVGW-Forschungsprojekten erarbeiteten Ergebnisse sind in die von der Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. herausgegebenen Anforderungen an die Verwertung von Gärprodukten in Wasserschutzgebieten der Bundesgütegemeinschaft Kompost eingeflossen [3], die in Zusammenarbeit mit dem DVGW erarbeitet wurden. Aus Sicht des Gewässer- und Grundwasserschutzes können diese durch das Positionspapier des DVGW zur „Energiepflanzenproduktion und Einsatz von Gärrückständen aus Biogasanlagen aus Sicht des Gewässerschutzes“ [217] weiter verschärft werden.

Kernaussagen Gesetze und Verordnungen

- Die Nutzung von Bioabfall und biogenen Reststoffen hängt wesentlich von den rechtlichen Rahmenbedingungen ab. Die unterschiedlichen den Bioabfall sowie die biogenen Reststoffe betreffenden Gesetze und Verordnungen sollten aufeinander abgestimmt werden, um eine Nutzung zu vereinfachen und klare Rahmenbedingungen zu schaffen.
- Bereits in der konzeptionellen Vorplanungsphase von Biogas- und Einspeiseanlagen sind ausgewiesene Vorzugsgebiete und konkret zu benennende Standorte von Biogas- und Einspeiseanlagen hinsichtlich einer möglichen Umweltgefährdung zu beurteilen. Dies kann in Form einer Gefährdungsabschätzung im Sinne der §§ 7 und 9 BBodSchG erfolgen.
- Die untere Wasserbehörde sollte in die Genehmigung eingebunden werden, um bei problematischen Substraten einen Boden und Gewässer- bzw. Grundwasserschutz gewährleisten zu können.

- Grenzwerte für diverse Schadstoffe für die Ausbringung der Gärreste fehlen und sollten festgeschrieben werden.

Kernaussage Potentiale Einsatzstoffe

- Ein wesentlicher Anteil der biogenen Abfall- und Reststoffe wird bereits genutzt. Eine Nutzung in der Fermentation ist häufig wirtschaftlich nicht umsetzbar.
- Das Potenzial der Bioabfälle und Reststoffe ist im Vergleich zu nachwachsenden Rohstoffen deutlich geringer.
- Das Hauptpotential stellt der gesammelte Bioabfall dar. Allerdings wird er momentan hauptsächlich in der Kompostierung verarbeitet.

Kernaussagen Technologie Gesamtprozesskette

- Die Fermentation von Abfall- und Reststoffen ist unter Beachtung der Nährstoffsituation bei der Fermentation problemlos möglich. Gärversuche sollten zur Auslegung einer Biogasanlage im Vorfeld durchgeführt werden, um den Nährstoffbedarf zu ermitteln und die Biogasausbeuten bei der Mitvergärung von Co-Substrate abschätzen zu können.
- Co-Substrate können einen wesentlichen Einfluss auf die Biogasausbeute von Abfallanlagen haben.
- Die Technologie zur Fermentation ist vorhanden.
- Die Nassfermentation kann flexibel auf unterschiedliche Substrate eingestellt werden.
- Die Reaktoren mit Propfenströmung und die Durchflussspeicherverfahren sind energetisch deutlich besser als die Perkolationsverfahren.
- Die Technologie zur Abtrennung problematischer Minorkomponenten aus Biogasen bedarf noch weiterer Entwicklung, um eine hohe Effizienz zu erreichen.
- Merkaptane, Siloxane und Kohlenwasserstoffe größer C_4 müssen für die Auslegung und für den Betrieb der Gasaufbereitung grundsätzlich beachtet werden. Andere Minorkomponenten können je nach eingesetztem Substrat auftreten.
- Vor der Auslegung einer Aufbereitungsanlage ist eine genaue Kenntnis der Rohbiogaszusammensetzung und der Schwankungsbreiten notwendig.
- Insgesamt ist Entwicklungsbedarf bei der Aufbereitungstechnologie identifiziert worden, um zusätzliche Kosten deutlich unter 0,1 Cent/kWh erreichen zu können.
- Aufgrund stark unterschiedlicher und nicht immer klar zu definierenden Substrate (Bioabfall und Reststoffe) sollten regelmäßige Gasmessungen auf Minorkomponenten durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass keine problematischen Stoffe in das Erdgasnetz eingetragen werden.

Kernaussagen Gärreste

- Bei der Ausbringung von Gärresten können unterschiedliche Grenzwerte aus der Düngemittelverordnung, der Bioabfallverordnung und der Klärschlammverordnung Anwendung finden. Dies führt zu unklaren Zuständen. Die Grenzwerte sollten harmonisiert werden.
- Für mehrere Stoffe sind keine anwendbaren Grenzwerte definiert. Für Ausbringung unter Beachtung wasserwirtschaftlicher Belange sollten Grenzwerte definiert werden.
- Gärreste können aufgrund der Vielfalt von eingesetzten Substraten unterschiedlichste Schadstoffe aufweisen. Diese sind vor einer Ausbringung zu identifizieren, zu quantifizieren und zu bewerten. Eine Hilfestellung gibt die DVGW-BGK-Information „Eignung von Gärprodukten aus Biogasanlagen für die landbauliche Verwertung in Trinkwasserschutzgebieten für Grundwasser“ vom 19. Juni 2013. In dieser Information sind die Ergebnisse des vorliegenden Forschungsvorhabens eingeflossen.
- Eine Abschätzung des Abbaus bzw. der Mobilisierung der Schadstoffe im Boden ist in diesem Projekt nicht möglich gewesen. Hier besteht somit weiterer Untersuchungs- und Forschungsbedarf.
- Die Schwankungsbreite der Schadstoffkonzentrationen im Gärrest ist bedingt durch die unterschiedlichen Substrate sehr hoch. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um statistische Aussagen bzgl. Mittelwerte und Schwankungsbreiten treffen zu können.
- Eine Gärrestaufbereitung besteht zum Stand heute maximal aus einer Fest-Flüssig-Trennung.
- Die definierte Entfernung von Schadstoffen aus den Gärresten muss noch erforscht und entwickelt werden.
- Eine thermische Nutzung von insbesondere stark kontaminierten Gärresten ist möglich und kann einen signifikanten Beitrag zum Wärmehaushalt des Gesamtsystems liefern.

8 Literatur

- [1] DVGW; Erzeugung von Biomasse für die Biogasgewinnung unter Berücksichtigung des Boden- und Gewässerschutzes; Wasser Nr. 73; August 2010
- [2] Kiefer, J., Ball, T., Karch, U., Köppel, W.: Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Energiepflanzenanbau und Gewässerschutz; Hrsg. Graf, F.; Bajohr, S., 2. Auflage,; Kapitel 13; Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 2013, ISBN 978-3-8356-3197-0
- [3] DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.), BGK (Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.). 2013: Eignung von Gärprodukten aus Biogasanlagen für die landbauliche Verwertung in Trinkwasserschutzgebieten für Grundwasser DVGW-BGK-Information vom 19.06.2013. <http://www.dvgw.de/wasser/ressourcenmanagement/gewaesserschutz/energiepflanzen-und-gaerprodukte/> abgerufen am 25.6.2013
- [4] FNR: Basisdaten Bioenergie Deutschland. Bestell.-Nr. 469; August 2013
- [5] Biogaspartner: www.biogaspartner.de. Stand Mai 2014
- [6] Verordnung über den Zugang zu Gasversorgungsnetzen (Gasnetzzugangsverordnung - GasNZV), Ausfertigungsdatum: 03.09.2010, "Gasnetzzugangsverordnung vom 3. September 2010 (BGBl. I S. 1261), die durch Artikel 4 der Verordnung vom 30. April 2012 (BGBl. I S. 1002) geändert worden ist", Stand: Geändert durch Art. 4 V vom. 30.4.2012 I 1002
- [7] http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen, Stand Januar 2014
- [8] Nachhaltiger Biogasausbau-Substrate zur Biogaserzeugung, Materialband B, IFEU & Partner, im Rahmen des BMU Forschungsvorhabens „Optimierung für einen nachhaltigen Ausbau der Biogaserzeugung und –nutzung in Deutschland“, FKZ: 0327544, Autoren: Jaqueline Daniel, Regine Vogt, Mai 2008
- [9] EEG - Erneuerbare-Energien-Gesetz, Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien vom 25. Oktober 2008 mit der letzten Änderung BGBl Nr. 49 vom 20.12.2012 S. 2730, Gl.-Nr.: 754-22
- [10] Übersicht über Vergütungssätze für Strom aus Biomasse gemäß dem EEG 2012, Fachverband Biogas e.V., Stand Oktober 2012, abgerufen 03.11.2013, www.biogas.org
- [11] EEG-Novelle 2012 – Die wesentlichen Änderungen für bestehende und neu zu errichtende Biogasanlagen, FnBB – Fördergesellschaft für nachhaltige Bioenergienutzung e.V., abgerufen 11/2013, www.fnbb.de
- [12] Biomasse-Verordnung; Konsolidierte geändert 24.2.2012 (BGBl S. 212)
- [13] KWKG - Kraft-Wärme-Kopplungsgesetz; Gesetz für die Erhaltung, die Modernisierung und den Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung mit der letzten Änderung BGBl. I Nr. 19 vom 07.08.2013 S. 3154, Gl.-Nr.: 754-18

- [14] Die Neuerungen des KWKG 2012 im Überblick, Publiziert am 12.06.2012, <http://www.bhkw-infothek.de/nachrichten/8226/2012-06-12-die-neuerungen-des-kwkg-2012-im-ueberblick/>
- [15] KWK-Referentenentwurf Stand 30.11.2011, www.bhkw-infozentrum.de
- [16] KrW-/AbfG - Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz, Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen vom 27. September 1994 (BGBl. I 1994 S. 27059 mit letzter Änderung vom 17.08.2012 S. 1726, Gl.-Nr.: 2129-27-2
- [17] KrWG – Kreislaufwirtschaftsgesetz, Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen vom 24. Februar 2012, (BGBl. Nr. 10 vom 29.02.2012 S. 212 Inkrafttreten; 08.04.2013 S. 734 ;22.05.2013 S. 1324 Inkrafttreten Gl.-Nr.: 2129-56)
- [18] BioAbfV – Bioabfallverordnung, Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 21. September 1998 mit letzter Änderung vom BGBl. I 1998 S. 2955; 23.04.2012 S. 611, Gl.-Nr.: 2129-27-11
- [19] Verordnung zur Änderung der Bioabfallverordnung, der Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsverordnung und der Düngemittelverordnung (BioAbfVuaÄndV); vom 23.04.2012 BGBl. I S. 611 (Nr. 17); Geltung ab 01.05.2012 Novelle der BioabfallVO;
- [20] Homepage des Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Publikationen abgerufen Juni 2012 unter www.bmu.de/abfallwirtschaft/abfallrecht/national/doc/40696.php
- [21] BioAbfV – Bioabfallverordnung, Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden vom 4. April 2013 (BGBl. I Nr. 16 vom 08.04.2013 S. 658, Gl.-Nr.: 2129-27-2-11)
- [22] AVV - Abfallverzeichnis-Verordnung, Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis, vom 10. Dezember 2001, zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 24. Juli 2002 (BGBl. I S. 2833)
- [23] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV), Ausfertigungsdatum: 05.12.2012, (BGBl. I S. 2482)
- [24] Aufwand und Nutzen einer optimierten Bioabfallverwertung hinsichtlich Energieeffizienz, Klima- und Ressourcenschutz; von Dr.-Ing. Michael Kern, Dipl.-Ing. Thomas Raussen, u.a.; Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, August 2010
- [25] Abfallentsorgung - Fachserie 19 Reihe 1 – 2009, Herausgeber Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2011, erschienen am 22. Juli 2011, Artikelnummer 2190100097004

- [26] Umweltstatistikgesetz (UStatG), vom 16. August 2005 (BGBl. I S. 2446), zuletzt am 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert
- [27] Homepage der Abfallwirtschaft und Stadtreinigung Freiburg GmbH, Informationen Biotonne, abgerufen 02/2012 über www.abfallwirtschaft-freiburg.de
- [28] Einführung und Optimierung der getrennten Sammlung zur Nutzbarmachung von Bioabfällen, VHE & BGK, Mai 2009
- [29] Biomasse als erneuerbarer Energieträger: eine technische, ökologische und ökonomische Analyse im Kontext der übrigen erneuerbaren Energien; Hans Hartmann und M. Kaltschmitt; (Hrsg.): Landwirtschaftsverlag, Münster 2002, ISBN 3-7843-3197-1]
- [30] Klimaschutz durch Biomasse – Sondergutachten; SRU Sachverständigenrat für Umweltfragen, Juli 2007, Erich Schmidt Verlag
- [31] Verfügbarkeit der Biotonne, Oechtering, A. (2007), Potential zur Optimierung und zum Ausbau der Kompostierung, Wiemer, K. und Kern, M. (Hrsg.): Weiterentwicklung der biologischen Abfallbehandlung vor dem Hintergrund der TA Luft und EEG, S. 85-100
- [32] Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle, Ifeu-Institut & Öko-Institut, Februar 2007
- [33] Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeit von Biomasse, Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW, Band 2: Biomassepotenziale in Deutschland, Nutzungstechniken und ökonomisch-ökologische Bewertung ausgewählter Nutzungspfade, Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (2005)
- [34] KOHL, U. (2007): Anfall, Behandlung und Verwertung von Speiseresten in Deutschland und der EU, Vortrag zum Seminar „Verwerten und Entsorgen von Speiseresten“ in Hamburg am 26. Oktober 2007, unveröffentlicht.
- [35] HILGER, J. (2000): Struktur- und Absatzplanung für die Verwertung von Speiseresten als Futtermittel. Diss. Universität Bonn.
- [36] Artikel: Aus Müll Geld machen - Lebensmittel als Energie-Erzeuger von Manuel Heckel und Silvia Liebrich, Süddeutsche Zeitung am 16. Oktober 2010
- [37] Erler, R., Hüttenrauch, J., Schuhmann, E., Graf, F., Köppel, W., Kiefer, J., Ball, T., Fischer, T., Knappertsbusch, V., Dresen, B.: Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland (Biogasatlas); DVGW-forschungsvorhaben Abschlussbericht 30 September 2013
- [38] Prognos bzw. Sondergutachten des Sachverständigenrates für Umweltfragen, Klimaschutz durch Biomasse, 2007
- [39] Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse: Biomassepotenziale in Deutschland, Nutzungstechniken und ökonomisch-ökologische Bewertung ausgewählter Nutzungspfade, IE Leipzig, 2005

- [40] Energie aus biogenen Rest- und Abfallstoffen, Forschungszentrum Karlsruhe Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse, Juli 2003
- [41] Dr.-Ing. Martin et al., Energiegewinnung aus Biomasse - Externe Expertise für das WBGU-Hauptgutachten 2003, "Welt im Wandel: Energiewende zur Nachhaltigkeit", 2003
- [42] Bildquelle: www.formata-recycling.de/?id_kategorie=1&id_webseite=33
- [43] Bildquelle: www.bohn-naturenergie.de/70/Handel/NAWARO-Holz.html
- [44] Bildquelle: [www.abfallratgeber-bayern.de/arpa/komunal3.nsf/\(Images\)/DEB72098D241E31EC12570D7003D7ED4/\\$FILE/Strauchschnitt.JPG](http://www.abfallratgeber-bayern.de/arpa/komunal3.nsf/(Images)/DEB72098D241E31EC12570D7003D7ED4/$FILE/Strauchschnitt.JPG)
- [45] Bildquelle: www.bio-qz.de/uploads/pics/Grasschnitt.jpg
- [46] Bildquelle: www.biotec-entsorgung.com/leistungen/speisereste.html
- [47] Bildquelle: <http://wendlandnet.de/index.php/artikel/20090218/biogasanlage-bardowick>
- [47] Erler, R.: Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland. DVGW-Projekt, Bearbeitungsstand 2012.
- [48] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV). Ausfertigungsdatum: 16.12.2008, http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_mv_2008/gesamt.pdf, Abruf 14.11.2012.
- [49] Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung - BioAbfV). Ausfertigungsdatum: 21.09.1998. <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bioabfv/gesamt.pdf>, Abruf 14.11.2012.
- [50] Köppel, W., Schreck, H., Lubenau, U., Erler, R.: Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“; DVGW-Forschungsvorhaben G1 07 07 A/B Endbericht (2009)
- [51] Köppel, W., Schreck, H., Lubenau, U., Erler, R.: Monitoring Biogas II; DVGW-Forschungsvorhaben G1 03 01 Endbericht (2013)
- [52] DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V., Technische Regel Arbeitsblatt G 262, September 2011
- [53] Köppel, W., Ortloff, F., Erler, R., Petzold, S.; „Vermeidung und Entfernung von Sauerstoff bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz“; Abschlussbericht DVGW-Forschungsvorhaben G1/05/10 (2011)
- [54] Lange F. 2009: Süßstoffe im Wasserkreislauf. TZW (Technologiezentrum Wasser) (Hrsg.): TZW aktuell - Nachrichten aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe Aktuelle Information (Juni 2009).
- [55] BGK (Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.). 2006: Methodenbuch zur Analyse organischer Düngemittel, Bodenverbesserungsmittel und Substrate. BGK (Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.) (Hrsg.): 5. Auflage.

- [56] AOAC (Association of Analytical Communities). 2002: AOAC Official Method 991.14 Coliform and Escherichia Coli counts in foods. 1-2.
- [57] Feuerpfeil I., Szewczyk R., Hummel A. 2002: Die mikrobiologischen Nachweisverfahren der neuen Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001). Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 45: 12/2002, 1006-1009.
- [58] Lange F. T., Brauch H.-J. 2008: Perfluorierte Verbindungen in deutschen Rohwasserressourcen. energie | wasser-praxis 04/2008[51], 46-51.
- [59] UBA (Umweltbundesamt). 2009: Per- und polyfluorierte Chemikalien. Einträge vermeiden - Umwelt schützen. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3812.pdf> , 1-17. Dessau-Roßlau
- [60] Zangl S., Blepp M., Marquardt M., Moch K., Wirth O., Homburg O., Temme C. 2012: Nationale Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – PBDE und PFOS in Erzeugnissen und im Recyclingkreislauf. Öko-Institut e.V., Ökopol-Institut für Ökologie und Politik GmbH, Eurofins GfA Lab Service GmbH (Hrsg.): FKZ 3710 63 415 im Auftrag des Umweltbundesamts, 1-294.
- [61] Deutscher Naturschutzring EU Koordination. 2013: Weg frei für Richtlinie über prioritäre Stoffe. <http://www.eu-koordination.de/umweltnews/news/wasser-meere/2062-weg-frei-fuer-richtlinie-ueber-prioritaere-stoffe> abgerufen am 13.5.2013
- [62] BMU (Bundesministerium für Umwelt N. u. R. 2010: Neufassung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) - 2. Arbeitsentwurf - (noch nicht innerhalb der Bundesregierung abgestimmt). Stand: 20.08.2010,
- [63] Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg. 2001: Ministerin Gerdi Staiblin: "Risiko-Minimierung bei Klärschlammverwertung erforderlich". http://www.mlr.badenwuerttemberg.de/Ministerin_Gerdi_Staiblin_Risiko_Minimierung_bei_Klaerschlammverwertung_erforderlich/6050.html&suchtext=kl%C3%A4rschlamm abgerufen am 7.5.2013
- [64] BMELV (Bundesministerium für Verbraucherschutz E. u. L. 2012: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012). BGBl I S. 2482. 6.5.2013.
- [65] Europäisches Parlament und Rat. 2004: Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29.04.2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:158:0007:0049:DE:PDF> Amtsblatt der Europäischen Union L 158.
- [66] UBA (Umweltbundesamt). 2012: Maßnahmen zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihrer Rückstände in das Rohwasser zur Trink-

- wasseraufbereitung. Empfehlung des Umweltbundesamtes vom 30.08.2011 nach Anhörung der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz 1/2012, 143-149. Springer-Verlag
- [67] Götz K., Benzing C., Deffner J., Keil F. 2013: Kommunikationsstrategien zur Schärfung des Umweltbewusstseins im Umgang mit Arzneimitteln. ISOE-Studientexte, Nr. 16, Forschungsvorhaben 37 08 61 400 des Umweltbundesamtes, unter Mitarbeit von Barbara Birzle-Harder, Linda Strelau, Christoph Siegl, 1-74. Frankfurt am Main, ISOE (Institut für sozisl-ökologische Forschung GmbH)
- [68] Metoprolol ratio-Arzneimittelinformationen. 2013 <http://www.apothekenumschau.de/do/extern/medfinder/medikament-arzneimittel-information-Metoprolol-ratio-50-Tabletten-A09924.html> abgerufen am 13.5.2013
- [69] Brauch H.-J., Fleig M., Schmitt M. 2011: Wesentliche Ergebnisse aus dem ARW-Untersuchungsprogramm 2010. Geschäftsstelle der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.(ARW) (Hrsg.): ARW Jahresbericht 2010. [1], 9-51. Köln
- [70] Ibuprofen. 2013<http://www.jameda.de/gesundheits-lexikon/ibuprofen/> © 2008, wissenmedia GmbH, Gütersloh / München abgerufen am 14.5.2013
- [71] Ministerium für Umwelt K. u. E. B.-W. 2012: Anthropogene Spurenstoffe im Gewässer - Spurenstoffbericht Baden-Württemberg 2012. Ministerium für Umwelt K. u. E. B.-W. (Hrsg.): 1-90. Stuttgart
- [72] Europäische Kommission. 2012: Directive (Proposal) of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pdf/com_2011_876.pdf , 1-35. 13.5.2013.
- [73] Hogan P. 2013: Irish EU Presidency secures agreement on 'Priority Substances' in Water. http://www.eu2013.ie/news/news-items/20130417_enviprioritywaterdialoguepr/Pressemitteilung vom 17.04.2013.
- [74] Carbamazepin. 2013<http://www.jameda.de/gesundheits-lexikon/carbamazepin/> © 2008, wissenmedia GmbH, Gütersloh / München abgerufen am 14.5.2013
- [75] IAWD (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Donaueinzugsgebiet), IAWR (Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet), RIWA-Maas-Meuse. 2008: Donau -, Maas - und Rhein - Memorandum 2008. <http://www.arww.org/dokumente/memoranden/> , 1-20.
- [76] Dieter H. H., Götz K., Kümmerer K., Rechenberg J., Keil F. 2010: Handlungsmöglichkeiten zur Minderung des Eintrags von Humanarzneimitteln und ihren Rückständen in das Roh- und Trinkwasser. Statusbeschreibung und Empfehlungen aus einem Fachgespräch, das Umweltbundesamt (UBA) und

- Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) am 21./22. Januar 2010 in Berlin auf Anregung des Bundesministeriums für Gesundheit (Ref 324) durchführten. <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/4024.html> , 1-26. Berlin/Frankfurt am Main
- [77] ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), ATT (Arbeitsgemeinschaft Trinkwassertalsperren e.V.), AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), AWE (Arbeitsgemeinschaft der Wasserversorger im Einzugsgebiet der Elbe), AWWR (Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr), DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). 2010: Memorandum - Forderungen zum Schutz von Fließgewässern und Talsperren zur Sicherung der Trinkwasserversorgung. http://www.trinkwassertalsperren.de/fileadmin/att/pdf/110113_Memorandum_final.pdf, 1-5.
- [78] Brauch H.-J. 2011: Organische Spurenstoffe in Gewässern. Vorkommen und Bewertung. GWF Wasser und Abwasser 11/2011, 1206-1211. ID3886.
- [79] UBA (Umweltbundesamt). 2010: BISPENOL A. Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. UBA (Umweltbundesamt) (Hrsg.): <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3782.pdf> aktualisierte Fassung vom Juli 2010, 1-18. Dessau-Roßlau
- [80] UBA (Umweltbundesamt). 2010: Bisphenol A. Massenchemikalie mit unerwünschten Nebenwirkungen. UBA (Umweltbundesamt) (Hrsg.): <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3782.pdf> aktualisierte Fassung vom Juli 2010, 1-18. Dessau-Roßlau
- [81] Hillenbrand T., Marschelder-Weidemann F., Strauch M., Heitmann K. 2006: Datenblatt Nonylphenol. www.umweltdaten.de/wasser/themen/stoffhaushalt/nonylphenol.pdf 1 Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie"
- [82] Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Union. 2008: Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.12.2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie die Änderung der Richtlinie 2000/60/EG.
- [83] Schweizer C. 24.07.2000: Vorschläge für eine Novelle der Klärschlammverordnung. Klärwerk.Info (Hrsg.): <http://www.klaerwerk.info/Schlammbehandlung/Vorschlaege-fuer-eine-Novelle-der-Klaerschlammverordnung> abgerufen am 3.6.2013, Mainz
- [84] Bay LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt). 2008: Pentachlorphenol (PCP) - UmweltWissen. Bay LfU (Bayerisches Landesamt für Umweltschutz) (Hrsg.):

- http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_50_pentachlorphenol_pcp.pdf, 1-12. Augsburg
- [85] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalienverbotsverordnung - ChemVerbotsV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 13.06.2003, zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 40 des Gesetzes vom 24.02.2012. 2003<http://www.gesetze-im-internet.de/chemverbotsv/> abgerufen am 15.5.2013
- [86] [86]Bundesregierung. 2011: Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV) vom 20.07.2011. BGBl I S. 1429. 16.4.2013.
- [87] UBA (Umweltbundesamt). 2012: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe - Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? - Hintergrundpapier -. UBA (Umweltbundesamt) (Hrsg.): 1-24. Dessau-Roßlau
- [88] Umweltministerium Baden-Württemberg. 2007: Verordnung des Umweltministeriums und Verkehr über Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe und über Programme zur Verringerung der Gewässerverschmutzung (Gewässerqualitätszielverordnung) vom 10.04.2001 (GBl. S. 382) zuletzt geändert durch Artikel 126 der Verordnung vom 25.04.2007. http://www.rechtliches.de/BaWue/info_GewQZVO.html GBl.2007 Nr.9, 252. 6.6.2013.
- [89] Bundesregierung. 2012: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999 zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24.02.2012. BGBl 2012 Teil I 212 <http://www.gesetze-im-internet.de/bbodschv/index.html> abgerufen am 5.6.2013
- [90] Bundesregierung. 2001: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) in der Fassung der Bekanntmachung vom 28.11.2011. BGBl. Teil I , 2370. 16.1.2012.
- [91] Bundestag. 2012: Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG vom 17.03.1998, zuletzt geändert durch Art. 5 Abs. 30 des Gesetzes vom 24.2.2012. <http://www.juris.de> BGBl.2012 Teil I, 212. ID3944, abgerufen am 17.6.2013.
- [92] UBA (Umweltbundesamt). 2007: Phthalate - Die nützlichen Weichmacher mit den unerwünschten Eigenschaften. UBA (Umweltbundesamt) (Hrsg.): www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3540.pdf Reihe "Hintergrund", 1-24. Dessau-Roßlau
- [93] abgerufen am 3.6.2013, Mainz

- [94] DVWK (Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.). 1994: Bewertung und Auswertung hydrochemischer Grundwasseruntersuchungen. DVWK-Fachausschuss Grundwasserchemie.
- [95] Bundesministerium der Justiz. 2005: Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS). <http://www.umweltbundesamt.de/wgs/archiv/vwvws.pdf> Bundesanzeiger Jg. 57 Nr. 142a, S. 658., abgerufen am 18.6.2013.
- [96] Bundesregierung, BMU (Bundesministerium für Umwelt N. u. R. 2012: Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis. Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV) vom 10.12.2001, zuletzt geändert durch Artikel 5 Absatz 22 des Gesetzes vom 24.02.2012 (BGBl. I S. 212). <http://www.gesetze-im-internet.de/avv/index.html> . 18.6.2013.
- [97] IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung). 2013: 1,4-Dioxan. Gestis-Stoffdatenbank. <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu> abgerufen am 18.6.2013.
- [98] IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung). 2013: 1,3,5-Trioxan. Gestis-Stoffdatenbank. <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu> abgerufen am 18.6.2013.
- [99] Brauch H.-J., Sacher F. 2010: Stellungnahme des DVGW-Technologiezentrums Wasser (TZW) zu 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol (TMDD). <http://www.tzw.de/pdf/abteilungen/portalmeldung/tmdd.pdf> . .
- [100] BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung). 2003: Bewertung von Süßstoffen. http://www.bfr.bund.de/cm/343/bewertung_von_suessstoffen.pdf , 1-3. .
- [101] Europäische Kommission. 2013: Bericht der Kommission über die Aufnahme von Lebensmittelzusatzstoffen in der Europäischen Union. http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit_flavor/flav15_de.pdf ..
- [102] Scheurer M., Brauch H.-J., Lange F. T. 2009: Die süße Seite der Wasseranalytik. HPLC-ESI-MS/MS-Bestimmung von Süßstoff-Spuren aus Wasser. http://www.tzw.de/pdf/abteilungen/analytik/pft_lange_git1009.pdf. GIT Labor Fachzeitschrift 10, 660-663. Darmstadt, GIT Verlag GmbH & Co. KG
- [103] Weiß T., Angerer J. 2004: Belastung der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland durch nitroaromatische Verbindungen - Der Einfluss von Ernährung und Bekleidung -. Institut für Arbeits- S. u. U. d. F.-A.-U. E.-N. (Hrsg.): <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/40195/BWB20007SBer.pdf?command=downloadContent&filename=BWB20007SBer.pdf&FIS=203&highlight=chloranilin> , 1-157. .
- [104] Umweltministerium Baden-Württemberg. 2007: Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums Baden-Württemberg für die Verwertung von als Abfall

- eingestuftem Bodenmaterial. Vom 14. März 2007 - Az.: 25-8980.08M20 Land/3. http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/31725/Bodenaushub_-_Verwaltungsvorschrift.pdf?command=downloadContent&filename=Bodenaushub_-_Verwaltungsvorschrift.pdf .
- [105] LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall). 2003: Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln. 5. Auflage, Stand Teil I: 6.11.2003, Teil II&III: 6.11.1997..
- [106] Kluge R., Wagner W., Mokry M., Dederer M., Messner J. 2008: Inhaltsstoffe von Gärprodukten und Möglichkeiten zu Ihrer geordneten pflanzenbaulichen Verwendung. LTZ (Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg) (Hrsg.): <http://www.landwirtschaft-bw.info/servlet/PB/menu/1190920/index.html>; Abschlussbericht zum MLR-Projekt Nr. 303E, 1-66.
- [109] Abendroth, C.: Berechnung der Energieerträge aus verschiedenen Substraten. BioEnergie Verbund Thüringen e.V., Rudolstadt, 2010
- [110] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Biomasseverordnung – BiomasseV. konsolidierte Fassung vom 01.01.2012
- [111] Forman, C.: Recherchen zu Stoffdaten und Eigenschaften industrieller Reststoffe. DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg, 2012
- [112] Eder, B.; Schulz, H.: Biogas-Praxis – Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit. 4. Auflage, ökobuch Verlag, Staufen, 2007
- [113] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Biogas-Messprogramm II. 1. Auflage, Gülzow, 2009
- [114] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Leitfaden Biogas – Von der Gewinnung zur Nutzung. 5. Auflage, Gülzow, 2010
- [115] Genesys Biogas AG: Merkblatt M101 – Biogasausbeute von Hofdüngern und Co-Substraten. Frauenfeld, 2008
- [116] Graf, F.; Bajohr, S.: Biogas – Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung. Oldenburg Industrieverlag, München, 2011
- [117] Schwarz, B.: Stand und neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der Substratvorbehandlung für den Biomasseinsatz in Biogasanlagen. Sächsische Biogastagung, Groitzsch, Vortrag vom 06.10.2011
- [118] Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft: Faustzahlen Biogas. 2. Auflage, Darmstadt, 2009
- [119] Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft: Biogasausbeuten verschiedener Substrate:http://www.ifl.bayern.de/ilb/technik/10225/?sel_list=40%2C&strsearch=&pos=left, München, 2004
- [120] Nelles, M.; Morscheck, G.: Technologie- und Marktübersicht anaerober Behandlungsverfahren. Fachtagung Hamburg T.R.E.N.D., Skript zum Vortrag, Hamburg, 02.02.2011

- [121] Wesolowski, S; Ferchau, E.; Trimis, D.: Untersuchung und Bewertung organischer Stoffe aus landwirtschaftlichen Betrieben zur Erzeugung von Biogas in Co- und Monofermentationsprozessen. Schriftenreihe des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie; Heft 18/2009, Dresden, 2009
- [122] Weise, A.: Eine wirtschaftliche und verfahrenstechnische Betrachtung mehrstufiger Biogasanlagen unter besonderer Berücksichtigung von Abfallsubstraten. 1. Auflage, GRIN Verlag, München, 2011
- [123] DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V., Technische Regel Arbeitsblatt G 260, März 2013
- [124] DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V., Technische Regel Arbeitsblatt G 262, September 2011
- [125] Bundesministerium der Justiz, Verordnung über den Zugang zu Gasversorgungsnetzen (Gasnetzzugangsverordnung – GasNZV), 03.09.2010
- [126] DVGW-Forschungsstelle, DBI – Gastechnologisches Institut gmbH Freiberg: DVGW-Forschungsvorhaben G 1/05/10-A Vermeidung und Entfernung von Sauerstoff bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, 30.09.2011
- [127] Prechtel, S.; Schneider, R.; Anzer, T.; Faulstich, M.: Mikrobiologische Entschwefelung von Biogas, Workshop "Aufbereitung von Biogas", Braunschweig 2003
- [128] Hofmann, F. et al: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe ISBN 3-00-018346-9, Leipzig 2006
- [129] McKinsey Zicari, S.: Removal of hydrogen sulfid from biogas using cowmanure compost, Graduate School of Cornell University 2003
- [130] BASE TECHNOLOGY GmbH, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik: Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz – ein Praxisvergleich, Solarenergieförderverein Bayern e.V., 2008
- [131] Althaus, W.; Urban, W.: Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse, DVGW/BGW – Studie, 2005
- [132] Schulte-Schulze Berndt, A.: Gasaufbereitung mittels Druckwechseladsorption, Workshop "Aufbereitung von Biogas", FAL Braunschweig 2003.
- [133] Evonik Industries, [Online], <http://www.sepuran.de/product/sepuran/de/Pages/default.aspx>, [Zugriff im September 2012]
- [134] Harasek, M.: Biogasaufbereitung mit der Membrantechnologie am Beispiel des Standorts Bruck/Österreich, 6. Hanauer Dialog "Biogasaufbereitung zu Biomethan", Kassel 2008
- [135] de Pater, J.: Upgrading using cryogenic technology, 6. Hanauer Dialog "Biogasaufbereitung zu Biomethan", Kassel 2008
- [136] Fraunhofer Umsicht: Verbundprojekt Biogaseinspeisung, September 2009

- [137] DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, DBI – Gastechnologisches Institut GmbH Freiberg, Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung G 1 07 07 A/B, Karlsruhe, 2010
- [138] Schulte-Schulze B., Intelligent Utilization of Biogas – Upgrading and Adding to the Grid, Jonköping, Mai 2006
- [139] BMF Haase Energietechnik GmbH: Vocsibox ®, <http://www.bmf-haase.de/produkte/gastechnik/deponienachsorge/>, [Zugriff am 24.01.2014]
- [140] DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, DBI-Gastechnologisches Institut GmbH Freiberg, Abschlussbericht DVGW-Forschungsvorhaben „Monitoring Biogas II“ G 1 03 10, Karlsruhe 2013
- [141] Schmolinski O.: Biogasreinigung mit Aktivkohlen von CarboTech, CarboTech AC GmbH, Essen, Oktober 2011
- [142] Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie: Adsorption an Aktivkohle, <http://www.biogas-netzeinspeisung.at/>, [Zugriff am 24.01.14]
- [143] Portmann M.: Siloxane in der Umwelt und im Klärgas, Baudirektion Kanton Zürich, Zürich, Oktober 2009
- [144] Heinz, H.: Gasreinigung/Gasaufbereitung von Klär, Bio- und Deponiegas, Rytec GmbH, Osnabrück 2005
- [145] Acrona Systems AG: Gasbehandlung, [Zugriff in KW 23, 2013]
- [146] Doczyck, W.: Verfahren und Vorrichtung zum Abscheiden von Siloxanen aus Biogasen, Patentnummer DE19810993A1, 16.09.1999
- [147] Schweigkofler M., Niessner, R.: Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis, Environmental Science & Technology 33, 3680-3685, 1999
- [148] IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestis-deu:sdbdeu>, [Zugriff im September 2012]
- [149] Kohl A., Nielsen R.: "Gas Purification", Gulf Professional Publishing 5th Edition, S. 155, 1997
- [150] Hugo, R., Wagner, R., Holst, T., Großmann, C.: Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen, Patentnummer DE19933301A1, 18.01.2001
- [151] Pinnekamp, J. et. al.: Phosphorrecycling-Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland (PhpBe). Abschlussbericht Verbundvorhaben gefördert durch BmBF , Achen, 2011
- [152] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, Gülzow, 2010.
- [153] N. Windheim, Bewertung der stofflichen und energetischen Nutzung von Gärresten aus Biogasanlagen, Karlsruhe, 2012.

- [154] biogasportal.info, Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., 2012.
- [155] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzower Fachgespräche - Gärrestaufbereitung für eine planzenbauliche Nutzung - Stand und F + E Bedarf, Gülzow, 2009.
- [156] „Kramp Maschinenbau,“ [Online]. Available: http://www.kramp.com/shop/action/itemcatprd_10_3_10701_61415_24331_589904_PSS32520+Pressschneckenseparator. [Zugriff am 15 August 2012].
- [157] „NOCK Maschinenbau GmbH,“ [Online]. Available: <http://www.nock-gmbh.com/de/produkte/press-schnecken-separator/separator-sp-254-1.php>. [Zugriff am 15 August 2012].
- [158] „N.E.S.T Anlagenbau GmbH,“ [Online]. Available: <http://biogas-anlagenbau.n-e-st.de/de/html/3852/pressschneckenseparator.html>. [Zugriff am 15 August 2012].
- [159] KTBL, Faustzahlen Biogas, Darmstadt: KTBL Darmstadt, 2007.
- [160] „Klein Technical Solutions,“ [Online]. Available: <http://www.klein-ts.com/de/pdf/siebbandpresse-snp.pdf>. [Zugriff am 15 August 2012].
- [161] „Klein Technical Solutions,“ Klein Technical Solutions GmbH, [Online]. Available: <http://www.klein-ts.com/index.php>. [Zugriff am 15 August 2012].
- [162] „Biogas Infoboard,“ [Online]. Available: http://www.biogas-infoboard.de/pdf/Seiten61-67%20aus%206.%20Rottaler%20Biom.%20Fachtagung_200%20dpi-6.pdf. [Zugriff am 15 August 2012].
- [163] „GEA Westfalia Separator Group,“ [Online]. Available: <http://www.westfalia-separator.com/de/produkte/dekanter.html>. [Zugriff am 15 August 2012].
- [164] Montag, David Markus: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung : Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Diss., Technische Hochschule Aachen, 2008
- [165] Stumpf, Daniel: Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm. Publikation des Umweltbundesamtes (Hrsg.), Berlin, 2007
- [166] Ingenieurbüro für Gießereitechnik GmbH (Hrsg.): Metallurgisches Phosphor-Recycling. Leipzig, 2009
- [167] a. Entwicklungszentrum, „Studie zur nachhaltigen Verwertung von Gärresten (E115),“ atz Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg, 2005.
- [168] „Abfallforum,“ [Online]. Available: http://www.abfallforum.de/downloads/ks_20_lootsma.pdf. [Zugriff am 15 August 2012].
- [169] „fumatech - Funktionelle Membranen und Anlagentechnologie,“ [Online]. Available: <http://www.fumatech.com/NR/rdonlyres/DBFD618E-EDC6-4B2E-9F1E-925C210639A5/13122/umkehrosrose1.jpg>. [Zugriff am 16 August 2012].

- [170] F. N. R. e.V., Gülzower Fachgespräche Band 32, Weimar: KTBL, 2009.
- [171] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Österreich, Stand der Technik der Kompostierung - Grundlagenstudie, 2005.
- [172] „Dettmer Agrarservice,“ [Online]. Available: <http://www.dettmer-agrarservice.de/wp-content/uploads/2007/05/kompost.jpg>. [Zugriff am 16 August 2012].
- [173] F. Kremer, Interviewee, DISTACT. [Interview]. 11 07 2012.
- [174] H. Höfler, Interviewee, SCHMITT ENERTEC GmbH. [Interview]. 11 07 2012.
- [175] A. Magiera, Interviewee, RIELA Karl-Heinz Knoop e.K.. [Interview]. 02 08 2012.
- [176] .. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V, Faustzahlen Biogas, Darmstadt, 2007.
- [177] „Propellets,“ [Online]. Available: http://www.propellets.at/images/content/images/prod_pel.jpg. [Zugriff am 16 August 2012].
- [178] „AgroEnergien,“ [Online]. Available: <http://www.agroenergien.de/index.php/pelletierung>. [Zugriff am 17 August 2012].
- [179] H. K. J. Group, Interviewee, [Interview]. 07 August 2012.
- [180] H. S. B. Dutchman, Interviewee, [Interview]. 07 August 2012.
- [181] H. H. Qalovis, Interviewee, [Interview]. August 2012.
- [182] „Zeno,“ [Online]. Available: <http://www.zeno.org/Lueger-1904/A/Brikettieren+%5B1%5D>. [Zugriff am 17 August 2012].
- [183] „Weima Maschinenbau BmbH,“ [Online]. Available: <http://www.weima.com/deutsch/brikettieren/brikettieren/brikettieren.htm>. [Zugriff am 16 August 2012].
- [184] „RUF Brikettiersysteme,“ [Online]. Available: <http://www.brikettieren.de/index.php?id=59>. [Zugriff am 16 August 2012].
- [185] „DIPIU Macchine Impianti,“ [Online]. Available: http://www.dipiu.com/index_de.html. [Zugriff am 16 August 2012].
- [186] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken, Verfahren, Berlin: Springer, 2009.
- [187] C. Gerdes, Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem Hamburger-Wirbelschichtverfahren, Hamburg, 2001.
- [188] L. Albright, B. Crynes und W. Corcoran, Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice, New York: Academic Press, 1983.
- [189] D. Meier, „Pyrolyseöle als Zwischenprodukte bei der Kraftstofferzeugung,“ FVS Fachtagung, Stuttgart, 2003.
- [190] C. Rösch und D. Wintzer, „Monitoring "Nachwachsende Rohstoffe" - Vergasung und Pyrolyse von Biomasse - Zweiter Sachstandsbericht,“ Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, 1997.

- [191] G. Cerbe, Grundlagen der Gastechnik: Gasbeschaffung - Gasverteilung - Gasverwendung, München: Carl Hanser Verlag, 2008.
- [192] P. Quicker, „Thermochemische Veredlung von Biomasse - Chancen und Risiken,“ Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe, RWTH Aachen, 2010.
- [193] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien, 2012.
- [194] G. Somlo, Über die Reduktion von Kohlenstoffoxyden zu Methan, Zürich: Dissertations-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co., 1945.
- [195] D. Unruh, M. Rohde und G. Schaub, „Fischer-Tropsch Synthese von Kohlenwasserstoffen ausgehend von Biomasse – In-situ H₂O-Abscheidung und Verbesserung der Kohlenstoff-Nutzung,“ in Regenerative Kraftstoffe - Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven, Stuttgart, 2003.
- [196] M. S. v. Pilsach, Interviewee, Spanner Re² GmbH. [Interview]. 31 Juli 2012.
- [197] N. Eisenblätter, Interviewee, bioenergy systems N.V.. [Interview]. 27 Juli 2012.
- [198] A. Schwarz, Interviewee, BD AgroRenewables GmbH & Co. KG. [Interview]. 7 August 2012.
- [199] M. Hülscher, Interviewee, Qalovis Farmer Automatic Energy GmbH. [Interview]. 8 August 2012.
- [200] M. Kratzeisen, N. Starcevic und J. Müller, „Den Eigenschaften der Roststoffe auf der Spur,“ Erneuerbare Energien, September 2009.
- [201] V. Scholz und H. J. H. A. Hellebrand, „Energiepflanzen im Vergleich,“ 2006.
- [202] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., „Pelletheizungen - Marktübersicht,“ Gülzow, 2010.
- [203] U. Dobler, Interviewee, A.P. Bioenergietechnik GmbH. [Interview]. 12 07 2012.
- [204] N. Starcevic, M. Kratzeisen, C. Maurer, M. Martinov und J. Müller, „Emissionen bei der Verbrennung von Gärresten aus Biogasanlagen,“ Landtechnik, Februar 2009.
- [205] M. Arndt und R. Wagner, Einführung in die Gärresteverbrennung, Straubing: C.A.R.M.E.N.-Fachgespräch, 2009.
- [206] D. B. GmbH, Datenblatt - ÖKOTHERM Biomasse-Heizanlagen, Wolnzach, 2008.
- [207] T. Raussen und A. Lootsma, „Verfahren der Gärrestaufbereitung,“ 2008.
- [208] Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing- und Entwicklungs-Netzwerk, „C.A.R.M.E.N - Service / Glossar,“ [Online]. Available: http://www.carmen-ev.de/dt/service/glossar/glossar_ab.html. [Zugriff am 7 August 2012].
- [209] U. Hartfelder, „Zukunft der Energieversorgung der Gemeinde Schnelldorf,“ Schnelldorf, 2009.

- [210] DIN 51624: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Erdgas - Anforderungen und Prüfverfahren; Februar 2008
- [213] Götz, M., et al.: Optimierungspotential von Wäschen zur Biogasaufbereitung, Teil 1 – Physikalische Wäschen, Chemie Ingenieur Technik No. 6, S 1 -10, Weinheim 2011
- [214] Köppel, W. et al.: Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung – G 1 07 07, DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe 2009
- [215] MT-BioMethan GmbH: Gasaufbereitung mit MT-Aminwäsche, <http://www.mt-biomethan.com/de/produkte/gasaufbereitung-aminwaesche.html>, [Zugriff am 03.05.2013]
- [216] Erler R., Krause H., Hüttenrauch J., Schuhmann E., Knappertsbusch V., Dresen B., Kiefer J., Ball T., Fischer T., Graf F., Köppel W. 2013: Potenzialstudie zur nachhaltigen Erzeugung und Einspeisung gasförmiger, regenerativer Energieträger in Deutschland. Abschlussbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben GW2/01/10, 1-392.
- [217] DVGW (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.). 2008: Energiepflanzenproduktion und Einsatz von Gärrückständen aus Biogasanlagen aus Sicht des Gewässerschutzes - Positionspapier. DVGW (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.) (Hrsg.): http://www.dvgw.de/fileadmin/dvgw/wasser/ressourcen/energiepflanzen_rev1.pdf , 1-15. Bonn, 26.11.2008
- [218] DVGW (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.). 2004: Arbeitsblatt W104 - Grundsätze und Maßnahmen einer gewässerschützenden Landwirtschaft. Technische Regel Ausgabe 10/2004. ISSN 0176-3504. Bonn, WVGW-Verlag
- [219] DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). 2011: Gewässerschutz und chemischer Pflanzenschutz - Positionspapier vom 21.11.2011. 1-5. Bonn
- [220] Bundesregierung. 2002: Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen, und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG) zuletzt geändert durch Art. 2 des Gesetzes vom 27.06.2012 (BGBl. S. 1421). www.juris.de .
- [221] Bundesregierung. 1997: Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen) (4. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14.03.1997 (BGBl. I S. 504), zuletzt geändert durch Artikel 7 des Gesetzes vom 17.08.2012 (BGBl. I S. 1726). www.juris.de .
- [222] Bundestag, Bundesrat. 2010: Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVPG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 24.02.2010 (BGBl. I S.

- 94), geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 21.01.2013 (BGBl. I S. 95).
<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/uvpg/gesamt.pdf> .
- [223] Kiefer J., Ball T., Karch U., Köppel W. 2009: Bewertung der langfristigen Auswirkungen auf Boden, Pflanze, Luft und Wasser bei der Erzeugung von Biogas und der Einspeisung in das Erdgasverteilnetz. http://www.dvgw.de/fileadmin/dvgw/meindvgw/forschung/gw1_01_07ab.pdf Abschlussbericht des DVGW-Projektes GW1/01/07-A/B. Bearbeitet durch das DVGW - Technologiezentrum Wasser Karlsruhe und die DVGW-Forschungsstelle Karlsruhe. Juli 2009, 1-86.
- [224] Bundesregierung. 2010: Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV) vom 09.11.2010. <http://www.bmu.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/grundwasser-verordnung-grwv/> BGBl 2010 I S. 1513.
- [225] BMELV (Bundesministerium für Ernährung L. u. V. 21.07.2010: Verordnung über das Inverkehrbringen und Befördern von Wirtschaftsdünger - WDüngV. Bundesministerium der Justiz (Hrsg.). Ausfertigungsdatum 21.7.2010.
- [226] Avila, A. K. do Nascimento: Vakuum-Siede-Behandlung zur Trocknung fester Abfallstoffe und Maissilage; Dissertation technische Universität Braunschweig 2008
- [227] Kranert, M., Cord-Landwehr, K. (Hrsg.): Einführung in die Abfallwirtschaft; 4. Auflage; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden: 2010
- [228] RAUSSEN, T., LOOTSMA, A., KERN, M.: Verwertung von Gärresten aus Bioabfall: Rahmenbedingungen und Technik der Aufbereitung. In K. Wiemer, M. Kern u. T. Raussen (Hrsg.): Praxis der Verwertung von Biomasse aus Abfällen. S. 129–144 (2010)
- [229] RAUSSEN, T., LOOTSMA, A.: Am Ende anfangen – die Aufbereitung von Gärresten stellt für große Vergärungsanlagen einen maßgeblichen Verfahrensschritt dar. Müllmagazin (2), S. 14-20. (2008)
- [230] Quentmeier, V.: Solare Klärschlamm-trocknung. Abfallforum "Solare Klärschlamm-trocknung" (2005)