Energieforschungsprogramm

# Publizierbarer

Endbericht

**Programmsteuerung:** Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung: Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

# Endbericht

erstellt am 28/10/2020

# Projekttitel:

# **BioAdd-Additiveinsatz** zur qualitätserhaltenden Lagerung von Holzhackgut

Projektnummer: 858837

Ausschreibung	3. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/08/2017
Projektende	31/07/2020
Gesamtprojektdauer	36 Monate
(in Monaten)	
ProjektnehmerIn	Management Center Innsbruck
(Institution)	Studiengang für Umwelt-, Verfahrens- und Energietechnik
AnsprechpartnerIn	Angela Hofmann
Postadresse	Maximilianstrasse 2, 6020 Innsbruck
Telefon	+43 512 2070 0
Fax	
E-mail	angela.hofmann@mci.edu
Website	www.mci.edu



Additiveinsatz zur qualitätserhaltenden Lagerung von Holzhackgut

#### AutorInnen:

Sabrina Dumfort, Angela Hofmann (Management Center Innsbruck) Judith Ascher-Jenull, Heribert Insam (Universität Innsbruck) Christoph Pfeifer, Jitka Hrbek (Universität für Bodenkultur Wien) Ralf Pecenka, Hannes Lenz (Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V.) Jan Krueger, Marcel Huber (Syncraft Engineering GmbH)

#### Inhaltsverzeichnis 1

1	Inha	Itsverzeichnis	4			
2	Einle	itung	6			
	2.1	Aufgabenstellung	7			
	2.2	Schwerpunkte des Projekts	8			
	2.3	Einordnung in das Programm	9			
	2.4	Verwendete Methoden	10			
	2.4.1	Lagerversuche im Großmaßstab	10			
	2.4.2	Mikrobiologische und molekularbiologische Analysen	11			
	2.4.3	Ascheschmelzversuche	13			
	2.4.4	Wirbelschichtverbrennung und -vergasung	14			
	2.4.5	Schwebefestbettvergasung	16			
	2.5	Aufbau der Arbeit	18			
3	Inha	Itliche Darstellung	19			
4	Erge	bnisse und Schlussfolgerungen	22			
	4.1	Lagerung von Fichtenwald- und Pappelhackgut mit Ca(OH)2	22			
	4.1.1	Lagerung von Fichtenwaldhackgut mit Ca(OH) <sub>2</sub>	22			
	4.1.2	2 Lagerung von Pappelhackgut mit Ca(OH) <sub>2</sub>	26			
	4.2	Mikrobiologische und molekularbiologische Untersuchungen	31			
	4.2.1	Mikrobielles Screening der thermotoleranten autochthonen Hackgut-Mikrob	oiota			
	und	deren Entwicklung während der Lagerung	31			
	4.2.2	Molekularbiologische Untersuchung der Hackgut-Mikrobiota und deren				
	Entw	ricklung während der Hackgutlagerung	34			
	4.2.3	Einfluss von Ca(OH) <sub>2</sub> auf Schlüssel-Enzym-Aktivitäten der wichtigsten				
	biog	eochemischen Nährstoffkreisläufe	36			
	4.3	Ascheschmelzverhalten von additiviertem Hackgut	38			
	4.4	Wirbelschichtverbrennung und -vergasung	40			
	4.4.1	Vergasung von Fichtenhackgut mit 0 und 3% $Ca(OH)_2$	40			
	4.4.2	2 Wirbelschichtverbrennung von Fichtenhackgut mit 0, 1,5 und 3% Ca(OH) <sub>2</sub> .	43			
	4.5	Schwebefestbettvergasung von Pappelhackgut mit Ca(OH) <sub>2</sub>	45			
5	Aust	lick und Empfehlungen	52			
6	Liter	aturverzeichnis	53			
7	Anha	ang	58			
8	Kontaktdaten59					

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

# 2 Einleitung

Während der Lagerung von feuchter Biomasse für die energetische Verwertung kommt es zum biologischen Abbau des organischen Materials. Verantwortlich sind Mikroorganismen; Bakterien und vorrangig holzzersetzende Pilze, die zu den Schimmel-, Moder- und Fäulnispilzen gehören. Deren Wachstum wird durch einen hohen Wassergehalt und Temperaturen zwischen 20-40 °C begünstigt, wodurch es zum Abbau der Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin kommt. In Europa - vor allem in Schweden, England, Deutschland und Italien - wurden in den letzten Jahren mehrere Studien durchgeführt, um den Trockenmasseverlust von Holzhackschnitzel unterschiedlichen Ursprungs zu quantifizieren. In Abhängigkeit der eingesetzten Holzart und der Testbedingungen ergibt sich ein Trockenmasseverlust von bis zu 40 % innerhalb eines Jahres [1-5]. Die mikrobielle Aktivität Temperatur, wird vor allem durch die Feuchtigkeit, Sauerstoffverfügbarkeit, Nährstoffverfügbarkeit und den pH-Wert bestimmt. Zudem begünstigt das Vorhandensein von Mikronährstoffen, wie sie beispielsweise in Nadeln und Blättern vermehrt verfügbar sind, deren Wachstum. Schimmel- und Moderpilze, die zur Gruppe der Basidiomyceten gehören sind dabei die Hauptverursacher des Trockenmasseverlustes. Dies resultiert aus ihrer Fähigkeit, alle Hauptkomponenten des Holzes verstoffwechseln zu können und ihrer filamentösen Wachstumsweise, wodurch sie viel effizienter wirken als Bakterien [6]. Basidiomyceten vermehren sich über einen weiten Temperatur- und Feuchtigkeitsbereich. Holzzersetzende Pilze bevorzugen überdies einen pH Bereich von 4,5 bis 5,5. Der pH-Wert spielt vor allem bei der Sporenkeimung, dem Mycelwachstum und der Enzymaktivität eine maßgebliche Rolle. Die Bedingungen innerhalb des Haufwerks werden durch folgende Parameter beeinflusst:

- Haufwerksgröße und -geometrie
- Stückigkeit
- Holzart und Zusammensetzung (Vorhandensein von Blättern, Nadeln oder Rinde)
- Jahreszeit und Witterungsbedingungen
- Lagerbedingungen (Halle, Freilager)

Sowohl die Hackschnitzelgröße wie auch deren Größenverteilung sind maßgeblich für die Ansiedelung und das Wachstum von Mikroorganismen verantwortlich, da sie mit sinkender Größe eine größere Angriffsfläche für Mikroorganismen bieten. Der Anteil von Rinde, Nadeln oder Blättern, beeinflusst die mikrobielle Aktivität auf Grund der jeweiligen Verfügbarkeit von Nährstoffen. Die Größe und Geometrie des Haufwerks beeinflussen vor allem die Sauerstoffverfügbarkeit und Temperatur.

#### Risiko einer pyrolytischen Zersetzung sowie Selbstentzündung:

Bei der Einlagerung frischer Biomasse kommt es auf Grund der Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen und der Respiration von noch lebenden Parenchymzellen des Holzes zu einer starken Wärmeentwicklung. Die Temperatur des Haufwerks steigt auf bis zu 80 °C an. Trotz der hohen Temperatur findet allerdings keine komplette Hygienisierung des Haufwerks statt, da speziell adaptierte Mikroorganismen über die Ausbildung von Sporen in einem

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ruhezustand verharren. Nach einer Abkühlung kommt es zur Keimung dieser Sporen und zur weiteren Verstoffwechslung der Biomasse. Unter ungünstigen Lagerbedingungen finden jedoch weitere exotherme Reaktionen statt, die die Haufwerkstemperatur auf bis zu 200 °C ansteigen lassen können. Diese vorwiegend physikalisch-chemischen Reaktionen wie Kondensations-, Oxidations- und Pyrolysevorgänge führen im extremsten Fall zur Selbstentzündung des Haufwerks. Die genauen Umstände und Mechanismen sind noch nicht gänzlich geklärt. Wie Ferrero et al. bestätigen konnten, ist die anfängliche mikrobielle Aktivität Voraussetzung dafür, dass es zur pyrolytischen Zersetzung (Produktion von Methan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff im Haufwerk) und Selbstentzündung kommen kann. [7–9]

#### Gesundheitliches Risiko durch humanpathogene Mikroorganismen:

einem Qualitätsverlust Neben der Biomasse kommt es ebenfalls zu erhöhten Treibhausgasemissionen sowie potentiellen gesundheitlichen Risiken zu durch humanpathogene Pilzsporen [10]. Prinzipiell zählen all jene Mikroorganismen welche Temperaturen >37 °C tolerieren zu potenziellen Humanpathogenen. Zu den für die Lagerung von Holzhackgut-relevanten Pilzen zählt z.B. Aspergillus fumigatus, mit Myzelwachstum und Sporenkeimung im Bereich von 20-70°C, mit Wachstumsoptimum bei 30°C [11].

Diesen Risiken sind sich Heiz(kraft)werkbetreiber durchaus bewusst, jedoch fehlt es meist an Handlungsmöglichkeiten. Sehr oft, vor allem aber im alpinen Raum, steht für das Lager nur wenig Fläche zur Verfügung und es muss mit der Errichtung des Werkes ein klares Logistikund Lagerkonzept erstellt werden. Hier bleibt nur wenig Spielraum für Änderungen bzw. Optimierungen. Die zu verarbeitende Biomasse wird aus kostenstrategischen Gründen im Frühjahr bzw. Frühsommer eingekauft und eingelagert und führt zu Lagerzeiten von ca. vier bis zwölf Monaten. Dies bietet ausreichend Zeit für den mikrobiellen Zersetzungs- und Erwärmungsprozess. Auf Grund der Flächenknappheit werden Haufwerke auf mindestens fünf Meter, häufig jedoch auf zehn bis 20 m aufgeschüttet. Ab einer gewissen Höhe, und in Abhängigkeit der Stückigkeit sowie dem Grün- und Sägemehlanteil des Hackgutes, entstehen bereits wenige Tage nach Errichtung des Haufwerks anaerobe Zonen, welche Voraussetzung für die pyrolytische Zersetzung des Holzes sind. Über das Aufschütten von kegelförmigen, kleineren Haufwerken kann die Selbsterwärmung weitestgehend eingeschränkt werden, ein Trockenmasseverlust von ein bis drei Prozent pro Monat ist dennoch unvermeidbar (abhängig vom eingesetzten Hackgut und dessen Wassergehalt). Die Lagerung von feuchtem Hackgut in einer Halle zeigt ähnlich hohe Trockenmasseverluste wie die ungeschützte Lagerung im Freien [12].

# 2.1 Aufgabenstellung

Ziel des Projektes BioAdd war die Untersuchung des Einsatzes von pH-verändernden Zusatzstoffen während der Lagerung von feuchtem Holzhackgut (Wassergehalt über 40 %). Zur Verwendung kamen Dolomit, Calciumcarbonat sowie Calciumhydroxid, wobei letzteres,

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

auf Grund seiner starken pH-steigernden Eigenschaften, für die Lagerversuche im Großmaßstab (250 m<sup>3</sup>) verwendet wurde. Im Konkreten wird durch diese Maßnahme die mikrobielle Aktivität und folglich die Zersetzung der Holzbestandteile gehemmt bzw. reduziert. Um die Eignung von Additivstoffen bei der Hackgutlagerung zu bestätigen oder zu dementieren, bedarf es einer umfassenden Analyse auf allen Ebenen der Hackgutbereitstellung zur energetischen Nutzung. Dies umfasst zum einen die Auftragung des Additivs auf das Hackgut, die Lagerung sowie die energetische Verwertung der Biomasse durch Verbrennung oder Holzvergasung. Zudem wurde auch die mögliche Verwertung der anfallenden Neben- bzw. Abfallprodukte wie Asche oder Kohle betrachtet.

Damit ergaben sich neben dem Ziel der Reduktion der Trockenmasseverluste folgende Subziele:

- Erweiterung des Wissens über die Hackgutlagerung hinsichtlich der Vorgänge im Haufwerk (Temperaturentwicklung, Entwicklung der Feuchtigkeit, Gasförmige Emissionen, mikrobielle Gemeinschaft und deren Veränderung über die Zeit).
- Die genaue Quantifizierung des Trockenmasseverlustes von Fichten- und Pappelhackgut im Großmaßstab.
- Die Einschränkung der Wärmeproduktion durch Mikroorganismen im Haufwerk zur Minimierung der pyrolytischen Zersetzung sowie des Selbstentzündungsrisikos.
- Die Ermittlung des Einflusses mineralischer Bestandteile auf die Vergasungsreaktionen und das Ascheschmelzverhalten von Fichten- und Pappelhackgut.
- Die Einschränkung des gesundheitlichen Risikos durch Pilzsporen und Pyrolysegase.
- Die weitere Verwertung der aus der Verbrennung und Vergasung zurückbleibenden Holzasche bzw. Kohle.

# **2.2** Schwerpunkte des Projekts

Zur Erreichung der Ziele wurden folgende Maßnahmen gesetzt:

- Die labortechnische Untersuchung verschiedener Additive über Holzabbau- und Respirationsanalysen. Wahl des geeignetsten Additivs.
- Die Untersuchung der Wirksamkeit der Additive anhand zweier Lagerversuche im Großmaßstab (250 m<sup>3</sup>) über einen Zeitraum von jeweils vier Monaten. Neben dem Trockenmasseverlust wurden die Entwicklung der Temperatur, Feuchtigkeit sowie entstehende Gase untersucht.
- Mikrobiologische sowie molekularbiologische Analysen der Holzproben aus den Großmaßstab-Lagerversuchen. Dies führte zu einem breiteren Verständnis über die Wirkung der Additive und der im Haufwerk etablierten mikrobiellen Gemeinschaft. Besonderes Augenmerk wurde auf die mikrobielle Sukzession während der 4-monatigen Lagerung, sowie auf thermotolerante holzabbauende, und humanpathogene Pilze gelegt.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- Der Einfluss ausgewählter Additive auf den Verbrennungs- und Vergasungsprozess (Wirbelschicht-, Schwebefestbettvergasung) wurde im Labor- und Pilotmaßstab untersucht.
- Die Untersuchung der Neben- bzw. Abfallprodukte wie Asche und Kohle auf ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften sowie deren biologische Verträglichkeit.
- Wirtschaftliche Evaluierung der Additivierung, sowie die Beurteilung der technischen Umsetzbarkeit.

# **2.3** Einordnung in das Programm

Damit sich erneuerbare Energien erfolgreich am Markt behaupten können, bedarf es einer konsequenten Weiterentwicklung bestehender Technologien. Eine Steigerung der Effizienz führt zur kontinuierlichen Senkung der Preise für Herstellung und Anwendung wodurch diese konkurrenzfähig sind und der Anteil an erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch steigen und Treibhausgasemissionen reduziert werden können. Im Bereich der Bioenergien sind innovative Ansätze gefragt, die biogene Roh-, Rest- und Abfallstoffe zu einer konkurrenzfähigen Alternative zu fossilen Brennstoffen machen. Das Projekt BioAdd adressiert die beiden Schwerpunkte:

- technologische Entwicklung einer Methode/eines Verfahrens zur Behandlung von Biomasse zur Erhöhung der Energiedichte und der Lagerfähigkeit, sowie
- die Verbesserung der Lagerungs- und Verbrennungseigenschaften von biogenen Brennstoffen zur Erhöhung der Lebensdauer von Bioenergieanlagen.

Die Problematik der Lagerung feuchter Biomasse ist hinreichend bekannt und stellt einen wichtigen Forschungsschwerpunkt im Bereich der Bioenergie dar. Bisher noch wenig untersucht wurden Maßnahmen, um dem Trockenmasseverlust entgegenzuwirken, resultierende gesundheitliche Risiken für Personal sowie das Risiko einer pyrolytischen Zersetzung der Biomasse. Diesem Thema widmet sich das Projekt BioAdd wodurch sich ein klarer Nutzen für alle Biomasseverwertenden Unternehmen und Einrichtungen wie Biomasseheizwerke, Rohstofflieferanten sowie Strombereitstellern ergibt. Die Reduzierung des Trockenmasseverlustes sowie die Einschränkung der Temperaturentwicklung im Haufwerk erbringen einen klaren ökonomischen, aber auch nachhaltigen Vorteil und führen zur optimalen Nutzung und Verwertung unserer biogenen Rohstoffe. Speziell aus der Landund Forstwirtschaft aber auch aus der städtischen Raumbewirtschaftung fällt eine beträchtliche Menge an biogenen Reststoffen an, welche je nach Herkunft Reststoff oder Abfall (Strauchschnitt, Grünschnitt, Altholz) sind. Auf Grund ihrer Eigenschaften und Beschaffenheit stellen diese Stoffströme ein wesentliches, bis dato weitgehend wenig genutztes Potential für erneuerbare Energien dar. Deren Lagerung ist jedoch mit hohen Trockenmasseverlusten von mind. 4% pro Monat und einem erhöhten Selbstentzündungsrisikos verbunden. Dies führt nicht nur zu wirtschaftlichen Verlusten, sondern auch zur Gefährdung der betrieblichen Sicherheit.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Zudem stellt sich die thermo- chemische Umwandlung als schwierig dar, welche mit einer erhöhten Korrosion und Verschleiß der Kessel und Reaktoren verbunden ist. Es ergibt sich eine gesteigerte Wertschöpfung für heimische land- und forstwirtschaftliche Betriebe.

# **2.4** Verwendete Methoden

#### 2.4.1 Lagerversuche im Großmaßstab

Zur Ermittlung der Trockenmasseverluste und der Untersuchung der Lagerung von Hackgut mit Additiv – Fichtenwaldhackgut vs. Pappelhackgut - wurden 2018 und 2019 jeweils ein Lagerversuch im Großmaßstab (250 m<sup>3</sup>) durchgeführt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Übersicht über die beiden Lagerversuche im Großmaßstab (250	m <sup>3</sup>	').
--	----------------	-----

Lagerversuch 1	Lagerversuch 2
April – August 2018	April – August 2019
Fichtenwaldhackgut	Pappelhackgut
0%, 1,5%, 3,0% Ca(OH) <sub>2</sub>	0%, 1,5%, 3,0% Ca(OH) <sub>2</sub>

Es wurden jeweils drei Haufwerke (12 m x 6 m x 3.5 m) errichtet und mit den dafür vorgesehenen Messinstrumenten ausgestattet (Abbildung 1). Als Hackgut diente Fichtenwaldhackgut (Lagerversuch 1) bestehend aus Kernholz, Rinde und Nadelanteil, welches einen repräsentativen Rohstoff darstellt, und Pappelhackgut (Lagerversuch 2), bestehend aus Kernholz und Rinde. Das Hackgut wurde am Tag der Einlagerung gehackt und stammte direkt aus der Region rundum Güssing.

Das frisch angelieferte Waldhackgut wurde vor der Errichtung der einzelnen Haufwerke mit dem Additiv Ca(OH)<sub>2</sub> vermischt. Hierfür wurde mittels Radlader Hackgut in der Halle schaufelweise aufgebreitet und das Additiv von Hand aufgetragen (Abbildung 6). Das Volumen des Hackguts, sowie die Masse des Additivs wurden durchgehend erfasst. Mittels Wenden durch den Radlader wurde das Additiv gründlich vermischt. Nachdem die Haufwerke errichtet wurden und der genaue Wassergehalt der Biomasse vorlag, wurde die Additivkonzentration erneut berechnet und ergab für den Lagerversuch 2 mit Pappel tatsächliche Werte von 1,4% (anstatt 1,5%) und 2,6% (anstatt 3,0%) Ca(OH)<sub>2</sub>. Die sei hier angemerkt, der Übersichtlichkeit wegen, werden im Folgenden die Bezeichnungen 1,5% und 3,0% verwendet.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 1: Testhaufwerke (Lagerversuch 1, Fichtenwaldhackgut) und die eingearbeiteten Probenahmesäulen.

In jedes Haufwerk wurden je vier Gittersäulen aus Edelstahl platziert und mit Hackgut bedeckt. In diese wurden i) Bilanzbeutel, ii) Proben zur mikrobiologischen Analyse auf drei Ebenen (0,8 m, 1,6 m, 2,4 m) und iii) Temperatursensoren, die eine kontinuierliche Temperaturerfassung (vier Stunden Intervall) ermöglichen integriert. Zudem wurden Gasschläuche an der Säulenwand angebracht, um die Gaszusammensetzung (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) im Inneren diskontinuierlich (Messung zweimal pro Woche) zu messen.

Zur Ermittlung des Trockenmasseverlustes wurden je Haufwerk eine Säule in einem monatlichen Intervall per Kran gezogen, die Bilanzbeutel gewogen und getrocknet. Mit jedem Probenahmetermin wurden die Temperatursensoren aus dem Haufwerk entnommen und ausgelesen.

#### 2.4.2 Mikrobiologische und molekularbiologische Analysen

Zur Charakterisierung der mikrobiellen Gemeinschaft der Hackguthaufwerke, deren zeitliche Entwicklung in Abhängigkeit der Lagerbedingungen sowie des zugesetzten Ca(OH)<sub>2</sub>, erfolgten mikrobiologische, als auch molekularbiologische Untersuchungen. Es wurden Hackgutproben aus den beiden Lagerversuchen zu den Zeitpunkten t0 (Ausgangsproben), t1 (1-monatige Lagerung) und t4 (4-monatige Lagerung) untersucht. Hochaufschluss-Screening (MiSeq Amplicon Sequencing) und quantitative *Real Time PCR* (qPCR) von Bakterien vs. Pilzen und Multiple Enzyme Assays wurden mit dem gesamten Proben-Set durchgeführt: Fichte vs. Pappel: t0 vs. t1 vs. t4; 0% vs. 1,5% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>.

Zusätzlich wurden Kultivierungs-Versuche mit ausgewählten Proben durchgeführt:

Die Proben des 1. Lagerversuchs (Fichte) wurden auf die kultivierbare thermotolerante Fraktion der Hackgut-Mikrobiota gescreent (t0 vs. t4; 0% vs. 3%). Es wurden Fichtenproben zu Beginn (t0) und nach 4 monatiger Lagerung (t4) untersucht, um i) den Zeiteffekt (t0 vs. t4) und ii) den potentiellen Additiv-Effekt (0% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub> zu evaluieren.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Im 2. Lagerversuch (Pappel) wurde der Fokus auf thermophile Pilze als Funktion der Konzentration des alkalischen Additivs (0% vs. 1,5% vs. 3%; t0 vs. t1 vs. t4) und des Zeiteffekts (allgemeiner *storage effect*) gesetzt.

#### Kultivierbare Fraktion der Mikrobiota:

Kultivierungsversuche – direktes Plattierungs-Verfahren (Hackgut unbehandelt) vs. indirektes Plattierungsverfahren (gemahlene Hackgutproben) - wurden durchgeführt, um die kultivierbare Fraktion der Hackgut Mikrobiota als Funktion der i) Holzart (*Picea abies vs. Populus canadensis*); ii) Lagerung (t0 vs. t4: Zeiteffekt: Temperatur, Feuchtigkeit, Nährstoff-Verfügbarkeit, pH); und iii) Additivierung mit Ca(OH)<sub>2</sub> (0% vs. 3%; pH-Effekt) zu bestimmen [10, 13]. Da bei der Holz-Lagerung die hohe Temperatur (ca. 60°C bereits nach wenigen Tagen) den primären Selektions-Faktor darstellt, wurde der Fokus auf die thermotoleranten vs. thermophilen Pilze gelegt. Von den Isolaten wurden Reinkulturen angelegt, welche i) morphologisch (Wachstumsrate (*daily growth*); Mikroskopie, Nikon Eclipse E100: Größe, Form und Membran von Konidien, Hyphen-Durchmesser) und ii) molekular-biologisch (DNA-PCR-Sanger Sequenzierung) identifiziert und iii) auf ihre Fähigkeit, holzabbauende Enzyme zu produzieren (*Spot Test;* Laccase, Peroxidase und Polyphenoloxidase;[14]), untersucht wurden. Alle Kultivierungsversuche wurden mit 3 biologischen Parallelen und je 5 technischen Parallelen durchgeführt.

#### Molekulare Charakterisierung (Genetic Analysis; Sanger Sequencing)

Für die genetische Identifizierung der Isolate wurde die DNA extrahiert (0,2 g Reinkultur; NucleoSpin Soil-Kit, Macherey-Nagel, in Kombination mit FastPrep Instrument; MP Biomedicals) und mit Pilz- (18SrDNA; FF390 und FR1; [15]) und Bakterien-spezifischen Primern (16S rDNA; 1055f- und 1392r; [16]) mittels PCR (Thermocycler FlexCycler, Analytic Jena) amplifiziert. Die PCR-Produkte wurden mittels Agarose-Gel-Elektrophorese kontrolliert (MupidOneAdvance; 1xTE; 15 min bei 4100 V; Gel Green), das PCR Produkt aufgereinigt (NucleoSpin Gel and PCR Clean-up, Macherey-Nagel) und je 15  $\mu$ L mit 2  $\mu$ L forward Primer versetzt und sequenziert (Sanger Sequencing; Eurofins Genomics). Die generierten Sequenzen wurden mittels BLAST geclustert und somit die Isolate identifiziert.

#### DNA-Extraktion aus Hackgut (Picea abies vs. Populus canadensis)

Die Gesamt-DNA (total DNA) wurde aus drei Feldreplikaten (biologische Parallelen; n=3) von Holzproben (0,1 g fw) unter Verwendung des Macherey-Nagel für Soil-Exktraktionskits in Kombination mit dem FastPrep Instrument (MP Biomedicals) extrahiert. Um einen akkuraten Aufschluss des Holzgewebes und das Aufbrechen von resistenten mikrobiellen Zellen (z.B. Endosporen) zu gewährleisten, wurde eine 1/4 Keramikkugel (MP Biomedicals Kat. Nr. 6540–424) in die *lysing tubes* gegeben [17].

#### Quantitative Real-Time PCR (qPCR)

Für jede Holzart (Fichte, Pappel), für die Zeitpunkte t0, t1 und t4 und für die Proben ohne (0%) und mit 3% Additiv, wurden quantitative PCRs (qPCR) mit drei biologischen (n=3) und zwei technischen Parallelen durchgeführt (Rotor-Gene 6000 real-time Thermal Cylcler; QIAGEN

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

GmbH, Hilden, Germany) (n=120). Zur Messung der Fluoreszenz wurde die SensiFAST SYBR® Hi-ROX Chemie (Bioline, London, UK) herangezogen und dabei 2 µL 1:10-verdünntes DNA-Extrakt als Matrize verwendet. Es wurde die Anzahl der Genkopien von Bakterien und Pilzen quantifiziert. Für Bakterien wurde das Primer-Set 1055f/1392r (amplifiziert ein 337 bp langes Fragment der hypervariablen V7/V8 Region des 16S rRNA Gens von Bakterien; [18]) und für die Pilze das Primer Set FR1/FF390 (amplifiziert ein 350 bp langes Fragment des 18S rRNA Gens von Pilzen; [19]) verwendet.

Als Standard für die Bakterien-qPCR diente eine Reinkultur von *Streptomyces thermoviolaceus*, für die Pilz-qPCR eine Reinkultur von *Trichoderma sp.*. Beide wurden in fünf Parallelen mithilfe von PCRs mit dem obengenannten Primern amplifiziert, aufgereinigt (NucleoSpin Gel and PCR Clean-up, Macherey-Nagel) und ihre Konzentration mithilfe eines Quantus<sup>™</sup>Fluorometers bestimmt (QuantiFluor® Dye System for double-stranded DNA, Promega, Fitchburg, MA, USA). Anschließend wurden sie so verdünnt, dass sie die Spannbreite von 10<sup>7</sup> bis 10<sup>2</sup> Genkopien/µL abdeckten.

Alle Standardkurven wiesen ein  $R^2 > 0.999$  auf und alle qPCR-Durchläufe wurden mit 40 Zyklen durchgeführt. Die Qualität der PCR-Produkte wurde anhand einer Schmelzkurven-Analyse überprüft, wobei die Temperatur von 65-95°C um je 0,5°C erhöht wurde.

#### Multiple Enzyme Assay

Für alle Hackgutproben (Picea abies vs. Populus canadensis) wurden Multiple-Enzyme-Assays durchgeführt, um Schlüssel-Enzym-Aktivitäten der wichtigsten biogeochemischen Nährstoffkreisläufe als Funktion der Lagerung (t0 vs. t1 vs. t4 Monate) und der Additivierung (0% vs. 1,5% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) zu bestimmen. Einundzwanzig hydrolytische Enzymaktivitäten (Tabelle 9. Anhang) wurden unter Verwendung eines heteromolekularen Austauschverfahrens bestimmt [20]. Um den enzymatischen Mehrfach-Assay für die Holzproben (0,1 g Frischgewicht, fw) durchzuführen, waren die folgenden Modifikationen erforderlich: Der Extraktionspuffer bestand aus einer 3%igen Lysozymlösung (in 0.1 M NaCl. pH 6,7); und die Geschwindigkeit des mechanischen Zellenaufschlusses (Bead beating) unter Verwendung einer Retsch 400-Schlagmühle (30 strokes s<sup>-1</sup>) betrug 3 Minuten. Die Suspensionen wurden 5 Minuten bei 20.000 g zentrifugiert. Anschließend wurden von dem Überstand, der die desorbierten Enzyme enthielt, 750 µL entnommen, mit 250 µL TRIS-Puffer (50 mM, pH 7,0) verdünnt, und doppelt auf eine weiße 384-Well-Mikrotiterplatten pipettiert; die enzymatischen Aktivitäten wurden unter Verwendung von 4-Methyl-umbelliferyl (MUF) fluorometrisch guantifiziert. Jede Mikrotiterplatte wurde viermal in Zeitintervallen von 5 bis 180 Minuten entsprechend der Intensität jedes einzelnen Enzyms unter Verwendung eines Synergy HT-Mikrotiterplatten-Lesegeräts (BIO-TEK) abgelesen. Alle Messungen wurden für jedes biologisches Replikat (n=3) doppelt durchgeführt und die Aktivitäten in Nanomol MUF min<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> Holz (Trockengewicht, dw) angegeben.

#### 2.4.3 Ascheschmelzversuche

Ascheschmelzversuche wurden mit einem Ascheschmelzmikroskop der Firma Leco (AF700) durchgeführt und verschiedene Holzfraktionen untersucht. Es wurden Fichtenasche des Lagerversuch 1 (2018) und Pappelasche des Lagerversuch 2 (2019), jeweils die Proben t0

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

(Ausgangsmaterial) und t4 (nach vier Monaten Lagerung) untersucht. Die entnommenen Holzproben wurden bei 550°C für 24 Std. verascht. Die Aufheizrate von 20°C bis 550°C war 4,4 °C/min. Jede Ascheprobe wurde manuell in einem Mörser auf die Partikelgröße bis zu 0,075 mm zerkleinert, mit Dextrin befeuchtet und manuell in eine zylindrische Form gepresst. Von jeder Probe wurde 2 bzw. 3 Probekörper hergestellt und in das auf 500°C vorgeheizte Mikroskop gestellt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 20°C/min (zwischen 500°C und 700°C) und 10°C/min (zwischen 701°C und 1500°C) erhitzt und es wurde jeder Sekunde. ein Bild von der Probe automatisch gespeichert. Die Ascheschmelzversuche wurden unter oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Für die Auswertung wurden die charakteristischen Temperaturen bestimmt (Abbildung 2). Da die Schrumpfungstemperatur für die gegenständlichen Versuche nicht wesentlich sind und es hier verschiedene Definitionen gibt, wurde nur die Erweichungstemperatur, Halbkugeltemperatur und Fließtemperatur bestimmt.



Abbildung 2: Phasen während des Schmelzvorgangs der Asche [21].

Erweichungstemperatur (Abkürzung: DT, en: deformation temperature) = Temperatur, bei dem ersten Anzeichen einer Abrundung von Kanten des Probekörpers infolge Schmelzens Auftreten.

Halbkugeltemperatur (Abkürzung: HT, en: hemisphere temperature) = Temperatur, bei der die Form des Probekörpers annähernd halbkugelförmig wird, d. h., wenn die Höhe gleich der Hälfte des Durchmessers der Grundfläche ist.

Fließtemperatur (Abkürzung: FT, en: flow temperature) = Temperatur, bei der die Asche auf der sie tragenden Platte in einer Schicht ausgebreitet ist, deren Höhe die Hälfte der Höhe des Probekörpers bei der Halbkugeltemperatur beträgt.

#### 2.4.4 Wirbelschichtverbrennung und -vergasung

Das Hackgut wurde ohne sowie mit dem  $Ca(OH)_2$  (1,5% oder 3%) in einer stationären 20 k $W_{input}$  Wirbelschichtanlage bei reduzierenden Bedingungen – Vergasung (Fichte) sowie oxidierenden Bedingungen – Verbrennung (Fichte, Pappel) getestet. Die Versuchsanlage wurde vom Institut für Verfahrens- und Energietechnik (IVET) der BOKU geplant und

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

aufgebaut und steht an der University of South-Eastern Norway, wo auch die Versuche durchgeführt wurden. Ziel der Versuche war es, den Effekt der Additivierung des Hackguts auf den Betrieb des Wirbelschichtreaktors sowohl mittels Vergasung als auch über eine Verbrennung des Hackguts zu ergründen. Dies geschieht einerseits durch die Analyse der Betriebsparameter des Reaktors wie die Temperatur während der Vergasung und andererseits über die Analyse des Produktgases durch eine gaschromatographische Bestimmung (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>).

Es wurden mehrere Messreihen durchgeführt, wobei einerseits die Luftmenge variiert wurde und dadurch unterschiedliche Betriebsführungen der Vergasung bzw. Verbrennung erzielt werden konnten. Andererseits wurden Versuche mit dem Referenzhackgut und dem additiviertem Hackgut durchgeführt. Die Steuerung der Anlage erfolgte mittels einer PLC Steuerung und mehrere Sensoren im Reaktor erlaubten Temperatur und Druckmessungen.

Zunächst wurde der Brennstoffbehälter (1) (Abbildung 3) mit dem Hackgut befüllt und luftdicht verschlossen, um einen Druckunterschied in der Beschickungsanlage zu vermeiden. Anschließend erfolgte eine Kalibrierung der Hackguteinspeisung in den Reaktor, indem der Boden des ausgekühlten Reaktors sowie das vorhandene Bettmaterial entfernt wurden. Mittels einer Waage wurde die Hackgutzufuhr über die Geschwindigkeit der Schneckenförderung auf 2 kg/h festgelegt. Anschließend wurde der Reaktor (2) wieder verschlossen und ausreichend Quarzsand als Bettmaterial in der Einfüllvorrichtung (3) eingefüllt.

Vor Aufheizung des Reaktors mussten die Stickstoff- (N<sub>2</sub>) und Propangaszufuhr überprüft und geöffnet werden. Der Stickstoff diente zur Anlagenspülung aus Sicherheitszwecken, falls Kohlenmonoxid aufgrund von Druckunterschieden aus dem Reaktor in die Beschickungsanlage treten sollte. Propan wurde für den kontinuierlichen Betrieb der Fackel (5) benötigt, wodurch das unbehandelte Produktgas aus dem Reaktor verbrannt wurde.

Anschließend wurde die Beheizung des Reaktors und die Luftzufuhr gestartet. Die Luftzufuhr wurde mittels eines Ventils reguliert und dadurch konnten die Prozessbedingungen festgelegt werden. Zu Beginn einer neuen Messreihe wurden die Drücke des Reaktors überprüft, da ein Druckabfall selbst bei einem geschlossenen Reaktor stattfinden könnte, wenn zu viel Bettmaterial mit der Asche aus dem Reaktor ausgetragen wird. Bei Bedarf konnte noch zusätzlicher Quarzsand nachgefüllt werden. Wenn die Reaktortemperatur 300°C überschritten hat, konnte die Biomassezufuhr gestartet werden. Es wurde eine Fördergeschwindigkeit von 2 kg Hackgut pro Stunde festgelegt. Eine Messreihe wurde über die Dauer von einer Stunde durchgeführt und dabei die Temperatur über die Sensoren im Reaktor erfasst und von der Software automatisch aufgezeichnet.

Als Bettmaterial wurde für alle Versuche herkömmlicher Quarzsand mit der Körnung 500-800 µm verwendet. Bei der Vergasung wurden insgesamt sechs Vergasungsversuche mit Referenz- bzw. additiviertem Hackgut und einer Luftzufuhr von jeweils 1,7, 2 und 2,3 kg/h bei einer Zufuhr von 2 kg Hackgut pro Stunde durchgeführt. Bei der Verbrennung wurden wiederum sechs Versuche zu jeweils 7,5, 10 und 12,5 kg Luft/h mit einer konstanten Hackgutbeschickung von 2 kg/h realisiert.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 3: Stationäre Wirbelschichtanlage (1 – Brennstoffbehälter, 2 – Reaktor, 3 – Bettmaterialeinfüllstelle, 4 – Gasabnahmestelle, 5 – Fackel)

#### 2.4.5 Schwebefestbettvergasung

Der Einfluss des Additivs Ca(OH)<sub>2</sub> auf den Vergasungsprozess wurde beim Kraftwerk Singsdorf (Brennstoffwärmeleistung 721 kW) untersucht, um mögliche positive oder negative Effekte aufzuzeigen. Hierfür wurde jenes Pappelhackgut, welches bereits im Lagerversuch zum Einsatz kam zum Kraftwerk in Singsdorf (Steiermark) transportiert, vor Ort auf einen Wassergehalt von <10% getrocknet und anschließend vergast. Im Kraftwerk kommt üblicherweise Fichtenwaldhackgut aus der Region zum Einsatz. Dieses wurde vor Start der Versuchsreihe mit dem Pappelhackgut ebenfalls beprobt und mit den Ergebnissen aus den Pappelversuchen verglichen.

Der Prozess basiert auf einer zweistufigen Vergasung von Holzhackschnitzeln in einem Schwebefestbettreaktor (Abbildung 4). Die als Brennstoff verwendeten Hackschnitzel werden in einem Brennstoffbunker eingelagert von welchem sie mit Hilfe von Schubböden und Förderschnecken ins System eingebracht werden. Die Biomasse wurde je nach Bedarf einem Trockner zugeführt, in welchem sie auf den für den Vergasungsprozess nötigen Wassergehalt von unter 10 % getrocknet wird. Das Hackgut wurde in nächster Instanz einem stehenden Schneckenpyrolysator zugeführt. In der Pyrolyseeinheit wurde ein Teil der getrockneten Biomasse durch Zugabe von Luft verbrannt (Schwelbrand bei rund 500°C). Durch die mit Hilfe der Teilverbrennung eingebrachten Energie wird die Biomasse in ihre festen und gasförmigen Bestandteile zerlegt. Sämtliche festen und gasförmigen Zwischenprodukte aus der Pyrolyse wurden anschließend in den Vergasungsreaktor gefördert. Durch die Zugabe von Luft am Eintritt in den Schwebebettreaktor werden Pyrolyseprodukte teilweise oxidiert.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 4: Verfahrensschema Schwebefestbettvergasung der Fa. Syncraft.

Der feste Kohlenstoff aus dem Pyrolyseprozess bildet im Reduktionsreaktor ein stabiles Schwebebett, welches vom Gasstrom getragen wird. Dieses Festbett wird mit dem erhitzten Gas durchströmt. Während dem Durchströmen kühlt das Produktgas bedingt durch endotherme Vergasungsreaktionen auf circa 750°C ab und tritt an der Oberseite des Reaktors aus. Anschließend wird das Produktgas über einen Heißgasfilter gereinigt. Im Zuge der Filtration wird, nach dem Prinzip der Oberflächenfiltration, eine Staubschicht auf den keramischen Filterplatten aufgebaut, welche mit Hilfe von Stickstoffimpulsen periodisch abgereinigt wird. Abgeschiedene Kohlepartikel werden vom System ausgetragen und können als Holzkohle weiterverwendet werden. Der nachgeschaltene Produktgaskühler senkt die Gastemperatur auf ca. 100 °C. Die entzogene Wärmeenergie wird in das Wärmenetz eingespeist. In nächster Instanz wird das Produktgas einem Wäscher zugeführt, welcher das Gas auf das für den Motor erforderliche Temperaturniveau von 25-30 °C abkühlt. Durch den Einsatz von Wasser bzw. Kondensat als Waschmedium wird ein hoher Anteil des im Produktgas befindlichen Ammoniaks abgeschieden. Das gereinigte Produktgas wird mit Hilfe eines turboaufgeladenen Gas-Ottomotors verbrannt und durch einen Generator in Strom umgewandelt. Der erzeugte Strom wird in das elektrische Netz eingespeist. Die entstandene Wärme wird in das Wärmenetz eingespeist [22].

Über einen maschinell beschickten Schubboden wurden, anstatt der konventionellen Biomasse, die Hackgut-Additiv-Mischungen ins System eingebracht. Die Mischungen wurden chargenweise dem System zugeführt, in welchen die Additivmenge in jeder Charge zunahm.

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

#### Folgende Analysen wurden durchgeführt:

- Biomasse: Wassergehalt [23], Korngrößenverteilung [24], Brennwert [25], Aschegehalt [26]
- Produktgas: Produktgaszusammensetzung hinsichtlich CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> (Gasanalysator EL3020 der Firma ABB), BTXE, PAH, Ammoniak, Schwefelwasserstoff
- Wäscherkondensat: Ammonium, Sulfat, Sulfid, Nitrat, pH, Leitfähigkeit
- Abgas: Zusammensetzung hinsichtlich NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> (Abgasanalysengerät ECOM-J2KNpro)
- Kohle: Asche, Elementaranalyse hinsichtlich C, H, N, BTXE, PAH, Schwermetalle (Firma Bioenergy and Sustainable Technologies GmbH)

Die Quantifizierung der Teere im Produktgas erfolgte basierend auf dem Tar Protocol [27] mittels nasschemischer Probenahme (n-Hexan:Isopropanol=1:1, Kühlung der Waschflaschen auf -10 °C) und anschließender Hochleistungsflüssigkeitsanalyse (HPLC).

Für die Quantifizierung der Schwefel- und Ammoniakkonzentration des Produktgases wurden Dräger Messröhrchen verwendet, welche auf einer Farbindikation, resultierend aus einer chemischen Reaktion mit dem zu messenden Stoff basieren. Die Messung von H<sub>2</sub>S basiert auf dem Prinzip der Metallsalzfällungsreaktionen. Metallsalze reagieren mit H<sub>2</sub>S unter Ausbildung schwer löslicher Metallsulfide. Es handelt sich hierbei um eine schnell ablaufende Ionenreaktion, die vom Volumenfluss durch das Dräger-Röhrchen nahezu unabhängig ist. Die Bestimmung der Ammoniakkonzentration, mittels Dräger-Röhrchen, erfolgt auf Basis von pH-Indikatoren. Durch die Reaktion von Ammoniak mit Bromphenolblau wird ein blaues Reaktionsprodukt gebildet. Diese Farbindikation kann über die Konzentrationsskala des Röhrchens abgelesen werden.

# 2.5 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit am Projekt BioAdd wurde in sechs Arbeitspaketen organisiert.

#### AP 1: Projektmanagement

Inhalt war die adäquate Koordination und Abwicklung des Forschungsprojekts sowie die Dissemination der Projektergebnisse.

#### AP2: Laboruntersuchungen der Additive

Der Holzabbaugrad von den verschiedenen Hackgutarten Fichte und Pappel wurde unter Zugabe verschiedener Additivstoffe untersucht. Im Vordergrund standen die Demonstration der Wirksamkeit der Additive und die Ermittlung geeigneter Konzentrationsbereiche. Der Holzabbau wurde über nasschemische Extraktion der Holzbestandteile, Ascheanalyse, Brennwertanalyse sowie über die thermogravimetrische Analyse untersucht. Zudem erfolgen

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Respirationsanalysen zur Darstellung der mikrobiellen Aktivität. Es resultierte die Wahl eines geeigneten Additivstoffes und der notwendigen Konzentration für die Lagerversuche (AP 3).

#### AP3: Lagerversuche im Großmaßstab

Ziel des Arbeitspakets war die Untersuchung des Einflusses von Additivstoffen auf das Lagerverhalten von Fichten- und Pappelhackgut. Der Holzabbau wurde unter Realbedingungen im Großmaßstab von 250 m<sup>3</sup> in seiner zeitlichen Entwicklung quantifiziert und im Zusammenhang mit weiteren Haufwerksparametern (Temperatur, Feuchtigkeit, Gasentwicklung) analysiert. Die Wirksamkeit sowie Langzeitstabilität der Additive bei der Hackgutlagerung wurde aufgeklärt. Mikrobiologische sowie molekularbiologische Analysen gaben Aufschluss über die im Haufwerk vorherrschende mikrobielle Gesellschaft und die Wirkung der Additive auf diese.

#### AP4: Verfeuerungs- und Vergasungsversuche

Der Einfluss der Additive auf die brennstofftechnischen Eigenschaften der Hackschnitzel bei der Verbrennung und Vergasung wurde untersucht. Dabei sollten positive als auch negative Einflüsse auf das Verbrennungsverhalten identifiziert werden. Zum einen erfolgten Versuche in einem Wirbelschichtreaktor im Pilotmaßstab von 20 kW Brennstoffwärmeleistung, sowie in einem Schwebefestbettvergaser (Technikumsanlage mit 250 kW). Labortechnische Untersuchungen wie Ascheschmelzanalysen und thermogravimetrische Analysen gaben Aufschluss über die thermischen Eigenschaften der Brennstoff-Additiv Gemische.

#### AP5: Ascheverwertung

Inhalte des Arbeitspakets waren die Untersuchung der Eigenschaften der, nach der thermochemischen Umwandlung zurückbleibenden Reststoffe wie Asche und Kohle. Diese wurden hinsichtlich der biologischen Verträglichkeit untersucht, um eine mögliche Ausbringung und Rückführung in den Stoffkreislauf zu gewährleisten.

#### AP6: Technische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit

Ziel war die Ausarbeitung einer Additivierungsstrategie sowie die Prüfung der technischen als auch wirtschaftlichen Machbarkeit. Eine wirtschaftliche Betrachtung wurde vorgenommen, um die Sinnhaftigkeit und Konkurrenzfähigkeit dieser zu evaluieren und weitere Entwicklungsmöglichkeiten zu beurteilen. Diese dient als Anknüpfungspunkt für die weitere Entwicklung dieser Konservierungsmethode für Holzhackgut.

# **3** Inhaltliche Darstellung

Eine Übersicht über alle Inhalte des Projekts BioAdd sind in **Abbildung 5** dargestellt. Das Projekt BioAdd verfolgte das Ziel die Lagerung von frischem Holzhackgut mit Wassergehalten von über 40%, durch die Aufbringung von pH-steigernden Additivstoffen zu verbessern. Im

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Konkreten soll durch diese Maßnahme die mikrobielle Aktivität und folglich die Zersetzung der Holzbestandteile gehemmt bzw. reduziert werden. Aus [28] und [29] geht hervor, dass die pH-Wert-Senkung auf unter 5 und die pH-Wert-Steigerung auf über 9 zur Inhibierung der mikrobiellen Stoffwechselaktivität führt. Dies sind bisher die einzigen Studien, die sich mit dieser Fragestellung beschäftigten. Für eine pH-Wert steigernde Wirkung können verschiedene Karbonat-Verbindungen, Hydroxide oder Oxide in Betracht gezogen werden. Da ebenfalls die anschließende Verbrennung und Vergasung bei der Auswahl des Additivs mit in Betracht gezogen werden muss, sind weitere Aspekte wie das Ascheschmelzverhalten und die Reaktivität der Additive bei der Wahl zu beachten. Hinsichtlich des Ascheschmelzverhaltens eignen sich vor allem Additive welche Calcium, Magnesium oder Aluminium enthalten, da diese das Ascheschmelzverhalten positiv beeinflussen. Andere wie Kalium, Natrium oder Silizium fördern den Schmelzprozess von Biomasseaschen [30].

Calciumoxid, welches bereits von Xiong et al. (2017) erfolgreich während der Biomasselagerung und –verbrennung getestet wurde, wurde im Zuge dieses Projekts nicht für Labor- oder Lagerversuche herangezogen [31]. Dies gründet auf der hohen Reaktivität des Additivs, welches sofort nach Vermischen mit feuchtem Hackgut mit Wasser in einer exothermen Reaktion zu Calciumhydroxid reagiert. Damit kommt es zu einer zusätzlichen Wärmeentwicklung im Haufwerk, welche vermieden werden sollte. Stattdessen ist es sinnvoll, diesen Schritt zu überspringen und direkt Calciumhydroxid zu verwenden. Des Weiteren können auf Calcium basierte Additive als Sorbentien fungieren, da sie in der Lage sind mit Emissionen wie SO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>S als Calciumsalz zu binden [32]. Ein weiterer Aspekt zur Implementierung einer geeigneten Additivierungsstrategie bei der Lagerung und Verwertung von Hackgut bildet der preisliche Aufwand und die Verfügbarkeit. Die Summe dieser Aspekte resultierte in der Wahl folgender Additive, welche getestet wurden:

- Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
- Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>)
- Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>)

Die Verwendung eines alkalischen Additivs während der Holzhackgutlagerung wurde im Zuge des Projekts BioAdd erstmals im großmaßstab (250 m<sup>3</sup>) untersucht. Zudem wurde die im Hackgut bereits vorhandene mikrobielle Gemeinschaft charakterisiert und der Einfluss verschiedener Lagerungsbedingungen auf diese untersucht. Dies gewährt einen erstmaligen detaillierten Einblick in den mikroskopischen Bereich eines Hackgutlagers und führt zu einem breiteren Verständnis über darin ablaufende Prozesse.

Calcium-basierte Additive wie Branntkalk (CaO), Löschkalk (Ca(OH)<sub>2</sub>) und Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) sind aufgrund ihres positiven Einflusses auf die Verbrennungseigenschaften von Biomasse (Ascheschmelzverhalten, Verschlackungsreduzierung) von großem Interesse und wurden bereits seit Mitte der 1990er Jahre als Vergasungsadditiv eingesetzt. Verschiedene Autoren berichten über eine Erhöhung der Produktgasausbeute und eine Reduktion der im Produktgas befindlichen Teermenge auf Grund des Zusatzes von Ca(OH)<sub>2</sub> bei der Wirbelschichtvergasung [33, 34]. Überdies konnte Löschkalk als Entschwefelungs-Sorptionsmittel erfolgreich angewendet werden [34]. Im Zuge von Vergasungsversuchen an einer Wirbelschicht- sowie

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Schwebefestbettvergasungsanlage soll der katalytische Charakter von Ca(OH)2 geprüft werden.



Abbildung 5: Schematische Darstellung der Arbeitspakete und Inhalte des Projekts BioAdd.

Am Ende des Projekts steht die Untersuchung der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit der Additivierung von Holzhackgut. Zum einen soll die Sinnhaftigkeit der Additivierung und technischen Umsetzungsmöglichkeiten evaluiert werden, zum anderen die wirtschaftliche Machbarkeit. Die gewonnenen Erkenntnisse stellen dabei einen Anknüpfungspunkt für weitergehende Untersuchungen zur Verbesserung der Lagerlogistik dar.

Auf Grund der sehr umfangreichen Untersuchungen, welche im Zuge des Projekts BioAdd durchgeführt wurden, werden in vorliegenden Bericht ausschließlich jene des Arbeitspakets 3 Lagerversuche im Großmaßstab und 4 Verbrennung und Vergasung präsentiert. Die Laboruntersuchungen (AP2) dienten vor allem zur Auswahl eines geeigneten Additivstoffes, um diesen im Großmaßstab testen zu können. Calciumhydroxid Ca(OH)<sub>2</sub> wurde als erfolgsversprechendes Additiv ausgewählt, da durch das Hydroxid eine pH-Spitze am Anfang der Lagerung induziert wird und somit die Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen in besonderem Maße verschlechtert werden. CaCO3 wurde hinreichend untersucht und lässt einen positiven Effekt auf das Lagerverhalten erwarten. Da sich das Ca(OH)<sub>2</sub> über die Zeit in das Karbonat umwandelt können somit die positiven Effekte beider Additive kombiniert werden.

# 4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

# 4.1 Lagerung von Fichtenwald- und Pappelhackgut mit Ca(OH)<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Lagerung von Fichtenwaldhackgut mit Ca(OH)<sub>2</sub>

Es wurden drei Haufwerke am Gelände der FWG errichtet und mit den dafür vorgesehenen Messinstrumenten ausgestattet. Die Haufwerke setzten sich wie folgt zusammen:

- Haufwerk 1 (Referenz)
- Haufwerk 2 mit 1,5 % Ca(OH)<sub>2</sub>
- Haufwerk 3 mit 3,0 % Ca(OH)<sub>2</sub>

Das Hackgut bestand aus einer Mischung aus Kernholz, Rinde und Nadeln (Abbildung 6) und wurde mit Hilfe eines Radladers mit Ca(OH)<sub>2</sub> vermischt.



Abbildung 6: Fichtenwaldhackgut (links) und Mischung Hackgut mit Additiv (rechts).

Der Temperaturverlauf wurde über die gesamte Lagerdauer verfolgt (Abbildung 7). Wie zu erwarten war, kam es innerhalb der ersten fünf Tage zu einem starken Anstieg der Temperatur, welcher aus der Respiration noch lebender Holzzellen, sowie der Aktivität der Mikroorganismen zurückzuführen ist [6, 35, 36]. Dieser Anstieg erfolgte für alle Haufwerke im selben Ausmaß wobei Höchsttemperaturen von 66,5 °C nach neun Tagen (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 70,3 °C nach sieben Tagen (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 71,9 °C nach sechs Tagen (3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) erreicht wurden. Obwohl bei 3% Ca(OH)<sub>2</sub> die höchsten Temperaturen erreicht wurden kam es zu einem deutlich schnelleren Abfall der Temperatur nach etwa 20 Tagen. Die Temperatur des Referenzhaufwerks hielt sich während der gesamten Lagerdauer auf über 50 °C und sank deutlich langsamer. Die additivierten Haufwerke erreichten nach spätestens drei Monaten Temperaturwerte von unter 40 °C. Die hohen Temperaturen deuten auf eine hohe Aktivität des Hackgutes hin, was vor allem auf den hohen Fein- und Nadelanteil zurückzuführen ist. Zum einen finden Mikroorganismen ausreichend Nährstoffe vor, zum anderen findet durch einen verringerten Luftaustausch die Temperaturabnahme deutlich langsamer statt als bei reinem Holzhackgut.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Die höheren Maximaltemperaturen der beiden additivierten Haufwerke resultieren aus der exothermen Reaktion von Ca(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub> zu CaCO<sub>3</sub>, Wasser und Wärme.



Datenlogger ausfiel.

Die Entwicklung des Wassergehalts und Trockenmasseverlustes (TMV) über die Lagerdauer ist in Abbildung 8 dargestellt. Der Anfangswassergehalt des frischen Hackguts betrug 55,5%. Durch die Zugabe von trockenem Ca(OH)<sub>2</sub> wurde dieser auf 50,0% für beide additivierten Haufwerke gesenkt. Während der Lagerung kam es zu einer kontinuierlichen Trocknung der Biomasse auf 32,1% ( $\pm$ 8,1%, 0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 25,9% ( $\pm$ 6,1 %, 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 23,1 %

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

(±6,5%, 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) nach vier Monaten Lagerung. Bei genauerer Betrachtung des Wassergehalts innerhalb der verschiedenen Höhen des Haufwerks wird ein Einfluss von Niederschlag auf den oberen Bereich der Haufwerke ersichtlich (Tabelle 8, siehe Anhang). Der mittlere und untere Bereich der Haufwerke wurden von den äußeren Wetterbedingungen nicht beeinflusst. Auf Grund der teilweise signifikanten Unterschiede im Wassergehalt im oberen Haufwerksbereich, wurden die oberen sechs Probebeutel bei der Berechnung des TMV ausgeschlossen. Damit stellen alle TMV-Werte Mittelwerte aus 12 Proben dar. Es ist ebenfalls zu beachten, dass alle Werte um das Additiv bereinigt wurden.

Der Verlauf des TMV folgte einem bereits ausführlich beschriebenen Trend, wobei die höchsten Abbauraten innerhalb des ersten und zweiten Monats verzeichnet wurden. Dieser Anstieg endet nach etwa vier Monaten, nachdem leicht verfügbare Nährstoffe abgebaut wurden [4, 37]. Obwohl der hier beschriebene Lagerversuch für vier Monate durchgeführt wurde, kann eine lediglich leichte Abnahme der Trockenmasse in den folgenden Monaten angenommen werden, da der Wassergehalt bereits <35 % lag und damit das mikrobielle Wachstum limitiert.

Mit Ausnahme des dritten Monats konnte der TMV mit steigender Additivkonzentration gesenkt werden, wobei nach vier Monaten Lagerdauer 15,1% (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 10,1% (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 9,0% (3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) ermittelt wurden. Die hohen Standardabweichungen sind auf die Inhomogenität der Biomasse zurückzuführen, welche jedoch angesichts des Großmaßstabs (250 m<sup>3</sup>) nicht verwunderlich sind. Die statistische Auswertung der Daten bestätigten einen signifikanten Unterschied im TMV zwischen den Varianten 0 und 3,0% Additiv (p=0,0290). Keine signifikanten Unterschiede wurden zwischen den Varianten 0 und 1,5% (p=0,2597) und 1,5 und 3,0% (p=0,5667) nachgewiesen. Signifikante Unterschiede über den zeitlichen Verlauf konnten ausschließlich für die ersten beiden Monate nachgewiesen werden.

Der TMV der beiden additivierten Haufwerke erreichte bereits nach zwei Monaten ca. 10% und die Werte des dritten und vierten Monats änderten sich kaum. Im Gegensatz dazu stieg der TMV des Referenzhaufwerks stetig an und erreichte nach vier Monaten sein Maximum. Dies deutet auf eine höhere mikrobielle Aktivität hin.

Der Haupteffekt der Additivzugabe gründet auf der Erhöhung des pH-Wertes der Holzoberfläche, welcher vom sauren, in einen leicht alkalischen Bereich gesteigert wurde. Durch die Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> wurde der pH von 5,1 (±0,6) auf 7,7 (±0,2) und 7,9 (±0,1) erhöht. Dabei ist das Ausmaß der pH-Wert Erhöhung vom Anfangswassergehalt der Biomasse abhängig. Der pH-Wert der Biomasse änderte sich über die Lagerdauer wobei dieser für das Referenzhaufwerk auf 4,9 (±0,9) sank. Der pH-Wert der beiden Haufwerke mit Additiv sank auf 7,2 (±0,1; 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 7,8 (±0,8; 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>).

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



gesamte Lagerdauer.

Gasanalysen während der Lagerung zeigten einen Abfall der O<sub>2</sub>-Konzentration, als auch ein typisches Maximum der CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Konzentration innerhalb der ersten beiden Wochen der Lagerung (Abbildung 9). Die CO<sub>2</sub>-Konzentration erreichte Maximalwerte von 10,0% nach 11 Tagen (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 8,0% nach 11 Tagen (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 15,5% nach sieben Tagen (3.0% Ca(OH)<sub>2</sub>). Die H<sub>2</sub>-Konzentrationen erreichten ihr Maximum nach sieben Tagen, wobei 480 ppm (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 330 ppm (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 605 ppm (3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) gemessen wurden. CH<sub>4</sub> wurde ausschließlich am fünften Tag mit einer Konzentration von 0,5% (0% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 0,4% (1,5% und 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) nachgewiesen.

Bei Vergleich der Temperaturwerte und gasförmigen Emissionen ist ersichtlich, dass der CO<sub>2</sub>-Peak mit dem Temperaturmaximum korreliert und CO<sub>2</sub>-Emissionen während der weiteren Lagerung zwischen 0,5 und 4,0% fluktuierten. Es gab keinen signifikanten Unterschied der Gas-Emissionen zwischen den verschiedenen Haufwerken. Ausschließlich H<sub>2</sub> wurde im Referenzhaufwerk über die gesamte Lagerdauer emittiert. Die CO<sub>2</sub>-Produktion während der Hackgutlagerung wurde bereits gut beschrieben [38–40] und resultiert aus der mikrobiellen Zersetzung der Holzbestandteile durch Bakterien und Pilze unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Das Ausmaß der CO<sub>2</sub>-Emission ist dabei direkt abhängig von den verfügbaren Nährstoffen (vor allem Rinde und Grünanteile) und lässt auf einen höheren TMV schließen [38]. Dennoch ist zu erwähnen, dass CO<sub>2</sub> ebenfalls durch Oxidationsprozesse entstehen kann, was hier nicht ausgeschlossen werden kann. Die Rolle von H<sub>2</sub>-Emissionen während der Hackgutlagerung wurde bisher noch kaum untersucht. Bekannt ist, dass die mikrobielle Produktion von H<sub>2</sub> aus Zellulose unter anaeroben Bedingungen erfolgt, wobei hierzu spezifische Bakterien und Pilze in der Lage sind und neben H<sub>2</sub> ebenfalls CO<sub>2</sub> und weitere

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

flüchtige organische Säuren produzieren und damit den pH-Wert der Umgebung senken [41, 42].



Abbildung 9: Entwicklung der O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Konzentration während der Lagerung. Die Messung erfolgte auf den drei Haufwerkshöhen.

#### Schlussfolgerungen aus dem Lagerversuch mit Fichtenwaldhackgut:

Der Einsatz eines alkalischen Additivs wurde im Zuge dieses Lagerversuch erstmals erfolgreich untersucht und das Lagerungsverhalten konnte im industriellen Maßstab beschrieben werden. Ca(OH)<sub>2</sub> konnte den TMV im ersten und zweiten Monat signifikant reduzieren. Die Additiv-Hackgut Mischung führt zu 5 °C höheren Maximaltemperaturen was auf die exotherme Reaktion des Additivs mit CO<sub>2</sub> aus der Luft zurückgeführt werden kann. Wie im Abschnitt 4.3. Mikrobiologische und Molekularbiologische Untersuchungen genau erläutert wird, ist diese Temperaturerhöhung stark selektiv für die autochthone Hackgut-Mikrobiota, und relevant für die Inaktivierung humanpathogener Mikroorganismen und führte in weiterer Folge zu einer konstanten Trocknung der Biomasse. Das gewählte Additiv Ca(OH)<sub>2</sub>, wie auch die gewählten Additivkonzentrationen haben sich sowohl im Lagerverhalten als auch in der Handhabung bewährt.

#### 4.1.2 Lagerung von Pappelhackgut mit Ca(OH)<sub>2</sub>

In einem zweiten Lagerversuch wurden – demselben Schema des Fichte-Lagerversuchs folgend - erneut drei Haufwerke am Gelände der FWG errichtet und mit den dafür vorgesehenen Messinstrumenten ausgestattet. Die Haufwerke setzten sich wie folgt zusammen:

- Haufwerk 1 (Referenz)
- Haufwerk 2 mit 1,5 % Ca(OH)<sub>2</sub>
- Haufwerk 3 mit 3,0 % Ca(OH)<sub>2</sub>

Das Pappelhackgut stammte aus der Region um Güssing. Die Pappelplantage wurde im Januar 2019 geerntet und die Stämme am Tag vor Beginn des Lagerungsversuchs gehackt (Abbildung 10) und mit Hilfe eines Radladers mit Ca(OH)<sub>2</sub> vermischt. Der Lagerversuch startete im April 2019 und dauerte vier Monate.



Abbildung 10: Pappelhackgut (links) und Aufbau der Haufwerke (rechts).

Der Temperaturverlauf (Abbildung 11) der Haufwerke folgte analog zum ersten Lagerversuch einem typischen Verlauf, wobei, verglichen zur Fichte deutlich geringere Maximaltemperaturen von 61,4 °C (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 62,6 °C (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 66,0 °C (3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) nach jeweils sieben Tagen erreicht wurden. Alle Haufwerke kühlten innerhalb des ersten Monats auf <35 °C ab und der weitere Temperaturverlauf orientierte sich an der Umgebungstemperatur. Der Anfangswassergehalt des frischen Hackguts betrug 52,4% (±2,6%). Durch die Zugabe von trockenem Ca(OH)<sub>2</sub> wurde dieser auf 50,5% (± 1,9%, 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 50,2% (± 1,5%, 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) gesenkt. Innerhalb des ersten Monats kam es zu einer raschen Trocknung aller Haufwerke auf <40%. Die beiden Haufwerke mit Additiv behielten diesen Wassergehalt bis zum Ende der Trocknung mit 36,9% (± 3,3%, 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 37,4% (± 2,0%, 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>). Das Referenzhaufwerk trocknete innerhalb der ersten beiden Monate auf knapp über 30% und behielt diesen Wassergehalt bis Versuchsende. Der Endwassergehalt belief

sich auf 33,6% (± 4,2%, 0% Ca(OH)<sub>2</sub>).

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 11: Oben: Temperaturverlauf der drei Haufwerke über eine Lagerperiode von vier Monaten. Die Temperaturwerte stellen Mittelwerte der drei Temperatur-Datenlogger auf den drei Höhen dar. Ein Datenlogger (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) fiel nach knapp 80 Tagen aus. Unten: Wassergehalt und Niederschlagssumme.

Dieser deutliche Unterschied im Wassergehalt des Referenzhaufwerks beeinflusst die mikrobielle Gemeinschaft stark und kann deren Wachstum und Aktivität deutlich einschränken. Aufschluss darüber könnte der gemessene TMV geben (Abbildung 12). Wie aus der Abbildung ersichtlich konnte ein typischer TMV-Verlauf für die beiden Haufwerke mit Additiv

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

nachgewiesen werden wobei der TMV für das stärker additivierte Haufwerk zu jedem Zeitpunkt geringer ausfiel. Der TMV für das Referenzhaufwerk betrug in den ersten beiden Monaten einen negativen Wert, im dritten Monat knapp 0%. Tatsächlich muss hier von einem Set-up Fehler ausgegangen werden, da negative TMV einen Massezuwachs darstellen, welcher in diesem Ausmaß nicht möglich ist.



Monate.

Um die TMV der beiden mit Ca(OH)<sub>2</sub> versehenen Haufwerke dennoch bewerten zu können, wurde auf frühere Versuche der Arbeitsgruppe von Pecenka und Lenz zurückgegriffen [4]. In einem sieben Monate dauernden Lagerversuch mit Pappelhackgut unterschiedlicher Partikelgrößen, wurden der TMV sowie Wassergehalt gemessen. Der Versuchsaufbau war identisch zu dem hier dargestellten, lediglich wurden die Haufwerke mit einem Vlies bedeckt. Die Wetterbedingungen waren mit einer mittleren Tagestemperatur von 13,8 °C (17,6 °C Versuch BioAdd) und einer Niederschlagssumme von 207,3 mm (265 mm Versuch BioAdd) in einem vergleichbaren Bereich. Dabei besitzt das im Versuch von Pecenka verwendete Mittelhackgut (P45) eine vergleichbare Korngrößenverteilung zu dem hier verwendeten Pappelhackgut. Wie in Abbildung 13 ersichtlich, kam es ebenfalls zu einer raschen Trocknung des Hackguts innerhalb der ersten beiden Monate. Innerhalb von vier Monaten reduzierte sich der Wassergehalt des Mittelhackgut (P45, rote Balken) von 56,2% auf 29,6% (Probenahme am 22.7.). Der TMV zu diesem Zeitpunkt betrug 17,2%. Selbst nach dem zweiten und dritten Monat war der TMV jeweils über 10% und damit deutlich höher als der TMV, der im Zuge des Projekts BioAdd für beide Haufwerke mit Additiv nachgewiesen wurde. Es kann davon

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

ausgegangen werden, dass der TMV des Referenzhackguts ebenfalls deutlich über 10% lag, weitere Versuche müssen dies jedoch bestätigen. Bei Betrachtung der Ergebnisse der Mikrobiologische und molekularbiologische Untersuchungen ist deutlich zu erkennen, dass Ca(OH)<sub>2</sub> zur Einschränkung der Bakterien- und Pilz-Mikrobiota führte (Kapitel 4.3).



Abbildung 13: TMV und Wassergehalt von Pappelhackgut aus einer 2015 durchgeführten Versuchsreihe von Pecenka [4]. Vergleich mit P45 (hellrot).

Der pH-Wert wurde durch die Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> von 5,7 (±0,2) auf 6,4 (±0,2) und 6,9 (±0,2) erhöht und blieb im neutralen Bereich. Der pH-Wert der Biomasse änderte sich über die Lagerdauer wobei dieser für das Referenzhaufwerk auf 6,7 (±0,9) stieg. Der pH-Wert der beiden additivierten Haufwerke erhöhte sich ebenfalls auf 8,5 (±0,2; 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 8,9 (±0,5; 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) (Tabelle 2).

	0 1	0	•	0				
		pH-Wert (±Standardabweichung)						
	0	1	2	3	4			
0% Ca(OH) <sub>2</sub>	5,7 (±0,2)	5,9 (±0,2)	5,7 (±0,2)	5,7 (±0,2)	6,7 (±0,3)			
1,5% Ca(OH)₂	6,4 (±0,2)	7,0 (±0,1)	6,8 (±0,1)	6,7 (±0,2)	8,5 (±0,2)			
3,0% Ca(OH)₂	6,9 (±0,2)	7,2 (±0,2)	7,2 (±0,1)	7,1 (±0,1)	8,9 (±0,5)			

Tabelle 2: Entwicklung der pH-Werte des Hackguts über die Lagerdauer.

Die Entwicklung der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentration folgte einem unauffälligen Trend. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration stieg in der ersten Woche auf ein Maximum von 2,6 (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 2,6% (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 2,4% (3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) nach acht Tagen. Diese sank nach dem ersten Monat auf annähernd 0% und verblieb bis zum Versuchsende auf einem minimalen Niveau. Ähnlich verlief die H<sub>2</sub>-Konzentration. Hier wurden Maxima von 40 ppm (0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 40 ppm (1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 57 ppm (3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) nach fünf Tagen gemessen. Nach 27 Tagen konnte kein H<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden. Methan konnte zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

werden. Ebenfalls Pecenka [4] wies maximale CO<sub>2</sub>-Konzentrationen von 3,2% beim Mittelhackgut nach und der Verlauf folgte demselben Trend wie hier beschrieben. Die sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Werte lassen auf eine geringe mikrobielle Aktivität schließen. Demgegenüber stehen die TMV der beiden Haufwerke mit Additiv, welche sich dennoch auf ca. 10% nach vier Monaten belaufen und damit dem Abbau des Fichtenhackguts sehr ähnlich sind. Möglicherweise spielt hier die grob-stückige Hackgutstruktur des Pappelhackguts eine Rolle, wodurch das Haufwerk deutlich besser durchlüftet wird.

#### Schlussfolgerungen aus dem Lagerversuch mit Pappelhackgut:

Die Lagerung von Pappelhackgut mit Ca(OH)<sub>2</sub> bestätigte die positive Wirkung des Additivs. Das Ausmaß der Biomasseeinsparung kann aufgrund der nicht auswertbaren TMV-Daten des Referenzhaufwerks nicht beziffert werden wodurch weitere Versuche notwendig sind. Das Pappelhackgut zeigte im Vergleich zur Fichte eine geringere mikrobielle Aktivität. Die Maximaltemperaturen fielen um fast 10 °C geringer aus was vor allem auf die Stückigkeit des Hackguts zurückzuführen ist.

## **4.2** Mikrobiologische und molekularbiologische Untersuchungen

#### 4.2.1 Mikrobielles Screening der thermotoleranten autochthonen Hackgut-Mikrobiota und deren Entwicklung während der Lagerung

Das Screening des Fichte-Holzhackguts zu Beginn des Lagerversuches diente der Bestimmung der kultivierbaren autochthonen Holz-Mikrobiota (Original-Inokulum), welche in Funktion der Lagerung (t0 vs. t4) und des Additivs (0% vs. 3%) monitoriert wurde. Interessant war, dass der Großteil der holzaubbauenden Mikroorganismen bereits im Ausgangsmaterial vorhanden war [13]. Der gut dokumentierte [43, 44] stark selektive Effekt (Hygienisierungseffekt) der hohen Temperatur (> 60°C) auf den Großteil der Hackgut-Mikrobiota wurde auch mit den Kultivierungs-Ergebnissen bestätigt ([45–47]. Deshalb galt der weitere Fokus in Folge den thermotoleranten und thermophilen Mitgliedern der Hackgut-Mikrobiota.

Insgesamt wurden sechs Arten und sechs Gattungen thermotoleranter (3) und thermophiler (3) Pilze und zwei Arten und vier Gattungen thermotoleranter (2) und thermophiler (4) Bakterien aus dem Fichtehackgut isoliert. Sie wurden morphologisch bestimmt und genetisch als *Rhizomucor miehei, Aspergillus fumigatus, Trichoderma citrinoviridae, Thermomyces lanuginosus, Paecilomyces formosus, Penicillium glandicola, Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces thermodiastaticus* und *Streptomyces thermoviolaceus* identifiziert (Tabelle 3).

Kein genereller, jedoch ein Zeit- und Spezies-spezifischer Additiveffekt konnte gezeigt werden. Besonders positiv zu vermerken ist hierbei die inhibierende Wirkung des Additivs auf die humanpathogenen Pilze *Aspergillus niger* und *A. fumigatus*. Diese wurden aus den nicht

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

additivierten Hackgutproben (t0 und t4) isoliert, jedoch nicht aus den additivierten Proben (3% Ca(OH)<sub>2</sub>) nach 4 monatiger Lagerung (t4).

Nur jene Mikroorganismen, die sich an die veränderten Umweltbedingungen adaptieren können, i.e. hohe Temperatur, Nährstoff-Verfügbarkeit, etc., können eine Langzeit-Lagerung überdauern. Mikroorganismen, die für den Abbau von *Picea abies*-Holzspänen verantwortlich gemacht werden können, müssen mindestens eine Woche lang Temperaturen von 65°C standhalten und bei 50-60°C wachsen können. Das Überleben hoher Temperaturen kann auf die Bildung thermoresistenter Dauerstadien wie Endosporen, Ascosporen oder Chlamydosporen zurückzuführen sein. Es wurden nur wenige Arten von Mikroorganismen mit dieser Eigenschaft isoliert, aber sie können in diesem speziellen Substrat in großer Häufigkeit vorkommen. Der Pilz *Rhizomucor miehei* und das endosporenbildende Bakterium *B. subtilis* (thermostabiler Stamm), die beide durch ein gutes lignozellulolytisches Potential gekennzeichnet sind, sind solche typischen thermotoleranten Holzzersetzer [44].

Bei acht von den insgesamt 15 thermotoleranten/thermophilen Mikroorganismen konnten mittels *Spot Test* holzabbauende Enzyme nachgewiesen werden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Liste der aus dem Fichtehackgut isolierten thermotoleranten/thermophilen Mikroorganismen in Funktion der Dauer der Lagerung (t0 vs. t4 Monate) und Additivierung (0% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>).

	t0		t4	optimale	Holzabbau
	0%	0%	3%	Wachstums-	Potential
		Ca(OH)₂		temperatur	(Spot Test)
Rhizomucor miehei	+	+	+	50°C	+
Aspergillus fumigatus	+	+	-	20°C	-
Aspergillus niger	+	+	-	20°C	-
Trichoderma citrinoviride	+	+	-	20°C	+
Nakazawaea holstii	+	+	+	20°C	-
Rhodotorula glutinis	+	+	+	20°C	-
Bacillus subtilis	+	+	+	20°C	+
Bacillus licheniformis	+	+	+	20°C	-
Streptomyces	+	+	+	20°C	+
thermodiastaticus					
Streptomyces	+	+	+	50°C	+
thermoviolaceus					
Thermomyces	-	+	-	50°C	+
lanuginosus					
Paecilomyces formosus	-	+	+	37°C	+
Penicillium glandicola	-	+	+	37°C	-
Trametes versicolor	-	+	+	20°C	+
Bjerkandera adusta	-	+	+	37°C	-

+ JA; - NEIN

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Auch die Pappelhackgutproben wurden sowohl mit dem direkten (*direct plating*)- als auch indirektem Plattierungsverfahren (*dilution plating*) auf thermotolerante/thermophile Pilze untersucht (YpS-Medium-Agarplatten; Inkubation bei 45°C für 10 Tage); Reinkulturen wurden nach 5-7 Tagen morphologisch charakterisiert.

Insgesamt wurden sechs Arten und acht Gattungen thermophiler Pilze aus den Pappelproben isoliert und morphologisch als *Aspergillus fumigatus*, *Chaetomium sp., Dactylomyces thermophilus*, *Humicola lanuginosus*, *Paecilomyces sp., Rhizomucor pusillus*, *Rasamsonia emersonii* und *Thermoascus aurantiacus* identifiziert. Die Konzentration lebensfähiger Konidien nach einer 1-monatigen Lagerung (t1) variierte zwischen 8×10<sup>4</sup> (0% Additiv), 1,74×10<sup>5</sup> (1,5% Additiv) und 6,29×10<sup>5</sup> CFU<sup>-1</sup> (3% Additiv), und lässt somit auf eine Zunahme mit zunehmender Konzentration der Additivierung schließen. Jedoch konnte ein positiver Additiv-Effekt auf den humanpathogenen *A. fumigatus* verzeichnet werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Abundanzen (*colony forming units;* cfu) der aus den Pappelproben isolierten thermophilen Pilzen in Funktion der Additivierung (0% vs. 1,5% vs. 3%) und Dauer der Lagerung (t1 vs. t4 Monate).

Pilzspezies			Abundanz	x 10³cfu g⁻¹		
Additivierung	0% Ca	a(OH)2	1,5% C	a(OH)₂	3,0% C	a(OH)₂
Dauer des Lagerversuchs	t1	t4	t1	t4	t1	t4
Aspergillus fumigatus	5	3	1	1	1	1
Chaetomium sp.	1	1	3	2	1	1
Dactylomyces thermophilus	1	0	2	0	0	0
Humicola lanuginosus	5	3	6	3	6	3
Paecilomyces sp.	1	1	0	0	2	1
Rhizomucor pusillus	3	1	2	1	1	1
Rasamsonia emersonii	0	0	3	1	0	0
Thermoascus aurantiacus	4	1	1	1	2	2
Nicht identifiziert	2	2	0	2	2	1
	22	12	18	11	15	10

Generell, unabhängig von der Additivierung, zeichnete sich ein starker Zeiteffekt ab; die Pilzpopulationen sanken nach 4-monatiger Lagerung des Pappel-Hackguts (t4) auf 10<sup>1</sup>. Da in diesem Versuch die thermotoleranten und/oder thermophilen Pilze analysiert wurden ist dieses Phänomen nicht dem Faktor Temperatur, sondern einem allgemeinen *storage effect* als Funktion der Zeit (1-4 Monate Lagerung) zuzuschreiben (Nährstoffverfügbarkeit; Feuchtigkeit; Sauerstoff-Versorgung).

Generell wurden mit beiden Isolierungsverfahren die gleichen Spezies aus allen Proben (t1 vs. t4; 0% vs. 1,5% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) isoliert. Mit Ausnahme von Dactylomyces-Thermophilen, welche nur in den 0% und 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub> Proben zum Zeitpunkt t1 vorhanden waren, aber nicht in den 3% Proben, und generell nicht mehr zum Zeitpunkt t4. Weiters wurde *Paecilomyces sp.* nicht und *Rasamsonia emersonii* ausschließlich in den 1,5% Proben

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

detektiert-. Diese Ergebnisse deuten auf einen Spezies- und Konzentrations-spezifischen Additiveffekt, welcher auch im 1. Lagerversuch (*Picea abies*) verzeichnet wurde.

Die Ergebnisse der Kultivierungs-Versuche bestätigten einen kombinierten Holztypspezifischen Temperatur- und Additiv-Effekt. Aufgrund des potentiellen Gesundheitsrisikos während der outdoor Lagerung (ohne Abdeckung) von Hackgut eignet sich der humanpathogene *Aspergillus fumigatus* als Key-Target, um den *storage effect* zu evaluieren: *A. fumigatus*, der bereits Bestand der autochthonen Hackgut-Pilz-Mikrobiota war (t0), wurde auch nach 4-monatiger Lagerung (t4) in den Fichte-Haufwerken ohne Additiv (0%), nicht jedoch aus den Mieten mit Additiv (3%) nachgewiesen. In den Pappelhackgutproben konnte *A. fumigatus* nach 4-monatiger Lagerung in den nicht additivierten Mieten (0%) aber auch in den additivierten Mieten nachgewiesen werden. Die Abundanz (*cfu*) nahm jedoch durch Zugabe des alkalischen Additives – unabhängig von der Ca(OH)<sub>2</sub> Konzentration – bereits nach 1-monatiger Lagerung drastisch ab: 0% >> 1,5% ~ 3%. Dieser Unterschied ist dem weicheren Holz der Pappel, im Vergleich zur Fichte, zuzuschreiben, was die Penetration des Pilzmyzels erleichtert und seine Abundanz und Resistenz erhöhen kann.

#### 4.2.2 Molekularbiologische Untersuchung der Hackgut-Mikrobiota

Die qPCR-Quantifizierung der Gen-Kopien der Hackgut-Mikrobiota (*Picea abies* vs. *Populus canadensis*) bestätigte die Holztyp-spezifische autochthone Mikrobiota (t0 Proben), mit allgemein höheren Werten für die Pappel- als für die Fichteproben (Abbildung 14). Dieser Unterschied war vor allem für die Bakteriengemeinschaft stark ausgeprägt (1 Potenz Unterschied). Der Vergleich der Hackgutproben zu Beginn des Lagerversuchs (t0) mit den Proben nach 1-monatiger (t1) und 4-monatiger Lagerung (t4) zeigte einen starken *storage effect* auf die Bakterien- und Pilzgemeinschaften. Sowohl der Schachtel-Effekt der Faktoren "Zeit" (Temperatur, Wassergehalt, pH) und "Additivierung" auf die Hackgut-Mikrobiota, aber auch Holztyp-spezifische hygienisierende Effekte der Temperatur, sowie deutliche mikrobielle Hemmeffekte des Additivs waren eindeutig ersichtlich.

Der selektive Einfluss der Faktoren Zeit (*storage effect*; t0 vs. t1 vs. t4 Monate) und Additivierung (0% vs. 1,5% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) auf die mikrobiellen Gemeinschaften des Fichtehackguts ist aus den Boxplots ersichtlich (Abbildung 15): Zeiteffekt > Additiveffekt. Grundsätzlich hat die Zeit (0-4 Monate Lagerung) den größten Einfluss auf die mikrobielle Gemeinschaft (Komposition, Richness und Diversität). Auch die Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> hatte einen deutlichen Effekt, auch wenn er geringer als der Zeiteffekt war.

Bei den Pilzen nehmen Diversität und Richness mit fortschreitender Lagerung signifikant ab, womit der erwartete hygienisierende Effekt der Temperatur bestätigt werden konnte. Mit Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> veränderte sich die Diversität nicht, aber in der 3% Additiv-Miete gab es signifikant mehr Species (+30 Species); dieses Ergebnis lässt sich dem Phänomen der mikrobiellen Sukzession thermotoleranter Folgegesellschaften zuschreiben.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 14: Zusammenfassung der qPCR-Ergebnisse der Bakterien- und Pilzgemeinschaften der Hackgut-Mikrobiota der beiden Lagerversuche (*Picea abies* vs. *Populus canadensis*) als Funktion der Zeit (t0 vs. t1 vs. t4 Monate) und der Additivierung (0% vs. 3%).

Bei den Bakterien ist der Zeiteffekt ähnlich wie der Temperatureffekt bei den Pilzen, wirkt sich aber anders aus: Diversität und Richness nehmen zuerst ab und steigen dann wieder an. Denselben *Parabeleffekt* sehen wir bei den Bakterien auch bei der Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub>. Eine Additivierung mit 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub> senkt Richness und Diversität im Vergleich zur Miete ohne alkalischen Zusatz (0%) ab. Bei der höchsten Konzentration von Ca(OH)<sub>2</sub> (3%) sind Richness und Diversität jedoch höher als bei der Kontrolle (0%). Auch in diesem Fall könnte eine Erklärung in der Etablierung von thermotoleranten Folgegesellschaften liegen. Wie schon angesprochen, verändert sich die Gemeinschaft sowohl von Pilzen als auch von Bakterien in ihrer Komposition als Funktion der Additivierung (0% vs. 1,5% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) und der Zeit des Lagerversuches (t0 vs. t1 vs. t4 Monate).

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 15: Boxplot-Analysen der mikrobielle Gemeinschaften - Pilze (oben) vs. Bakterien (unten) - des Fichte-Hackguts als Funktion der Zeit (t0 vs. t1 vs. t4 Monate) und der Additivierung (0% vs. 1,5% vs. 3% Ca(OH)<sub>2</sub>).

# 4.2.3 Einfluss von Ca(OH)<sub>2</sub> auf Schlüssel-Enzym-Aktivitäten der wichtigsten biogeochemischen Nährstoffkreisläufe

Der *Multiple Enzyme Assay* (21 hydrolytische Enzyme) ermöglichte einen detaillierten Einblick in die sehr komplexen und dynamischen Aktivitäten der Hackgut-Mikrobiota (C-N-P- und S-Nährstoffkreislauf) in Funktion der Dauer (t0, t1, t4 Monate) und Additivierung (0%, 1,5%, 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) der Holzhackgut-Mieten (*Picea abies* vs. *Populus canadensis*).

Der Vergleich der Hackgutproben ohne (0%) und mit Additiv (1,5% und 3%) zeigte interessanterweise einen eindeutigen, wenn auch Enzym-spezifischen Additiveffekt bereits zu Beginn des Lagerversuchs (t0), mit genereller Abnahme der mikrobiellen Aktivitäten mit Zugabe des alkalischen Additivs: 0% > 1,5% > 3% Ca(OH)<sub>2</sub>. Dieser Hemmeffekt ist generell ausgeprägt für die Enzyme des C-Zyklus. Für die Enzyme alkalische Phoshomonoesterase (alkP), Phoshodiesterase (bisP) und Pirophosphate-Phosphodiesterase (piroP) des P-Zyklus war der Additiv-Effekt konträr, mit höheren Aktivitäten in den additivierten Proben (1,5%, 3%) als in den Proben ohne Additiv (0%). Dieser Trend der mikrobiellen Aktivität-hemmenden Wirkung des Additivs blieb über den gesamten Zeitraum des Lagerversuchs erhalten.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Der Vergleich der Hackgutproben zu Beginn des Lagerversuchs (t0) und nach 1-monatiger (t1) und 4-monatiger Lagerung (t4) zeigt eindeutige, aber stark Enzym-spezifische und Holztypspezifische *storage effects*. Im Kontrast zu den molekular-mikrobiologischen Ergebnissen (NGS, qPCR) dominierte im Schachtel-Effekt "Zeit-Additivierung" interessanterweise der Faktor "Additiv". Während ein positiver Additiveffekt (positiv in Bezug auf die Qualitätserhaltung/Biomassestabilisierung aber negativ in Bezug auf die mikrobielle Aktivität) zu beobachten war, konnte aufgrund der generellen Schwankungen (Holztyp vs. Enzym) kein eindeutiger Trend der Temperatur ausgemacht werden. Somit konnte - im Gegensatz zu den anderen Analysen (zB. qPCR) - kein eindeutiger hygienisierender Effekt der Temperatur beobachtet werden. Im Gegenteil, nach 4-monatiger Lagerung wurden teilweise höhere Enzymaktivitäten als zu Beginn des Lagerversuchs verbucht. Dies war besonders auffällig für das Enzym Chitinase (chit, N-Zyklus), mit höheren Werten für die Pappel als für die Fichte.

Legt man den Zeiteffekt-Fokus auf einige im Zellulose-Abbau involvierten Enzyme, zeichnet sich generell ein Holztyp-spezifischer Anstieg der Aktivität mit zunehmender Lagerdauer ab, mit generell höheren Werten in den Pappel- als in den Fichte-Proben. Obwohl sich aufgrund der Holztyp- und Enzym-spezifischen Ergebnisse kein genereller Trend vermerken lässt, wird jedoch der selektive Druck der Faktoren Zeit und Additiv in Richtung von Mikroorganismen, die sich an die veränderten Bedingungen in den Hackgut-Mieten während der insgesamt 4-monatigen Lagerung anpassen konnten (e.g. thermotolerante Folgegemeinschaften), evident. Die Ergebnisse der mikrobiellen Aktivitäten reflektieren somit die komplexen und dynamischen Prozesse während einer Langzeitlagerung von Hackgut (mikrobielle Sukzession; mikrobielle Resilienz).

#### Schlussfolgerungen:

Diese im BioAdd-Projekt realisierte Studie war die erste ihrer Art, in der sowohl die Bakterienals auch die Pilz-Gemeinschaften der Hackgut-Mikrobiota in einem Großlagerversuch (250 m<sup>3</sup>) mittels mikrobiologischen (Kultivierungsversuche; Multiple-Enzyme Assays) und molekularmikrobiologischen Techniken (quantitative *Real Time qPCR*; Hoch-Durchsatz-*Next Generation Sequencing*) monitoriert und *in-depth* analysiert wurden. Fokus galt dem mikrobiologischen Aspekt der negativen Konsequenzen der Lagerung von Hackgut, der bekanntlich zu Qualitäts- und Biomasseverlusten führt. Die Aussagekraft dieser interdisziplinären Monitorierung über eine Zeitspanne von insgesamt 4 Monaten wurde durch den *Large-Scale*-Testlauf mit verschiedenen Holz-Typen (*Picea abies vs. Populus canadensis*) verstärkt. Unsere Research-Highlights können wie folgt zusammengefasst werden:

 Die in die Tiefe gehenden mikrobiologischen Analysen haben einen Einblick in den komplexen, dynamischen Abbau von Hackgut gewährt. Mit interessanter Information über Holztyp-spezifische mikrobielle Sukzession und Adaptierung an veränderte Umweltbedingungen während der Holzhackgut-Lagerung (120 Tage; outdoor storage without coverage).

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- Während die Mikrobiota der "frisch geernteten" (t0) und gelagerten Hackschnitzel fast völlig unterschiedlich war, waren sowohl die kurzgelagerten (1 Monat) als auch langfristig gelagerten Hackschnitzel (4 Monate) von einem ähnlichen – wenn auch \_ Holztyp-spezifischem Konsortium aus lignozellulolytischen und thermotoleranten Mikroorganismen dominiert. Die beobachteten shifts in der Hackgut-Mikrobiota, wenn auch spezifisch für die Bakterien- und Pilz-Gemeinschaften, hauptsächlich auf veränderte Temperatur und Nährstoffverfügbarkeit sind zurückzuführen; diese Änderungen wurden jedoch wiederum von der Additivierung (pH) beeinflusst.
- Komplexer Zeiteffekt, da dieser auch Änderungen der Temperatur, pH, Feuchtigkeit, Nährstoff-Verfügbarkeit etc. impliziert, welche individuell und/oder in Kombination stark selektiv auf die Hackgut-Mikrobiota wirken.
- Hygienisierender Temperatur-Effekt.
- Additiveffekt: je nach angewendeter Methode können bezüglich des Additivs unterschiedliche Schlüsse gezogen werden:
  - Eindeutige Effekte auf die Struktur, Komposition, Diversität, Abundanzen und Aktivitäten der Hackgut-Mikrobiota.
  - Inhibierende Wirkung des Additivs auf die humanpathogenen Pilze *Aspergillus fumigatus* und *A. niger*.
  - Die mikrobielle Aktivität und folglich der mikrobiell-bedingte Biomasseverlust konnte nicht signifikant gehemmt werden.
  - Enzym-spezifischer Additiveffekt bereits zu Beginn des Lagerversuchs (t0), mit genereller Abnahme der mikrobiellen Aktivitäten mit Zugabe des alkalischen Additivs: 0% > 1,5% > 3% Ca(OH)<sub>2</sub> (v.a. Enzyme des C-Zyklus). Für die Enzyme alkalische Phoshomonoesterase (alkP), Phoshodiesterase (bisP) und Pyrophosphate-Phosphodiesterase (piroP) des P-Zyklus ist der Additiv-Effekt konträr, mit höheren Aktivitäten in den additivierten Proben (1,5%, 3%) als in den Proben ohne Additiv (0%).

# **4.3** Ascheschmelzverhalten von additiviertem Hackgut

Das Ascheschmelzverhalten spielt vor allem bei der Planung und dem Betrieb einer Wirbelschichtanlagen eine wichtige Rolle. Wie schon in der Kapitel 2.4.4 beschrieben, wurden von jeder Miete 2 Aschenproben (am Anfang und Ende der Lagerung) untersucht. In der folgenden Tabelle sind die charakteristische Temperaturen DT (Erweichungstemperatur), HT (Halbkugeltemperatur) und FT (Fließtemperatur) von jeder Probe sichtbar. Bei der Probe F sind keine von den charakteristischen Temperaturen vorgekommen.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Holzhackschnitzel - Fichte							
Probe	Ca(OH) <sub>2</sub> / %	Monate	DT [°C]	HT [°C]	FT [°C]		
А	0	tO	1130	1220	1390		
В		t4	1180	1230	1270		
С	1,5	tO	1330	1460	1460		
D		t4	1440	1470	1480		
Е	3	tO	1460	1480	1480		
F		t4	n.a.	n.a.	n.a.		

Tabelle 5: Ascheschmelzverhalten Fichte - Ergebnisse

Der Einfluß des  $Ca(OH)_{2}$  ist deutlich sichtbar (Tabelle 5). Je mehr  $Ca(OH)_{2}$  dem Holz beigefügt wurde, desto höher sind die charakteristischen Ascheschmelztemperaturen.

Bei dem Vergleich der Erweichungstemperatur (DT) von den Proben A (0%), C (1,5%) und E (3%), sieht man, dass die DT ohne Additiv bei der Probe A 1130°C, bei der Probe C 1330°C und bei der Probe E 1460°C erreicht hat. Diese Beobachtung, dass Kalzium (und Magnesium) die Erweichungstemperatur erhöhen wurde auch in der Literatur bestätigt und man kann sagen, dass die Zugabe von Kalzium-haltigen Additiven die thermochemische Umwandlungsprozesse der Biomasse vergünstigt [48, 49].

Im Rahmen des Projektes wurde auch die Asche von Pappelholzhackschnitzel untersucht. Wie bei den Versuchen mit der Fichte, wurde die Asche in der gleichen Vorgehensweise vorbereitet und verarbeitet. Bei der Untersuchung der Probe Α in dem Ascheschmelzmikroskop ist zu einem Gerätenfehler gekommen und es konnten keine Ergebnisse gewonnen werden. Da es von der Probe nur wenig Asche zur Verfügung gestanden ist konnte der Versuch nicht wiederholt werden, daher wurden die Ergebnisse von der Literatur entnommen. An der TU München wurden verschiedene Holzartenaschen in einem Erhitzungsmikroskop untersucht, dabei auch die Pappelasche. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 zu sehen [50].

-	Tabelle 6: Ascheschmelzverhalten Pappel - Ergebnisse							
	Holzl	hackschnitze	l - Pappel					
Probe	Probe Ca(OH) <sub>2</sub> / % Monate DT / °C HT / °C FT / °C							
А	0	tO	1350*	1400*	1430*			
В		t4	1310	1490	1490			
С	1,5	tO	1180	1470	1480			
D		t4	1200	1480	1490			
Е	3	tO	1360	1440	1450			
F		t4	1330	1480	1480			

\* Werte von der Literatur entnommen

Im Gegenteil zu der Fichtenasche konnte bei der Pappelasche keinen Einfluß von dem Additiv beobachtet werden. Trotzdem ist es sichtbar, dass als charakteristische Temperaturen sehr hoch liegend sind, daher ist davon auszugehen, dass auch beim Pappelholz ohne oder mit Energieforschungsprogramm - 3. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG Additiv keine Betriebsstörungen bei den thermochemischen Umwandlungsprozessen zu erwarten sind.

#### Schlussforgerungen:

Bei dem Fichtenholz konnte ein Trend beobachtet werden. Mit größeren Anteilen an Ca(OH)<sub>2</sub> in der Hackschnitzelprobe konnten höhere Erweichungstemperaturen von der Asche gemessen werden. Dieser Trend war aber bei den Aschenproben aus Pappelholz nicht sehr deutlich. Der Grund könnte auch eine nicht homogene Vermischung von Holz und Additiv bei den Mieten sein. Die charakteristischen Ascheschmelztemperaturen lagen bei allen untersuchten Proben deutlich höher als die Temperatur der thermochemischen Umwandlungsprozesse (Verbrennung, Vergasung), was für die Betriebsbedingungen entscheidend ist.

## 4.4 Wirbelschichtverbrennung und -vergasung

#### 4.4.1 Vergasung von Fichtehackgut mit 0 und 3% Ca(OH)<sub>2</sub>

Bei der Wirbelschichtvergasung wurden das reine Fichtenholz und Fichtenholz mit 3% Ca(OH)<sub>2</sub> untersucht. Dabei wurden die Veränderungen von der Betriebstemperatur im Reaktor sowie die Gaszusammensetzung beobachtet.

Zur Auswertung der Betriebsbedingungen ist besonders die Temperatur im Reaktor von Interesse, da diese am besten auf die Auswirkungen des Additivs auf den Vergasungsprozess schließen lässt. Die Temperaturmessung entstammt einem Temperatursensor direkt im Inneren des Reaktors, wo die Vergasung des Hackguts stattfindet.



Abbildung 16: Temperaturverlauf bei der Fichtenholzvergasung ohne und mit 3% Ca(OH)<sub>2</sub> – Luftzufuhr 1,7 kg/h; Holzzufuhr 2 kg/h.

Aus den Temperaturverläufen im Reaktor lässt sich schließen, dass sich die Vergasung vom Hackgut mit und ohne Additiv bei konstanter Luft- und Biomassezufuhr nur wenig in der

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Prozessstabilität unterschieden hat (Abbildung 16). Dies wurde bei allen Versuchen bei unterschiedlicher Luftzufuhr – 1,7, 2,0 und 2,3 kg/h beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Zugabe des Additivs weiterhin ein stabiler Betrieb des Wirbelschichtvergasers möglich ist und das Additiv den Prozess nicht stört.

Bei dem Vergasungsprozess wurde ebenfalls die Gaszusammensetzung mittels Gaschromatographie untersucht und die Konzentration an H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO bestimmt. Bei der Produktgaszusammensetzung konnte ein Unterschied festgestellt werden (Abbildung 17). So besaß das Produktgas während der Vergasung mit Additiv stets einen leicht höheren CO-Gehalt. Dies kann einerseits auf eine verringerte Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> hinweisen oder auch eine Verschiebung des Gleichgewichts in der Wassergas-Shift-Reaktion in Richtung der Reaktionsedukte bedeuten.

Ersteres würde sich aufgrund des geringeren CO<sub>2</sub>-Anteils positiv auf die Qualität des Produktgases auswirken. Eine Verschiebung im Wassergas-Shift-Gleichgewicht würde sich durch eine Veränderung des Wasserstoff-Gehalts bemerkbar machen. So könnte der geringere H<sub>2</sub>-Gehalt im Versuch 2 (2,0 kg/h Luftzufuhr) und 3 (2,3 kg/h Luftzufuhr) beim Hackgut mit Additiv auf eine Veränderung dieses Reaktionsgleichgewichts hinweisen. Versuch 1 mit 1,7 kg/h Luftzufuhr hingegen weist mit den Additiven einen höheren Wasserstoffgehalt auf und spricht somit gegen eine Verschiebung dieses Gleichgewichts. Die Bestimmung des Wasserstoffs im Produktgas ist jedoch durch die Wahl des Trägergases (Helium) limitiert und die Messempfindlichkeit des Detektors eingeschränkt. Ein anderes Trägergas, wie etwa Argon, wäre für die Messung von H<sub>2</sub> besser geeignet, da in den Analysen der Wasserstoffgehalt nicht immer erfasst werden konnte.

Der Anteil des Methans in der Produktgaszusammensetzung wurde durch das Additiv nicht maßgeblich beeinflusst und wies in den Versuchsreihen nur geringfügige Abweichungen auf.

Durch die Zugabe des anorganischen Additivs fiel eine größere Menge an Asche an, die regelmäßig aus dem Reaktor entfernt werden musste. Dadurch musste der stationäre Vergaser während des kontinuierlichen Betriebs mit Additiv öfters entleert werden als beim Referenzhackgut.

Einer der wichtigsten Kriterien einer Vergasung ist eine konstant gleichbleibende Zusammensetzung des Produktgases. Diesbezüglich unterscheiden sich die Versuchsreihen mit und ohne Additiv nur unwesentlich.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 17: Auswertung - Gaschromatographie der Fichtenholzvergasung ohne Additiv und mit 3% Ca(OH)<sub>2</sub> mit einer Luftzufuhr von 1,7, 2,0 und 2,3 kg/h, Holzzufuhr 2 kg/h.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

#### 4.4.2 Wirbelschichtverbrennung von Fichtehackgut mit 0, 1,5 und 3% Ca(OH)<sub>2</sub>

Die Temperaturen beim Verbrennungsprozess waren bei den Versuchsreihen mit und ohne Additiv teils stark unterschiedlich. Insbesondere konnten Unterschiede bei den Temperaturspitzen während der Verbrennung von Fichtehackgut beobachtet werden (Abbildung 18). So erreichten die Messungen mit dem Referenzhackgut Temperaturen von bis zu 990°C während jene mit Additiv bei Höchsttemperaturen von ca. 930°C lagen. Die höheren Temperaturen führen zu schneller ablaufenden Oxidationsreaktionen, jedoch können hohe Temperaturen (>1300°C) wiederum zur Bildung von Stickoxiden führen. Diese Temperaturobergrenze wurde im Versuch aber bei weitem nicht erreicht.



Abbildung 18: Temperaturverlauf bei der Fichteholzverbrennung ohne und mit 3% Ca(OH)<sub>2</sub>; Luftzufuhr 7,5 kg/h, Holzzufuhr 2 kg/h.

Eine Erhöhung der Luftzufuhr führte wie erwartet bei beiden Versuchsreihen zur besseren Oxidation von Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxid (Abbildung 19). Während bei der höchsten Zufuhr des Oxidationsmittels in beiden Versuchsreihen eine vollständige Oxidation des Wasserstoffs stattfand, wurde das Kohlenstoffmonoxid nicht vollständig aufoxidiert. Dies kann einerseits an einer zu geringen Verweilzeit des Hackguts sowie zu niedrige Temperaturen im Reaktor liegen oder andererseits an einer unzureichenden Durchmischung der Vergasungsprodukte mit der Luftzufuhr oder eine noch größere Luftzufuhr erfordern.

Bei der Verbrennung von additiviertem Hackgut befand sich im Vergleich zum Referenzhackgut ein leicht höherer CO-Gehalt im Produktgas. Dies könnte bei gleicher Luftund Biomassezufuhr auf eine niedrigere Ausbrandqualität des additivierten Hackguts hinweisen. Jedoch begünstigen die höheren Reaktortemperaturen während der Verbrennung des Referenzhackguts einen vollständigeren Ablauf der Oxidationsreaktionen von Kohlenstoffmonoxid.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Der Methangehalt unterschied sich, wie schon bei der Vergasung, bei beiden Versuchsreihen kaum und war im Gegensatz zur Vergasung deutlich geringer. Dies weist auf eine gute Umsetzung des Methans während der Verbrennung hin.





#### Schlussfolgerungen:

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Additive offensichtlich einzelne Reaktionen beschleunigt abgelaufen sind, wodurch nicht dieselben Prozessparameter erreicht wurden. Aufgrund der höheren Aschemenge bei der Vergasung mit Additiv musste der stationäre Vergaser während des kontinuierlichen Betriebs öfters entleert werden als beim Referenzhackgut. Einer der wichtigsten Kriterien einer Vergasung ist eine konstant gleichbleibende Zusammensetzung des Produktgases. Diesbezüglich unterscheiden sich die Versuchsreihen mit und ohne Additiv nur unwesentlich. Es sind keinerlei Prozesstörungen wegen des Additivs aufgetreten und es ist zu keiner Prozessbeeinträchtigung durch Agglomerat-Bildung im Bettmaterial gekommen. Nach Beendigung der Versuche konnten

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

allerdings teilweise agglomerierte Bettmaterialpartikel gefunden werden. Mögliche Effekte von der Mischung aus Calcium und Silizium (Ascheschmelzung wegen Eutektika) müssten vor der großtechnischen Anwendung der Additivierung noch im Detail analysiert werden. Diese Effekte werden derzeit in Zusammenarbeit mit der University of South-Eastern Norway weiterführend untersucht.

# 4.5 Schwebefestbettvergasung von Pappelhackgut mit Ca(OH)<sub>2</sub>

Für die Schwebefestbettvergasungsversuche wurde das Hackgut - Pappelhackgut - aus dem zweiten Lagerversuch in Güssing verwendet. Hierfür wurde Pappelhackgut aus den drei Haufwerken (0, 1,5 und 3,0% Ca(OH)<sub>2</sub>) nach Ende der Lagerung (vier Monate) zum Kraftwerk transportiert und auf einen Wassergehalt von <10% getrocknet. Das Hackgut zeigte dabei gute Eigenschaften hinsichtlich der Schwebefestbett-Stabilität und es kam zu keinen Betriebsunterbrechungen oder anderen Auffälligkeiten. Gerade der Feinanteil und die Korngrößenverteilung des Hackguts sind maßgebend für die Stabilität des Schwebefestbetts, welche durch das Additiv nicht beeinflusst wurde. Die qualitativen Ergebnisse werden im Folgenden mit denen von Fichtenwaldhackgut, welches im Regelbetrieb im Kraftwerk zum Einsatz kommt, verglichen.

Die Ermittlung der Produktgaszusammensetzung mittels Gasanalysator erfolgte anhand von drei Messungen pro Hackgut-Additiv Mischung (Abbildung 20).



Abbildung 20: Produktgaszusammensetzung der drei Pappel-Additiv Mischungen.

Die Produktgaszusammensetzung blieb im Zuge der Messreihe weitgehend unverändert. Die gemessenen Teerkonzentrationen des, im kommerziellen Betrieb verwendeten, Waldhackguts sowie der verschiedenen Hackgut-Additiv Mischungen und die jeweiligen elektrischen Leistungen P<sub>el</sub> des Blockheizkraftwerks (BHKW) sind in Abbildungen 21-22 dargestellt. Die

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

elektrische Leistung des BHKW's wird anhand einer graphischen Auswertung der Aufzeichnungen des Prozessleitsystems ermittelt.



Abbildung 21: Teerkonzentration in mg Nm<sup>-3</sup> für die verschiedenen Hackgut-Additiv Mischungen sowie die elektrische Leistung des BHKW in kW.



Abbildung 22: Detaillierte Darstellung der gemessenen Teerverbindungen in Bezug auf die einzelnen Komponenten.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Bei der Gegenüberstellung von Fichtenwald- und Pappelhackgut ist eine deutliche Differenz der resultierenden Teerkonzentration zu erkennen. Besonders polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe weisen bei der Vergasung von Fichtenwaldhackgut deutlich höhere Konzentrationen auf. Dies kann auf einen höheren Rindenanteil des Fichtenwaldhackguts zurückgeführt werden.

Bei Vergleich der unterschiedlichen Pappelhackgut-Additiv Mischungen konnte keine klar ersichtliche Teerreduktion mit steigendem Additivanteil verzeichnet werden. Die elektrische Leistung des Blockheizkraftwerks ist in Bezug auf die Teermenge im Produktgas jedoch von großer Relevanz. Werden somit die Ergebnisse der Analyse mit der elektrischen Leistung der Anlage verglichen, zeigt sich, dass die Vergasung von reinem Pappelhackgut in der höchsten Teerkonzentration resultiert. Durch den Einsatz eines Additivanteils von 1,5% kann die Teermenge im Produktgas bereits reduziert werden. Die weitere Erhöhung des Ca(OH)<sub>2</sub> auf 3% resultiert in einer Erhöhung der Teerkonzentration. Dieser Zuwachs an Teerverbindungen geht jedoch mit einer Erhöhung der elektrischen Leistung der Anlage einher. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich der Trend der Teerreduktion fortsetzt. Markante Unterschiede zwischen einem Additivanteil von 1,5% und 3% konnten jedoch nicht verzeichnet werden. Bei der detaillierten Betrachtung der Konzentration einzelner Teerverbindungen (Abbildung 22) ist ersichtlich, dass sowohl Naphthalin als auch Benzol anteilsmäßig am häufigsten vertreten sind. Phenanthren ist bei 3% Additivgehalt in zu geringen Mengen vorhanden, um analytisch erfasst zu werden.

Bei Betrachtung der Messergebnisse der NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Produktgas konnte eine Schadstoffabnahme bei 3% Ca(OH)<sub>2</sub>-Anteil verzeichnet werden (Abbildung 23). Hierbei gilt naturbelassenes Pappelhackgut als Referenz der Schadstoffemissionen. Sowohl H<sub>2</sub>S, als auch NH<sub>3</sub> kann durch die Einbringung des Additivs beträchtlich vermindert werden. Aus dem Vergleich von reinem Pappelhackgut und Hackgut mit einem Additivanteil von 1,5% kann keine klare Tendenz der Emissionsreduzierung erkannt werden. Durch die Fluktuationen der NH<sub>3</sub>und H<sub>2</sub>S-Konzentrationen bei reinem Pappelhackgut können keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine mögliche Schadstoffreduktion getroffen werden. Sowohl variierende Betriebszustände der Anlage als auch eine Abweichung der Hackgutzusammensetzung könnten die Ursache der schwankenden Messergebnisse darstellen.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 23: NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>S-Konzentrationen angegeben in ppm im Produktgas.

Die aus der Abgasanalyse resultierenden Emissionswerte jeder Hackgut-Additiv Mischung sind in Abbildung 24 dargestellt. Die dargestellten Schadstoffkonzentrationen ergeben sich aus Mittelwertmessungen über eine Dauer von 5 Minuten. Die elektrische Leistung P<sub>el</sub> des Motors resultiert aus der Erfassung von Daten aus dem Prozessleitsystem. Die Konzentrationsbestimmung von Schwefelverbindungen im Abgasstrom führt zu einer Unterschreitung der Nachweisgrenze. Folglich beschränken sich die Ergebnisse ausschließlich auf Stickstoffverbindungen.



Abbildung 24: Quantifizierung der Emissionen im Abgas in mg m<sup>-3</sup>.

Der Vergleich von Fichtenwaldhackgut zu reinem Pappelhackgut zeigt geringere Emissionsbelastungen bei der Vergasung des kommerziell verwendeten Brennstoffs. Sämtliche Stickstoffverbindungen resultieren aus der Verbrennung von den im Produktgas

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

enthaltenen Ammoniak- und teilweise Blausäureverbindungen. Demzufolge korreliert der Gehalt an Stickstoffverbindungen im Abgas stark mit den gemessenen Konzentrationen von Ammoniak im Produktgas. Diese Ammoniakabhängigkeit setzt sich auch hinsichtlich des Pappelhackouts mit verschiedenen Additivanteilen fort. Demzufolge zeiaen die Stickstoffemissionen im Motorabgas einen ähnlichen Verlauf zur Ammoniakkonzentration im Produktgas. Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen des Hackguts mit 1,5% Additivanteil weisen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu reinem Pappelhackgut (0%) auf. Bei der Vergasung von Pappelhackgut mit 3% Additivgehalt kann jedoch eine markante Senkung der Emissionskonzentration festaestellt werden. Werden aemessenen die Emissionskonzentrationen hinsichtlich der elektrischen Leistung des Blockheizkraftwerks relativiert, so kann eine Tendenz zur Schadstoffreduktion bei steigendem Additivgehalt erkannt werden. Hierbei sei jedoch vermerkt, dass es sich bei den Aufzeichnungen der elektrischen Leistung um punktuell erfasste Messdaten handelt, wohingegen die Emissionsmessung eine 5-minütige Mittelwertmessung darstellt. Folglich gelten die Aufzeichnungen der Leistung lediglich als Richtwert, welcher sich im Zuge des Zeitintervalls der Abgasmessung verändert haben kann. Da die Schwankung der Anlage in einem Zeitfenster von 5 Minuten jedoch als nicht signifikant erachtet wird, können leistungsbasierte Aussagen dennoch getätigt werden.

Der pH-Wert der Wäscherkondensate unterschieden sich nur geringfügig wobei ein pH-Wert von 8,5 (Waldhackgut), 8,7 (Pappel, 0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 8,6 (Pappel, 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 8,7 (Pappel, 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) gemessen wurden. Die Leitfähigkeit des Waldhackguts war mit einem Wert von 31,1 mS cm<sup>-1</sup> niedriger als jene des Pappelhackguts wobei 48,1 mS cm<sup>-1</sup> (Pappel, 0% Ca(OH)<sub>2</sub>), 50,4 mS cm<sup>-1</sup> Pappel, 1,5% Ca(OH)<sub>2</sub>) und 40,1 mS cm<sup>-1</sup> Pappel, 3% Ca(OH)<sub>2</sub>) nachgewiesen wurden.

Die photometrische Quantifizierung von Ammonium im Wäscherkondensat ist in Abbildung 25 dargestellt. Hinsichtlich der Sulfidkonzentration wurde die Nachweisgrenze von 0,05 mg L<sup>-1</sup> unterschritten.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 25: Ammoniumkonzentrationen in mg L<sup>-1</sup> im Wäscherkondensat.

Die vollzogenen Bestimmungen bezüglich des kommerziell verwendeten Waldhackguts zeigen Konzentrationsschwankungen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Proben. Grundsätzlich wird dies begründet, dass die, bei der Vergasung von Waldhackgut auftretende, geringere Ammoniakkonzentration im Produktgas zu geringeren Ammoniumkonzentrationen im Wäscherkondensat führt. Folglich wird zwischen Waldhackgut und reinem Pappelhackgut Ammoniumgehalts eine Steigerung des erwartet. Bei Betrachtung der Ammoniumkonzentration des Wäscherkondensats in Abhängigkeit zum Additivgehalt des Brennstoffs, kann eine Ammoniumabnahme mit steigendem Calciumhydroxidanteil erkannt werden. Eine eindeutige Reduktion der Ammoniumkonzentration im Wäscherkondensat kann bei einem Additivgehalt von 3% verzeichnet werden. Zwischen reinem Pappelhackgut und 1,5% Additivanteil zeigen die Ergebnisse einen weniger markanten Einfluss des Zugabestoffes.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tabelle 7: Elementaranalyse der aus der Schwebefestbettvergasung resultierenden Holzkohle.

	0,0 % Additiv	1,5 % Additiv	3,0 % Additiv	Einheit
Kohlenstoff (C)	88,2	84,7	79,7	% TS
Wasserstoff (H)	0,77	0,75	0,75	% TS
Stickstoff (N)	0,62	0,64	0,61	% TS
Aluminium (Al)	1920	2360	2570	mg kg <sup>-1</sup> TS
Calcium (Ca)	25900	38600	48000	mg kg <sup>-1</sup> TS
Eisen (Fe)	1100	1320	1390	mg kg <sup>-1</sup> TS
Kalium (K)	7150	8980	9570	mg kg <sup>-1</sup> TS
Magnesium (Mg)	3180	4000	4500	mg kg <sup>-1</sup> TS
Mangan (Mn)	697	555	486	mg kg <sup>-1</sup> TS
Natrium (Na)	312	394	417	mg kg <sup>-1</sup> TS
Phosphor (P)	1480	2020	2190	mg kg⁻¹ TS
Schwefel (S)	438	577	583	mg kg⁻¹ TS
Silizium (Si)	5080	6300	6900	mg kg⁻¹ TS
Arsen (As)	<10	< 10	< 10	mg kg <sup>-1</sup> TS
Blei (Pb)	< 10	< 10	< 10	mg kg <sup>-1</sup> TS
Cadmium (Cd)	1	1	1	mg kg <sup>-1</sup> TS
Chrom (Cr)	8	10	9	mg kg <sup>-1</sup> TS
Kupfer (Cu)	12	13	14	mg kg <sup>-1</sup> TS
Nickel (Ni)	6	8	8	mg kg <sup>-1</sup> TS
Quecksilber (Hg)	< 10	< 10	< 10	mg kg <sup>-1</sup> TS
Zink (Zn)	173	202	217	mg kg <sup>-1</sup> TS

Die Elementaranalyse der aus dem Prozess resultierenden Kohle zeigte eine deutliche Steigerung des Calciumgehalts der Kohle mit zunehmender Additivkonzentration (7). Wird die Kohle von reinem Pappelhackgut, mit der Kohle aus der Vergasung des Brennstoffs mit 1,5% Additiv verglichen, kann eine 1,49-fache Steigerung des Calciumgehalts festgestellt werden. Der Additivanteil der Kohle wird durch die Einbringung von 1,5 % Calciumhydroxid in den Vergasungsprozess folglich um 12700 mg kg<sup>-1</sup> TS gesteigert. Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der zugegebenen Additivmenge und dem Gehalt an Calcium in der Kohle, resultiert bei 3% Additiv ein berechneter Calciumgehalt von 51300 mg kg<sup>-1</sup> TS. Bei Vergleich dieses Wertes mit dem Ergebnis der Elementaranalyse zeigt sich eine marginale Abweichung vom Berechnungswert. Der, aus der Elementaranalyse resultierende, Calciumanteil der Kohle entspricht somit einem Additivgehalt von 2,8%. Folglich kann aus den Daten der Elementaranalyse bestätigt werden, dass der Additivanteil im Laufe der Vergasungsversuche stetig erhöht wurde und das Additiv in der Kohle zurückbleibt. Zudem

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

zeigt sich eine Steigerung des Schwefelanteils in der Kohle und bestätigt das Ergebnis der geringeren H<sub>2</sub>S-Emissionen im Produktgas.

#### Schlussfolgerungen:

Aus den Ergebnissen der Messreihe am Kraftwerk Singsdorf konnten die positiven Auswirkungen von Ca(OH)<sub>2</sub> auf den Vergasungsprozess gezeigt werden. Es kam zu einem reibungslosen Betrieb der Anlage. Durch die Additivierung des Brennstoffs konnten potentielle Verunreinigungen stark gehemmt werden. Hinsichtlich der Teerkonzentration im Produktgas konnte durch die Einbringung von Ca(OH)<sub>2</sub> eine Reduktion an PAH's und BTX verzeichnet werden. Zwischen 1,5% und 3% Additivanteil zeigte sich keine markante, zusätzliche Teerreduktion. Die Steigerung von 1,5% auf 3% Additivgehalt wirkt sich jedoch sehr positiv auf Schwefel- und Stickstoffverbindungen aus. Während durch die Zugabe von 1,5% Calciumhydroxid die Senkung von Schwefel- und Stickstoffverbindungen zumeist nicht eindeutig belegt werden konnte, zeigte sich bei einem Additivanteil von 3% stets eine Reduktion. So kann durch die Einbringung von additiviertem Hackgut mit 3% Additivgehalt die Konzentration an NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S im Produktgas, im Vergleich zu unbehandeltem Hackgut, um knapp die Hälfte reduziert werden. Folglich können durch diese Reduzierung der Schadstoffe im Produktgas die Ölwechselintervalle des Motors signifikant verlängert werden, wodurch wartungsbedingte Anlagenstillstände reduziert werden können. Die Auswirkungen von Ca(OH)<sub>2</sub> sind ebenso in der Ammoniumkonzentration des Wäscherkondensats sowie hinsichtlich der Stickstoffemissionen im Abgas deutlich erkennbar. An beiden Messstellen kann, bei der Einbringung von Hackgut mit 3% Additiv, eine deutliche Absenkung von Stickstoffverbindungen verzeichnet werden.

# 5 Ausblick und Empfehlungen

Im Zuge des zweieinhalbjährigen Projekts BioAdd wurde der Einsatz des alkalischen Additivs Calciumhydroxid während der Lagerung von Holzhackgut, sowie dessen Überführung zu Strom und Wärme mittels Verbrennung und Holzvergasung untersucht. Ca(OH)<sub>2</sub> vermag es eine pH-Spitze am Anfang der Lagerung zu induzieren und somit die Wachstumsbedingungen für holzzersetzende Mikroorganismen, primär jene der Pilze (welche sauren pH bevorzugen), zu verschlechtern. Wie unsere Analysen zeigten, wurden humanpathogene Pilze wie *Aspergillus fumigatus* und *A. niger* durch den Einsatz des Additivs in ihrem Wachstum gehemmt. Die gesundheitlichen Risiken durch humanpathogene Pilzsporen während der Hackgutlagerung rücken derzeit immer mehr in den Fokus von Betreibern, die dieses Risiko eindämmen wollen. Weitere Untersuchungen sollen in zukünftigen Projekten erfolgen, um den Einsatz von Ca(OH)<sub>2</sub> zur Reduktion gesundheitlicher Risiken im Detail zu prüfen.

Die Reduktion der Trockenmasseverluste des Hackguts während der Lagerung wurde durch den Einsatz von Ca(OH)<sub>2</sub> bestätigt und konnte eine interessante Gegenmaßnahme demonstrieren. Dies konnte ebenfalls auf mikrobiologischer Ebene mittels Multiple Enzyme Assay bestätigt werden. Die Ergebnisse sind einer nicht unerheblichen Schwankungsbreite unterlegen, was auf die starke Inhomogenität der Biomasse und der Versuchsgröße (250 m<sup>3</sup>)

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

je Haufwerk) zurückzuführen ist. Weitere Lagerungsversuche mit unterschiedlichen gängigen Hackgutsorten sind notwendig, um den genauen wirtschaftlichen Nutzen beziffern zu können. Ca(OH)<sub>2</sub> konnte ebenfalls bei der Schwebefestbettvergasung erfolgreich eingesetzt werden und führte zur Reduktion der Teer-, NH<sub>3</sub>- sowie H<sub>2</sub>S-Konzentration im Produktgas. Das Additiv bleibt nach Ende des Prozesses fast zur Gänze in der Holzkohle zurück. Durch das Abbinden der Schadstoffe kommt es zu einer Erhöhung wertvoller Nährstoffe in der Kohle, welche beispielsweise als Bodenzusatzstoff weiter eingesetzt werden kann. Dies soll anhand weiterer Untersuchungen an der Schwebefestbettvergasung untersucht und bestätigt werden. Es sind weitere Untersuchungen und Wiederholungen notwendig, um die hier beobachteten Effekte eindeutig nachweisen und mit angemessenen statistischen Methoden auswerten zu können.

Bei der Wirbelschichtverbrennung und -vergasung zeigte sich, dass durch das Additiv offensichtlich einzelne Reaktionen beschleunigt abgelaufen sind, wodurch nicht dieselben Prozessparameter erreicht wurden. Dennoch kam es zu keinen Prozessstörungen oder beeinträchtigungen. Weitere Untersuchungen finden statt, um weitere Effekte, beispielsweise hinsichtlich der Teerbildung bei der Vergasung, sowie mögliche Effekte der Mischung aus Calcium und Silizium (Ascheschmelzung wegen Eutektika) aufzuzeigen. Dies wird derzeit in Zusammenarbeit mit der University of South-Eastern Norway weiterführend untersucht.

# 6 Literaturverzeichnis

- 1 Jirjis R, Theander O. The effect of seasonal storage on the chemical composition of forest residue chips. *Scandinavian Journal of Forest Research* 5(1-4), 437–448 (1990).
- 2 He X, Lau AK, Sokhansanj S, Jim Lim C, Bi XT, Melin S. Dry matter losses in combination with gaseous emissions during the storage of forest residues. *Fuel* 95, 662–664 (2012).
- 3 Hofmann N, Mendel T, Schulmeyer F, Kuptz D, Borchert H, Hartmann H. Drying effects and dry matter losses during seasonal storage of spruce wood chips under practical conditions. *Biomass and Bioenergy* 111, 196–205 (2018).
- 4 Pecenka R, Lenz H, Idler C. Influence of the chip format on the development of mass loss, moisture content and chemical composition of poplar chips during storage and drying in open-air piles. *Biomass and Bioenergy* 116, 140–150 (2018).
- 5 R. Jirjis, L. Pari, F. sissot. Storage of poplar wood chips in Northern Italy. *Swedish Bioenergy Association, Stockholm, Sweden* (2008).
- 6 Noll M, Jirjis R. Microbial communities in large-scale wood piles and their effects on wood quality and the environment. *Applied microbiology and biotechnology* 95(3), 551–563 (2012).

- 7 Ferrero F, Lohrer C, Schmidt BM, Noll M, Malow M. A mathematical model to predict the heating-up of large-scale wood piles. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 22(4), 439–448 (2009).
- 8 Springer E.L., Hajny G.J. Spontaneous heating in piled wood chips. I. Initial mechanism(53), 85–86 (1971).
- 9 Thörnqvist T. Drying and storage of forest residues for energy production. *Biomass*(7(2)), 125–134 (1985).
- 10 Lieskovský M, Gejdoš M, Messingerová V, Němec M, Danihelová Z, Moravčíková V. Biological Risks from Long-Term Storage of Wood Chips. *Polish Journal of Environmental Studies* 26(6), 2633–2641 (2017).
- 11 Celso Auer. Growth and germination of some thermophilic fungi isolated from eucalypt wood chips. *Pesquisa Florestal*(54), 149–152 (2007).
- 12 Heinek S., Polanz S., Huber M.B. *et al.* Biomass conditioning- degradation of biomass during the storage of woodchips. *21st European Biomass Conference and Exhibition* (2013).
- 13 Hauptmann J, Civic A, Ascher-Jenull J, Insam H, Dumfort S, Peintner U. Wood-chips of Picea abies harbor unexpected diverse thermophilic/thermotolerant fungi and actinobacteria. *Poster Presentation and Ligtning Talk at the 3rd Mycology Tyrol Symposium* (26th 2019).
- 14 Gramss G, Günther T, Fritsche W. Spot tests for oxidative enzymes in ectomycorrhizal, wood-, and litter decaying fungi. *Mycological Research* 102(1), 67–72 (1998).
- 15 Chemidlin Prévost-Bouré N, Christen R, Dequiedt S *et al.* Validation and Application of a PCR Primer Set to Quantify Fungal Communities in the Soil Environment by Real-Time Quantitative PCR. *PLoS ONE* 6(9), e24166 (2011).
- 16 Gómez-Brandón M, Ascher-Jenull J, Bardelli T *et al.* Physico-chemical and microbiological evidence of exposure effects on Picea abies – Coarse woody debris at different stages of decay. *Forest Ecology and Management* 391, 376–389 (2017).
- 17 Bardelli T, Gómez-Brandón M, Fornasier F *et al.* Chemical and microbiological changes in Norway spruce deadwood during the early stage of decomposition as a function of exposure in an alpine setting. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research* 50(1), e1438347 (2018).
- 18 Ferris MJ, Muyzer G, Ward DM. Denaturing gradient gel electrophoresis profiles of 16S rRNA-defined populations inhabiting a hot spring microbial mat community. *Applied and environmental Microbiology* 62(2), 340–346 (1996).

- 19 Vainio EJ, Hantula J. Direct analysis of wood-inhabiting fungi using denaturing gradient gel electrophoresis of amplified ribosomal DNA. *Mycological Research* 104(8), 927–936 (2000).
- 20 Fornasier F, Margon A. Bovine serum albumin and Triton X-100 greatly increase phosphomonoesterases and arylsulphatase extraction yield from soil. *Soil Biology and Biochemistry* 39(10), 2682–2684 (2007).
- 21 DIN Deutsches Institut für Normierung e.V. DIN CEN/TS 15370-1:2006-12, Feste Biobrennstoffe\_- Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche\_- Teil\_1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen; Deutsche Fassung CEN/TS\_15370-1:2006. Beuth Verlag GmbH, Berlin doi:10.31030/9660135.
- 22 Syncraft GmbH. Syncraft Das Holzkraftwerk. www.syncraft.at/holzkraftwerke/uebersicht (Accessed 26 October 2020)
- 23 EN ISO 18134-2, Solid Biofuels Determination of Moisture Content Oven Dry Method
  Part 2: Total Moisture Simplified Method, 2017 (2017).
- 24 Austrian Standards. ÖNORM EN 15149-1 Feste Biobrennstoffe Bestimmung der Partikelgrößenverteilung Teil 1: Rüttelsiebverfahren mit Sieb-Lochgrößen von 1 mm und darüber(ÖNORM EN 15149-1) (2010).
- 25 DIN EN ISO 18125:2017-08, Biogene Festbrennstoffe\_- Bestimmung des Heizwertes (ISO\_18125:2017); Deutsche Fassung EN\_ISO\_18125:2017. Beuth Verlag GmbH, Berlin doi:10.31030/2603463.
- 26 DIN EN ISO 14775 Solid Biofuels Determination of Ash Content, 2009 (2009).
- 27 Deutsches Institut Fur Normung E.V. DIN CEN/TS 15439 Biomass gasification Tar and particles in product gases Sampling and analysis; German version CEN/TS 15439:2006, 01 August (2006).
- 28 Kofman P.D., Thomsen I. M., Ohlsson C. *et al.* Preservation of forest wood chips: Elsamproject. *Technical Report* (1999).
- 29 Dumfort S., Huber M.B., Kirchmair C., Floerl K., Larch C. Respirometric tests as a new approach to determine storage losses of energy wood. *Proceedings of the 24th European Biomass Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands*, 60–64 (2016).
- 30 Roland Aeckersberg. Analyse des Ascheschmelzverhaltens von Holzpellets in Abhängigkeit ausgewählter Aschekomponenten. Shaker Verlag, Aachen (2011).
- 31 Xiong S, Bozaghian M, Lestander TA, Samuelsson R, Hellqvist S, Öhman M. Calcium oxide as an additive for both conservation and improvement of the combustion properties of energy grass: A preliminary study. *Biomass and Bioenergy* 99, 1–10 (2017).

- 32 Shemwell B, Atal A, Levendis YA, Simons GA. A Laboratory Investigation on Combined In-Furnace Sorbent Injection and Hot Flue-Gas Filtration to Simultaneously Capture SO 2 , NO x , HCl, and Particulate Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34(22), 4855–4866 (2000).
- 33 Walawender, W.P., Ganesan, S., Fan, L., et al. Steam gasification of manure in a fluid bed. Influence of limestone as a bed additive. *Symposium Papers. Energy from Biomass and Wastes*, 517–527 (1981).
- 34 Husmann M, Zuber C, Maitz V, Kienberger T, Hochenauer C. Comparison of dolomite and lime as sorbents for in-situ H2S removal with respect to gasification parameters in biomass gasification. *Fuel* 181, 131–138 (2016).
- 35 Jirjis R. Effects of particle size and pile height on storage and fuel quality of comminuted Salix viminalis. *Biomass and Bioenergy* 28(2), 193–201 (2005).
- 36 Ferrero F, Malow M, Noll M. Temperature and gas evolution during large scale outside storage of wood chips. *Eur. J. Wood Prod.* 69(4), 587–595 (2011).
- 37 Lenz H, Pecenka R, Hartung E, Idler C. Development and test of a simplified method to calculate dry matter loss during open-air storage of poplar wood chips by analyzing ash contents. *Biomass and Bioenergy*(94), 258–267 (2016).
- 38 He X. Moisture Sorption and Gas Emissions During the Storage of High Moisture Woody Biomass.
- 39 Jämsén M, Agar D, Alakoski E, Tampio E, Wihersaari M. Measurement methodology for greenhouse gas emissions from storage of forest chips–A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, 1617–1623 (2015).
- 40 Wihersaari M. Evaluation of greenhouse gas emission risks from storage of wood residue. *Biomass and Bioenergy* 28(5), 444–453 (2005).
- 41 Koenigs JW. Production of hydrogen peroxide by wood-rotting fungi in wood and its correlation with weight loss, depolymerization, and pH changes. *Arch. Microbiol.* 99(1), 129–145 (1974).
- 42 Beaton D, Pelletier P, Goulet RR. Microbial Degradation of Cellulosic Material and Gas Generation: Implications for the Management of Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste. *Frontiers in microbiology* 10, 204 (2019).
- 43 Bastos de Oliveira FM, Kim D, Cussiol JR *et al.* Phosphoproteomics reveals distinct modes of Mec1/ATR signaling during DNA replication. *Molecular cell* 57(6), 1124–1132 (2015).
- 44 Zhou C, Slaughter BD, Unruh JR *et al.* Organelle-based aggregation and retention of damaged proteins in asymmetrically dividing cells. *Cell* 159(3), 530–542 (2014).

- 45 Hauptmann Julia. *Thermotolerant fungi inhabiting Picea abies woodchips used as biogenic material at industrial scale for energy purposes*. Bachelorarbeit (2020).
- 46 Civic A, Hauptmann J, Insam H, Ascher-Jenull J, Telagathoti A, Dumfort S, Peintner U. Thermophilic/thermotolerant fungi in Picea abies wood-chip piles. *Poster Presentation and Lightning Talk at the 3rd Mycology Tyrol Symposium* (2019).
- 47 Hauptmann J, Civic A, Insam H, Ascher-Jenull J, Telagathoti A, Dumfort S, Peintner U. Wood-chips of Picea abies harbor unexpected diverse thermophilic/thermotolerant fungi and actinobacteria. *Poster Presentation and Lightning Talk at the 3rd Mycology Tyrol Symposium* (2019).
- 48 Obernberger I. Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens aschebildender Elemente (2., korr. Aufl.). dbv-Verl., Graz (1997).
- 49 van Loo S, Koppejan J (Eds). *Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing: Prepared by Task 32 of the Implementing Agreement on Bioenergy (Reprinted with minor corr).* Twente Univ. Press, Enschede (2003).
- 50 Gaderer M, Kremling M, Marro R, Ulbrich M. Abschlussbericht Nachwuchsgruppe Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperaturprozessen (2014).

#### Anhang 7

			Wass	ergehalt			Trockenm	asseverlust	
				%				%	
Mor	nat	1	2	3	4	1	2	3	4
		46.5	38.3	50.0	53.0	6.9	15.1	8.9	-3.9
	Oben	(±2.7)	(±3.6)	(±3.1)	(±7.9)	(±5.5)	(±3.8)	(±5.0)	(±4.3)
0%		47.5	36.2	42.6	36.8	7.1	10.8	7.9	13.0
Ca(OH) <sub>2</sub>	Mitte	(±2.1)	(±2.5)	(±7.2)	(±8.8)	(±2.7)	(±4.2)	(±5.6)	(±3.6)
		45.9	41.4	32.4	27.2	7.5	13.7	14.8	17.1
	Unten	(±2.7)	(±4.5)	(±5.1)	(±3.5)	(±4.7)	(±2.9)	(±4.2)	(±4.7)
		38.9	36.5	52.5	27.9	5.2	8.4	6.6	11.4
	Oben	(±1.1)	(±5.2)	(±10.1)	(±1.2)	(±5.9)	(±2.3)	(±1)	(±4.5)
1,5%		41.3	32.0	28.7	24.7	5.9	9.3	10.6	9.5
Ca(OH) <sub>2</sub>	Mitte	(±1.5)	(±0.8)	(±1.1)	(±0.9)	(±2.3)	(±3.5)	(±1.0)	(±0.9)
		37.3	31.4	28.9	27.0	7.8	10.9	12.4	10.9
	Unten	(±1.3)	(±2.4)	(±2.0)	(±8.9)	(±3.8)	(±1.2)	(±1.4)	(±3.2)
		50.6	42.6	43.9	47.7	3.9	8.2	10.9	-2.3
	Oben	(±6.2)	(±7.9)	(±12.0)	(±8.5)	(±3.2)	(±6.1)	(±5.3)	(±1)
3,0%		46.7	35.2	31.0	28.8	4.0	8.6	10.7	9.1
Ca(OH) <sub>2</sub>	Mitte	(±1.5)	(±2.0)	(±2.5)	(±3.7)	(±2.6)	(±3.2)	(±1.8)	(±2.0)
		44.0	29.3	23.9	17.5	7.5	11.9	13.7	8.8
	Unten	(±1.8)	(±3.3)	(±2.1)	(±1.8)	(±4.0)	(±3.0)	(±4.3)	(±4.6)

Tabelle 8: Überblick über alle Wassergehalte und TMV (± Standardabweichung, n=6) für jede Höhe (Oben=2,4 m, Mitte=1,6 m, Unten= 0,8 m).

Tabelle 9: Liste der gemessenen potentiellen hydrolytischen Enzym-Aktivitäten und die zugehörigen biogeochemischen Nährstoffkreisläufe (C Kohlenstoff-, N Stickstoff-, P Phosphorund S Schwefel-Kreislauf).

Abkürzung	Enzym	Biogeochemischer Zyklus
alfag	alpha-glucosidase	С
betag	beta-glucosidase	С
alfaGAL	alpha-galactosidase	С
betaGAL	beta-galactosidase	С
alfaMAN	alpha-mannosidase	С
betaMAN	beta-mannosidase	С
Alfa_arab	alpha-arabinosidase	C
cell	cellulase	С

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

хуо	xylosidase	С
uroni	glucuronidase	С
nona	nonanoate-esterase	С
chit	chitinase	Ν
leu	leucine-aminopeptidase	Ν
trip	tripsin-protease	Ν
CBZ	serine-protease	Ν
acP	acid phosphomonoesterase	Р
alkP	alkaline phosphomonoesterase	Р
bisP	phosphodiesterase	Р
piroP	pirophosphate-phosphodiesterase	Р
inositP	inositol-phosphatase	Р
aryS	arylsulphatase	S

# 8 Kontaktdaten

Angela Hofmann, Sabrina Dumfort

Management Center Innsbruck, Studiengang für Umwelt-, Verfahrens- und Energietechnik Maximilianstraße 2, 6020 Innsbruck, Österreich, +43 512 2070 3228, www.mci.edu

Heribert Insam, Judith Ascher-Jenull, Universität Innsbruck, Institut für Mikrobiologie

Ralf Pecenka, Hannes Lenz, Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V. (ATB)

Christoph Pfeifer, Jitka Hrbek, Universität für Bodenkultur, Institut für Verfahrens- und Energietechnik

Marcel Huber, Jan Krueger, SynCraft Engineering GmbH

Christoph Larch, SYNECO-tec GmbH

Andreas Urschick, Hartmut Haaf, Fernwärme Güssing GmbH