



Michael SINNER, Ing. Ecole Sup. Bois, Paris; Diplom.-Holzwirt; Dr.rer.nat. Habilitation: Chemie und Biochemie des Holzes, Jahrgang 1939, Entwicklung umweltfreundlicher Verfahren zur Verwertung von lignocellulosehaltiger Biomasse in Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg, Dozent Uni Hamburg, Pilotanlagenbetrieb und Anlagenbau Lignocelluloseverwertung bei drei großen BRD-Anlagenbauern, seit Mitte 1987 Leiter VAI-Zellstofftechnik- Biomasseverwertung.

Daraus ergibt sich eine Biomasseverwertungsmatrix entsprechend Abbildung 2. Die von VAI-Zellstofftechnik-Biomasseverwertung abgedeckten Verfahrensschritte sind dunkel unterlegt, die von der VAI-Tochter Voglbusch Ges.m.b.H. Wien abgedeckten biotechnologischen Verfahrensschritte sind – unterlegt.

Pflanzliche Biomasse, Rohstoff der Zukunft

1. Nachwachsende Rohstoffe, Verfügbarkeit und Verwertung

Jährlich wachsen auf unserer Erde etwa 200 Milliarden Tonnen pflanzliche Biomasse nach. Nur etwa 2-3 % werden für Ernährung, Energie und industrielle Zwecke genutzt. Der Großteil verrottet und bildet den Nährboden für neu zuwachsende Biomasse. Die Nutzung kann ohne ökologische Nachteile um das Mehrfache gesteigert werden.

Der erste Baustein, der bei der Photosynthese und Assimilation in den Pflanzen entsteht, ist Glukose. Die gesamte Lignozellulose – der weitaus größte Teil der pflanzlichen Biomasse – baut auf diesem Monosaccharid auf. So entsteht etwa die Zellulose aus einer Kette von Glukosemolekülen.

Die anderen Bestandteile der Lignozellulose – insbesondere die Hemizellulosen und das Lignin – werden über zum Teil sehr komplexe Umwandlungen in den Pflanzen produziert.

Dieser Rohstoff fällt jährlich in großen Mengen an als Geschenk der Natur, z.B. in den Naturwäldern Sibiriens oder der Tropen, als Nebenprodukt der Landwirtschaft, z.B. Stroh, Bagasse von der Zuckerherstellung aus Zuckerrohr, als Plantagenprodukte, z.B. schnellwachsende Hölzer wie Eukalyptus und Pappel mit Umtriebszeiten von 4 bis 10 Jahren, in Plantagen von einjährigen Lignozellulosen, z.B. Elefantengras oder Kenaf.

Dieser naturgegebene und daher ökologisch vorteilhafte Rohstoff ist bei

adäquater Bewirtschaftung in weiten Grenzen unerschöpflich. Er ist bereits Grundlage für eine Vielzahl von Industrieprodukten, z.B. für chemische Grundstoffe Energie und Zellstoff. Die produzierten Mengen können ohne Nachteil für die Umwelt wesentlich gesteigert werden und fossile Rohstoffe (Erdöl, Gas, Kohle) können für viele Produkte durch diesen Rohstoff ersetzt werden (Abb. 1).

Für pflanzliche Biomasse oder Teile davon, die als Faserstoff, d. h. für die Zellstoffherzeugung, nicht geeignet sind, hat die VOEST-Alpine AG (VAI) eigene Verwertungsverfahren zur Marktreife entwickelt: die enzymatische Verzuckerung und ein verbessertes Verfahren zur Furfuralherzeugung.

2. VAI-Biomasse-Entwicklungsschwerpunkte

Für die Umsetzung des VAI-Biomasse-Technologie-Trips hat VAI ein eigenes Biomasse-Technikum (VAR-BIO) errichtet und ist an den folgenden Entwicklungsgesellschaften beteiligt: Österreichische Zellstoff-Forschungs-Ges.m.b.H. (ÖZF) und biotechnologische Forschungsgesellschaft (btF).

2.1 Chlorfreie Zellstoffbleiche

Die Verwendung von elementarem Chlor und Chlorverbindungen stellt das Kernproblem der Zellstoffbleiche dar. Diese bislang unverzichtbare Technologie in der Zellstoffherzeugung ist nicht nur durch die hohe CSB-Fracht ihrer Abwässer (Stoffe mit «chemischem Sauerstoff-Bedarf» – sie entziehen dem natürlichen Gewässer den lebensnotwendigen Sauerstoff), sondern vor allem ihren Gehalt an chlorierten organischen Verbindungen ins Kreuzfeuer geraten. Zumal diese Beladungen auch in aufwendigen biologischen Kläranlagen nur unbefriedigend abbaubar sind.

Chlorfreie Bleichwässer hingegen stellen keine Umweltbelastung dar, da sie in den Prozeß wieder eingebunden werden. So entsteht ein umweltfreundlicher, geschlossener Kreislauf.

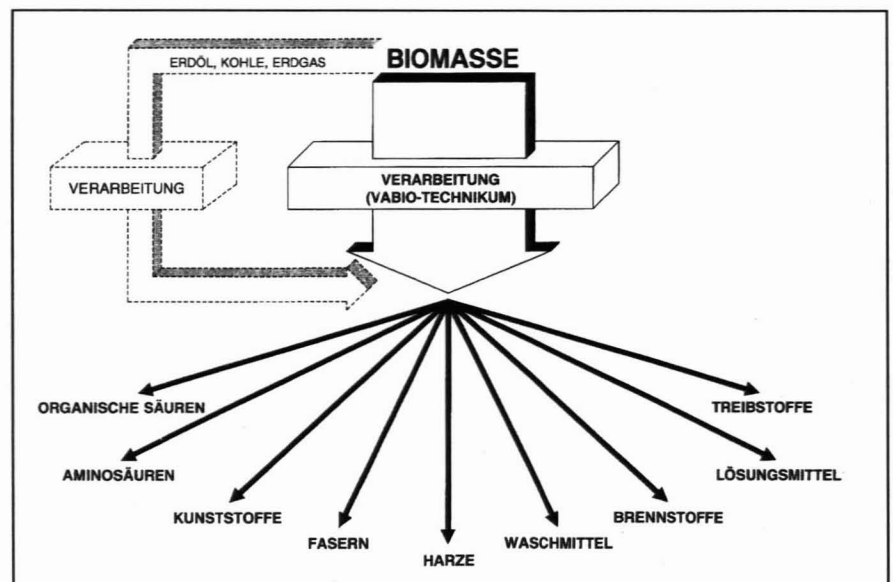


Abb. 1: Ersetzen von fossilen Rohstoffen durch Biomasse.

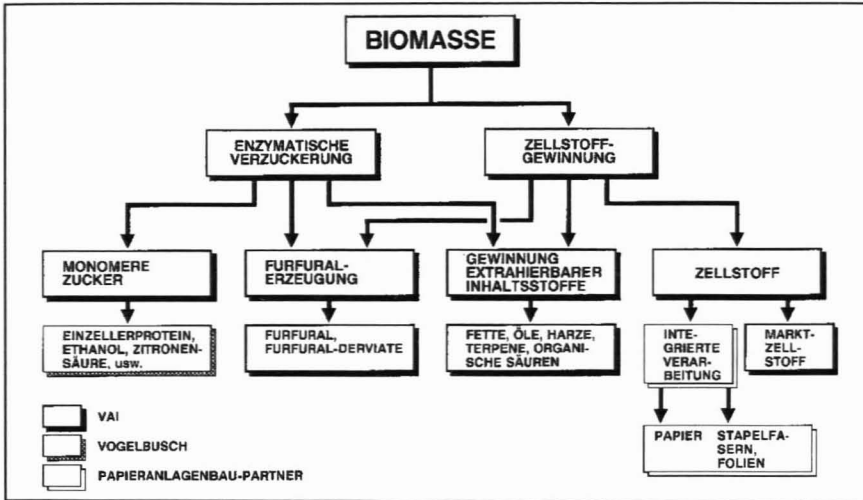


Abb. 2: Verwertung von zellulosehaltiger Biomasse

Die Österreichische Zellstoff-Forschungs Ges.m.b.H. (ÖZF) wird bis Ende 1990 eine Pilotanlage in Gratkorn auf dem Gelände der Firma Leykam - Mürztaler Papier und Zellstoff AG errichten. Die Konzeption erlaubt die unterschiedlichsten Bleichsequenzen. Verschiedene chlorfreie Bleichstufen (mit Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxyd, Stickstoffdioxid), mit und ohne Kombination mit konventionellen chlorhaltigen Bleichstufen können getestet und für verschiedenste Rohstoffe, Zellstoffarten und Endqualitäten optimiert werden.

Die Pilotanlage mit einem Durchsatz von 15 t/h gewährleistet praxiserprobte Daten für die Auslegung höherer Kapazitäten.

Wesentlich für die wirtschaftliche Realisierung des Entwicklungszieles ist die kostengünstige Erzeugung der alternativen Bleichmittel Sauerstoff und Ozon im Verbundbetrieb mit den Bleichstufen.

Speziell dieser Komplex sowie die Niederkonzistenz-Ozon-Bleichtechnologie stellen wesentliche Beiträge der VAI zum Forschungs- und Entwicklungsprojekt der ÖZF dar, das mit ca. 140 Mio öS veranschlagt ist.

2.2 VAI-Biomasse-Technikum (VABIO)

VAI hat seit 1988 ein Technikum in Betrieb, in dem verschiedene Verfahren zur Verwertung pflanzlicher Biomasse entwickelt und erprobt werden (VABIO siehe Abb. 3). Die Errichtung und der Betrieb wurden mit öffentlichen Mitteln gefördert (FFF).

Bisher wurden im VABIO-Technikum folgende Verfahren entwickelt und

Pilot- Versuche mit Erfolg durchgeführt:

- Enzymatische Verzuckerung von Weizenstroh und Rückständen aus der Getreideverarbeitung
- Extraktion von Pentosen aus pflanzlichen Abfällen und Umwandlung zu Furfural
- Nutzung der in der Sulfitablaue aus der Zellstoffproduktion enthaltenen Pentosen zur Herstellung von Furfural
- Diskontinuierlicher energiesparender Zellstoffaufschluß
- Dampfaufschluß zur Cottonisierung von Flachsfasern
- Entmarkung von Einjahrespflanzen wie z.B. Bagasse
- Entrindung von Ganzbaum-Hack-schnitzeln

In den VABIO-Versuchseinrichtungen von VAI werden neben eigenen Entwicklungen auch externe Forschungsaufträge durchgeführt. Die relative Größe der Anlagenteile ist für viele Entwicklungen ein entscheidendes Bindeglied zwischen Labor und Industrieanlage.

In den angeschlossenen Labors können alle erforderlichen Analysen durchgeführt werden.

Für eventuell nötige Planungs- und Umbauarbeiten steht qualifiziertes Personal zur Verfügung.

Aufträge von Industrie und Behörden bestätigen die Überlegung von VAI, die Möglichkeiten dieses Technikums auch für andere, kundenseitige Verfahrensentwicklungen anzubieten.

2.2.1 Enzymatische Verzuckerung

VAI beschäftigt sich seit dem Beginn der 80er Jahre mit der Entwicklung von Verfahren zur Verwertung von nicht für die Zellstoffherzeugung verwendbarer lignozellulosehaltiger Biomasse.

Die Entwicklung erfolgt in enger Zusammenarbeit mit den beiden Grazer Universitäten und führte im Jahre 1986 zur Errichtung eines VABIO-Technikums im Werk Linz.

Die wesentlichen Anlagenteile stellen sich wie folgt dar:

Rohstoffvorbehandlung:

In einem 3-m³ stehenden Zellstoffkocher wird der Rohstoff durch direkte Sattdampfzufuhr für die enzymatische Verzuckerung voraufgeschlossen.



Abb. 3: VAI-Biomasse-Technikum im Werk Linz.



Nach einer entsprechenden Verweilzeit auf Kochtemperatur gelangt der Stoff in den Blastank. Anschließend wird ein Großteil der Kochflüssigkeit zur Rezirkulation abgetrennt.

Enzymgewinnung:

Ein Teil des vorbehandelten Rohstoffes wird über eine Verteilerschnecke in den 15-m³-Fermenter transferiert, welcher mit einer im 300-l-Bioreaktor auf dem jeweiligen Rohstoff herangezüchteten Vorkultur, einer Mutante des Pilzes *Trichoderma REESII*, als Substrat beimpft wird. Ein Fermentationszyklus dauert von Inokulation bis zur Ernte etwa 90 - 95 Stunden. Der Enzymtiter liegt je nach Rohstoff und Fermentationsart zwischen 3 und 6 FPU/ml (Filter Paper Units).

Enzymatische Verzuckerung:

Der nicht für die Enzymgewinnung benötigte vorbehandelte Rohstoff gelangt in den Hydrolysereaktor, wo er unter ständigem Rühren mit Enzym vermischt wird. Die Enzymgabe liegt zwischen 5 und 10 FPU/g vorbehandeltem Rohstoff, die Verweilzeit für die enzymatische Hydrolyse beträgt etwa 36 Stunden bei 50°C Reaktionstemperatur.

Anschließend erfolgt über einen Dekanter die kontinuierliche Abtrennung des Hydrolyserückstandes von der 5 - 6%igen Zuckerlösung (Hydrolysat). Das Hydrolysat wird entweder in einem Fallfilmverdampfer zur besseren Lagerfähigkeit aufkonzentriert oder direkt für weiterführende Fermentationen zu einer Reihe von möglichen Produkten wie Ethanol, Butandiol, Aceton, Butanol, Zitronensäure,

Glukonsäure, Lysin usw. verwendet.

Die zwei Haupt-Schwerpunkte der Arbeiten im VABIO-Technikum wurden bereits erfolgreich durchgeführt. Zum einen der Beweis, daß ein enzymatischer Verzuckerungsprozeß mit einem thermisch vorbehandelten und somit sterilen Rohstoff keimarm und kontinuierlich in der für die Hydrolyse und anschließende Hydrolysatabtrennung benötigten Verweilzeiten betrieben werden kann. Das führt zur Einsparung von relativ aufwendigem Equipment, wie z.B. Sterilluftfiltern. Zum anderen die Verifizierung der bisher im Labormaßstab bzw. in einer kleineren Pilotanlage erzielten Abbauraten einiger Rohstoffe.

Bei einem solchen Entwicklungsvorhaben ist die Optimierung des Prozesses hinsichtlich energetischer als auch verfahrenstechnischer Parameter und eine weitere Prozeßvereinfachung natürlich selbstverständlich.

Daneben soll das VABIO-Technikum VAI-Kunden zu Testversuchen mit ihren spezifischen Rohstoffen auf deren Eignung als Einsatzstoff für einen enzymatischen Verzuckerungsprozeß zur Verfügung stehen. Es wurden nach diesem Konzept bereits erfolgreich lignocellulosehaltige Rückstände der Getreideverarbeitung zu Trinkalkohol (Spelzen) in Tonnenmaßstab unter Beteiligung des Kunden im VABIO aufgeschlossen und verzuckert.

Im Labor- bzw. Pilotmaßstab wurden von VAI bzw. von den Grazer Universitäten unter anderem folgende Rohstoffe getestet, wobei die in nachstehender Tabelle angeführten Glukoseausbeuten erzielt werden konnten.

Die günstigsten Vorbehandlungsbedin-

gungen, die zu den oben angeführten Ausbeuten führten, mußten natürlich für jeden Rohstoff in Testversuchen erarbeitet werden und stellen wegen der Komplexität der Problemstellung sicherlich noch nicht in jedem Fall die Optima dar.

2.2.2 Furfuralanlage

Im Zuge der thermischen Vorbehandlung von pentosanhaltiger Lignozellulose wird durch die autohydrolytische Wirkung der dabei freigesetzten organischen Säuren (hauptsächlich Essigsäure, Ameisensäure) die Hemizellulose in deren monomere bzw. lösliche obligomere Zucker abgebaut, die sich in der anschließend abgetrennten Kochflüssigkeit befinden.

Bevor ein Teil dieser Lösung in den Kocher rezirkuliert wird, wird sie in der Furfuralanlage durch thermische Behandlung im sauren Milieu von den Pentosezuckern befreit. Diese kondensieren dabei zu Furfural, welches anschließend abgestrippt wird.

Flurfuralanlage und 3m³-Kocher sind so angeordnet und verrohrt, daß sie auch für das Verfahren eines VAI-Patentes zur Gewinnung von Furfural geeignet sind. Diese Gewinnung erfolgt aus der kontinuierlich über die Furfuralanlage zirkulierenden Kochlauge einer Zellstoffkochung bzw. einer thermischen Vorbehandlung eines Rohstoffes für die enzymatische Verzuckerung.

Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die abgespaltenen Pentosen kontinuierlich aus dem Kochprozeß abgeschleust und als Furfural abgetrennt werden. Somit stehen sie für andernfalls stattfindende Kondensationsreaktionen mit Ligninabbauprodukten nicht mehr zur Verfügung. Das liefert einen besser bleichbaren Zellstoff bzw. einen besseren enzymatisch verzuckerbaren Rohstoff und ein reineres Hydrolysat.

Für die Entwicklung des VOEST-Alpine/Avignon Verfahrens wurde im VABIO-Technikum eine Furfuralpilotanlage (Kapazität: 500-1500 l Pentoselösung/h) installiert, wobei in einem System bestehend aus einer Kombination Rohrreaktor/Stippkolonne die zweistufige Furfuraltechnologie - d.h. verfahrenstechnische Trennung der Hydrolysestufe von der Dehydratisierung der Pentosen zu Furfural - mit pentosehaltigen Lösungen unterschiedlicher Herkunft optimiert und zur industriellen Reife gebracht wurde.

Rohstoff	Cellulosegehalt (% der Trockensubstanz)	Glukose (% der Theorie)
Weizenstroh	37 %	75 - 90 %
BRAM (zellulosereiche Müllfraktion)	23 - 28 %	ca. 50 %
Laubholz (Buche, Birke, Pappel, Obstbaum)	31 - 42 %	60 - 80 %
Nadelholz (Fichte, Kiefer)	38 - 42 %	50 - 65 %
Maisstroh	35,6 %	65 - 75 %
Schilf	42,2 %	70 - 80 %
Zuckerrohrmark (Pith)	137,2 %	80 %
Kartoffelpulpe	53,5 %	90 %
Buchenrinde	23,4 %	80 %
Getreidespelzen	34,6 %	75 - 85 %

Dabei konnten Ausbeuten (Pentosen-Furfural) von ca. 75 % der Theorie erzielt werden, was ca. 50 % über der konventionellen Einstufentechnologie liegt.

So wurden z.B. Sulfitablaugen aus Zellstoffanlagen, die Laubhölzer mittels Mg-Bisulfit aufschließen, im halb-industriellen Maßstab zur Furfural verarbeitet, wobei die erzielten Resultate für eine industrielle Applikation folgendes bedeuten würde:

In einer Zellstoffanlage, in welcher ca. 30 m³/h Ablauge mit ca. 30% Trokengehalt und einem Xylosegehalt von ca. 32 g/l anfallen, könnten demnach ca. 4000 to Furfural/Jahr als Nebenprodukt gewonnen werden.

Bei der Verarbeitung von Pentoselösungen nach einer Säurehydrolyse landwirtschaftlicher Abfallprodukte und Laubhölzer (Maisspindeln, Bagasse, Rückstände aus Palmölproduktion, Buchen- und Kastanienholz etc.) lassen die erzielten Resultate folgende Rückschlüsse auf einen industriellen Maßstab ziehen:

Bei einem Einsatz von Rückständen aus der Palmölproduktion oder Laubhölzern mit einem Pentosegehalt von ca. 22 - 27 % könnten ca. 90 - 110 kg Furfural pro Tonne Rohstoff erzeugt werden.

2.2.3 Neue Aufschlußtechnologie für die Zellstoffbranche

Das VAI-Kochsystem ENERBATCH ist ein energiesparendes diskontinuierliches (Batch) Zellstoff-Sulfat-Aufschlußverfahren mit Weißblaugenimprägnierung. Es stellt eine patentierte Modifikation des weltweit dominierenden Sulfat-Koch-Verfahrens zur Zellstoffherstellung dar.

Das VAI-Enerbatch-System ermöglicht den Ausbau und die Modernisierung bestehender Kochereien sowie die Erschließung neuer Produktionskapazitäten. Enerbatch reduziert den primären Dampfverbrauch für das Kochen um ca. 70 % gegenüber dem herkömmlichen diskontinuierlichen Aufschlußsystem. Durch den verkürzten Kochzyklus kommt es zudem zu einer Erhöhung der Anlagenkapazität.

Die Hauptziele des neuen Verfahrens sind Energieeinsparung, homogene Zellstoffqualität, erhöhte Ausbeute bei äußerst geringem Rejectanteil (Spuckstoff) durch vollständige Imprägnierung des Rohstoffes vor der Delignifizierung sowie Kapazitätserhöhung bestehender Anlagen und Umweltent-

lastung durch das sogenannte Kaltblasverfahren.

Seit Inbetriebnahme der Enerbatch-Pilotanlage im VABIO sind ca. 70 Versuchskochungen durchgeführt worden. Es handelte sich dabei vornehmlich um Versuche mit Rohstoffen von Zellstoffanlagenbetreibern, die daran interessiert sind, eine Enerbatch-Kocherei in ihrem Werk zu errichten. Fachleute der Zellstoffwerke waren bei dem Versuche zugegen und zum Teil auch in der Versuchsdurchführung einbezogen. Die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse entsprechen den in das Verfahren gesetzten Erwartungen.

Erste Versuchsergebnisse mit dem Enerbatch-System in der VABIO-Pilotanlage zeigen auch, daß Holzqualitäten, welche bisher nicht für die Zellstoffherstellung geeignet waren, sehr gut aufgeschlossen werden. Dabei handelt es sich um Kronenholz, dessen Anteil an der gesamten Baummasse bis zu 20 % beträgt, und um Dünholz, welches beim Auslichten des Waldes anfällt.

2.2.4 Weitere Entwicklungsvorhaben im VABIO

Die Kocherei des VABIO-Technikums wird auch für den Aufschluß anderer fasriger Rohstoffe eingesetzt. So wurden z.B. im vergangenen Jahr im Auftrag des Bundesministeriums für Landwirtschaft und Forsten sowie eines Industriepartners aus der BRD Versuche zur Kottonisierung von Flachsfasern durchgeführt. Mit dem VAI-Dampfaufschluß wurde die Möglichkeit eröffnet, aus Grünflachs, Röstflachs oder Werg ein Fasermaterial zu produzieren, das sich nach entsprechender mechanischer weiterer Aufarbeitung nach herkömmlichen Verfahren zum Verspinnen von Baumwolle, und zwar auch im Gemisch mit Baumwolle und Kunstfasern verarbeiten läßt.

Dem Flachsanbau wird in der EG – besonders in der BRD – aber auch zunehmend in Österreich Bedeutung beigemessen zur Erzeugung von Industrierohstoff auf überschüssigen landwirtschaftlichen Flächen. Das neue Flachsverwertungskonzept geht vom Grünflachs aus und wird eine Ausgangsfaser (cottonisierbare Faser) für Massenproduktherstellung (Textil, Industriefaser) herstellen. Es ist damit zu rechnen, daß auch in diesem Jahr weitere Untersuchungen mit Flachs im VABIO-Technikum erfolgen werden.

VAI betreibt weiterhin im VABIO-Technikum in Zusammenarbeit mit

einer Maschinenbau-Partnerfirma eine Pilotanlage zur Entrindung von Holzhackschnitzeln. Die üblichen industriellen Verfahren zur Entrindung von Holz für die Zellstoffherstellung gehen von Stammholz aus. Für rindenreiche Abfallhölzer wie z.B. Durchforstungsholz, Kronenholz, Astholz oder auch rindenreiche Abfälle der Sägeindustrie sind diese Verfahren nicht einsetzbar.

Das neue Verfahren der VAI zur Entrindung von Hackschnitzeln beruht auf Reibung zwischen den Hackschnitzeln und den Fördereinrichtungen bzw. Wandungen innerhalb der Entrindungsapparatur.

Das Verfahren wurde bereits im Zusammenhang mit der Herstellung von Zellstoff nach dem Enerbatch-Verfahren in der Pilotanlage erfolgreich getestet.

Mit derselben Maschinenbau-Partnerfirma wird auch eine Anlage zur Entmarkung von Einjahrespflanzen im VAI-VABIO-Technikum betrieben. Hierbei geht es um eine Optimierung bestehender industrieller Aggregate für die Trennung des faserhaltigen Materials und der sogenannten Markzellen, die für die Zellstoffherzeugung nicht geeignet sind. Entmarkt werden müssen für die Herstellung von Zellstoff z.B. Bagasse, das ist der Rückstand der Zuckererzeugung aus Zuckerrohr, Maisstroh oder andere Grasarten wie z.B. Schilf, soweit diese für die Zellstoffherzeugung eingesetzt werden.

3. Schlußbemerkung

Pflanzliche Rohstoffe sind als Naturprodukte unterschiedlich je nach Standort, klimatischen Bedingungen, Anbaumethoden usw. Daher ist es erforderlich, vor der Auslegung einer Anlage, sei es nun für reine zellstofftechnische Zwecke oder für Kombinationen zwischen Rohstoffaufschluß und Biotechnologie, einem Kunden für seinen Rohstoff die Ergebnisse in einer industrienahen Pilotanlage zu demonstrieren. Diese Möglichkeit ist für die Zellstofftechnik und Biomasseverwertung im VABIO-Technikum gegeben und wird in Kürze in der ÖZF-Pilotanlage für alle möglichen Bleichtechnologien ebenfalls realisiert sein. Damit hat VAI eine einzigartige Grundlage für angewandte projektbezogene Entwicklungsarbeit und Absicherung der technologischen und technischen Projektvorschläge sowie für die Einhaltung der für die Realisierung von solchen Anlagen erforderlichen Garantien.