

Universität für Bodenkultur Wien

University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna



H93 Department für nachhaltige Agrarsysteme

H931 Institut für Landtechnik

Masterarbeit

Erzeugung von Biogas aus extensiv produzierter Grünlandbiomasse – Vorbehandlung durch Steam Explosion und Optimierung der Zeit- Temperaturkombination

Verfasst von:

Bakk. techn. Franz Theuretzbacher

Matrikelnummer: 0640227

Studienrichtung: Stoffliche und Energetische Nutzung Nachwachsender Rohstoffe
(H471)

Betreuer:

Dipl.-ing. Dr. Alexander Bauer

Ao. Univ. Prof. Dipl.-ing. Dr. agr. Thomas Amon

Betreuer TU München:

Dr. Wolfgang Mayer

Wien, Februar 2012

Kurzfassung

Die Bewirtschaftung von Grünlandflächen im Alpenraum ist sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen und gesellschaftlichen Gründen von zentraler Bedeutung. Die Einstellung der Bewirtschaftung vieler Flächen hat zur Folge, dass die Verwaldung zunimmt und dadurch negative Auswirkungen sowohl für die Artenvielfalt als auch auf die Attraktivität des Alpenraums für dessen Bewohner zu befürchten sind.

Eine mögliche alternative Nutzung ist die Erzeugung von erneuerbarer Energie. Durch die Nutzung der Grünlandbiomasse zur Produktion von Biogas kann ein Beitrag zu den Klimaschutzzielen der europäischen Union geleistet werden. Durch die Schaffung neuer Arbeitsplätze wird auch die Attraktivität des Alpenraumes für dessen Bewohner eine positive Entwicklung erfahren.

Um jedoch die Biomasse aus dem, meist extensiv bewirtschafteten, Grünland der Alpen im Prozess der Biogaserzeugung nutzbar machen zu können, ist eine Aufbereitung notwendig. Beim Steam Explosion Verfahren wird die Biomasse für eine gewisse Zeit mit heißem Wasserdampf unter hohem Druck, der anschließend auf Normaldruck entspannt wird, behandelt. Dadurch kommt es zu einem thermischen und einem mechanischen Aufschluss der Biomasse. Der Wärmebedarf für die Erzeugung des benötigten Dampfes kann aus der Abwärme des zur Stromerzeugung eingesetzten Blockheizkraftwerks gedeckt werden. Um die Vorbehandlung mittels des Steam Explosion Verfahrens zu optimieren, ist es notwendig die beste Kombination aus Vorbehandlungstemperatur und Verweilzeit zu ermitteln.

Bei den Vorbehandlungen wurden Temperaturen zwischen 160°C und 220°C gewählt. Die Verweilzeiten betrugen zwischen 5 und 20 Minuten. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Vorbehandlung bei Temperaturen zwischen 160°C und 175°C eine Steigerung der Methanausbeute im Vergleich zur unbehandelten Variante führen. Der Anteil des durch die Mikroorganismen nicht abbaubaren Lignins steigt mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit. Mit zunehmender Intensität der Vorbehandlung nehmen auch die Verluste an organischer Trockenmasse zu, da einige Bestandteile der Biomasse durch die Behandlung in Lösung gehen und abgeführt werden.

Abstract

Keeping the agricultural production in the alpine area alive is of a high importance for ecological and social reasons. If greenland areas are not cultivated any more forests would take their place and this could have negative influences on the biodiversity and on the attractiveness of the Alps as an area to live in. Reasons for abandonment of greenland agriculture are mostly economically. Producing agricultural goods in mountain areas is more expensive than in preferential areas.

A possible solution for this problem could be an alternative use of grassland biomass for energy production. The use of greenland biomass for producing biogas would serve the goal of the European Union to reduce climate gas. Through new working places the attractiveness of the Alps for the people would experience a positive development.

For being able to produce biogas out of greenland biomass that is produced in an extensive kind of way, it is necessary to apply a pretreatment step before putting the biomass into the fermenter. Using the steam explosion the biomass is pretreated with hot steam under pressure. During the pretreatment it comes to thermal processes with degrade Cellulose and Hemicellulose to monomers and other reaction products. Steam is suddenly released then and with the water vaporizing at once there is also a mechanical pretreatment applied. The energy needed for warming up the process water can be taken from the engine used for power production out of the biogas. For optimizing the pretreatment through steam explosion it is necessary to find the best combination out of pretreatment temperature and time.

Pretreatment conditions applied were between 160°C and 220°C. Residence time of the material in the tank ranged between 5 and 20 minutes.

Results show that a pretreatment between 160°C and 175°C give higher methane yields than the untreated sample. The more intense the pretreatment gets, the lower the measured methane yields are. The part of the by microorganisms not degradable Lignin increases with higher temperatures and time. Also the loss of organic dry matter increases with pretreatment intensity. Soluble parts of the biomass are solved in the process water. Therefore it is necessary to put also the process water into the fermenter for optimizing the process in a whole.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Grünlandwirtschaft in Österreich	1
1.2	Biomassepotentiale der österreichischen Grünlandflächen heute und in der Zukunft	2
2	Grundlagen	7
2.1	Biogas allgemein	7
2.1.1	Entstehung von Biogas.....	8
2.1.2	Biogasanlagen - Verfahrenstechnik	13
2.1.3	Förderung von erneuerbarer Energie aus Biogas	15
2.2	Grünlandbiomasse als Einsatzstoff für die Biogasproduktion	16
2.2.1	Ernte.....	18
2.2.2	Lagerung	18
2.3	Mikrobiologische Anforderungen an den Einsatzstoff für die Biogasproduktion.....	20
2.3.1	Cellulose.....	21
2.3.2	Hemicellulose.....	21
2.3.3	Lignin.....	22
3	Biomasse - Vorbehandlung.....	24
3.1	Arten der Vorbehandlung	24
3.1.1	Physikalische Vorbehandlung	25
3.1.2	Chemische Vorbehandlung	26
3.1.3	Biologische Vorbehandlung	27
3.2	Steam Explosion.....	27
3.3	Modelle zur Berechnung der Methanproduktion anhand der Zusammensetzung von Biomasse.....	29
3.3.1	Methanenergiewertmodell.....	29
3.3.2	Buswell und Müller (1952).....	30
3.3.3	Anaerobic Digestion Modell 1	31
3.3.4	Modell nach Angelidaki	31
4	Problemstellung und Zielsetzung	32
5	Material und Methoden	33
5.1	Einsatzstoff.....	33
5.2	Steam Explosion Laborsetup.....	35
5.2.1	Severity Factor	36
5.3	Chemische Analysen	37
5.3.1	Trockenmasse (TM) und Organische Trockenmasse (oTM)	37
5.3.2	Bestimmung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin	37
5.3.3	Elementaranalyse	39
5.4	Ermittlung der Biogaspotentiale nach VDI 4630 sowie der VDLUFA Verbandsmethode	40
5.4.1	Auswertung der Ergebnisse der Versuche in Batch-Fermenter- Systemen und der Durchflussversuche	41
5.4.2	Auswertung der Ergebnisse der Elementaranalyse nach Boyle (1977)	43

5.4.3	Bestimmung des Anteils des umgesetzten Methanpotentials der Biomasse	44
5.5	Berechnung des Masseverlusts	44
5.6	Bildgebung mit dem Elektronenrastermikroskop	45
5.7	Statistik	45
6	Ergebnisse und Diskussion	46
6.1	Wahl der Vorbehandlungsparameter und Berechnung des Severity Factors	46
6.1	Masseverlust	47
6.2	Elementargehalte und theoretisches Biogasbildungspotential nach Buswell und Boyle	49
6.3	Veränderung der Gerüstsubstanzgehalte	50
6.3.1	Lignin	50
6.3.2	Hemicellulose	53
6.3.3	Cellulose	54
6.4	Bildgebung durch die Elektronenrastermikroskopie	56
6.5	Ergebnisse der Batchversuche	58
6.5.1	Spezifische Methanerträge	58
6.5.2	Wirkungsgrade	62
6.5.3	Korrektur durch Methanertrag von Masseverlust	64
6.5.4	Bezug der Methanproduktion auf verwertbare organische Substanz	66
7	Schlussfolgerung und Ausblick	68
8	Literatur	70
9	Anhang	76

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung von verfügbaren Biomassepotentialen aus der Grünlandwirtschaft anhand des Vergleichs von Futterbedarf und erntbarer Grünlandbiomasse (Buchgraber 2003)	5
Abbildung 2: Darstellung der Phasen der Methanentstehung, deren Zwischenprodukte und beteiligter Gruppen von Mikroorganismen (verändert nach Madigan and Martinko, 2006)	11
Abbildung 3: Darstellung der Investitionsaufwendungen der Land- und Forstwirtschaft im 20. Jahrhundert (Buchgraber, 2003)	16
Abbildung 4: Molekularstruktur der Cellulose (http://www.engin.umich.edu)	21
Abbildung 5: Molekularstruktur der Hemicellulosebausteine (http://www.engin.umich.edu)	22
Abbildung 6: Molekularstruktur einiger wichtigen Bausteine von Lignin (http://www.engin.umich.edu)	22
Abbildung 7: Struktur des Lignocellulosekomplexes (http://www.life.ku.dk)	23
Abbildung 8: Aufspaltung der Bestandteile des Lignocellulosekomplexes durch Vorbehandlung (http://www.ucl.ac.uk)	25
Abbildung 9: Standort von Purgstall an der Erlauf	33
Abbildung 10: Größenverteilung des für die SE verwendeten Heus	34
Abbildung 11: Ansicht der für die Vorbehandlungen verwendeten SE Laboranlage der Fa. CAMBI in As	36
Abbildung 22: Gehalte an organischer Trockenmasse für sämtliche untersuchten Vorbehandlungskombinationen	48
Abbildung 12: anhand der erweiterten Weender Analyse nach van Soest ermittelte Ligningehalte der unbehandelten sowie sämtlicher behandelter Varianten	51
Abbildung 13: anhand der Säurehydrolyse ermittelte Ligningehalte der unbehandelten sowie einiger behandelter Varianten	52
Abbildung 14: anhand der erweiterten Weender Analyse nach van Soest ermittelte Hemicellulosegehalte der unbehandelten sowie sämtlicher behandelter Varianten	53
Abbildung 15: anhand der Säurehydrolyse ermittelte Hemicellulosegehalte der unbehandelten sowie einiger behandelter Varianten	54
Abbildung 16: anhand der erweiterten Weender Analyse nach van Soest ermittelte Cellulosegehalte der unbehandelten sowie sämtlicher behandelter Varianten	55
Abbildung 17: anhand der Säurehydrolyse ermittelte Cellulosegehalte der unbehandelten sowie einiger behandelter Varianten	55
Abbildung 18: Durch thermische Reaktionen bei 210°C und 220°C entstandene Komplexe in der vorbehandelten Biomasse	58
Abbildung 19: Im Batchversuch ermittelte spezifische Methanproduktion der unbehandelten und sämtlicher vorbehandelten Varianten	59
Abbildung 20: Biogas- und Methanwirkungsgrad der unbehandelten und sämtlicher behandelten Varianten bezogen auf das theoretische Bildungspotential nach Buswell und Boyle	63

Abbildung 21: im Batchversuch ermittelte Methanproduktion der unbehandelten und sämtlicher vorbehandelter Varianten unter Berücksichtigung des Methanpotentials des Masseverlusts 65

Abbildung 23: Methanproduktion bezogen auf die organische Trockenmasse ohne den Ligninanteil unter Berücksichtigung des Methanpotentials des Masseverlusts 66

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: die wichtigsten Bestandteile von Biogas (verändert nach (Schulte-Schulze, 2001)	9
Tabelle 2: Kritische Hemmstoffkonzentrationen in der zur Vergärung verwendeten Biomasse (verändert nach Kaltschmitt und Hartmann 2001)	12
Tabelle 3: 2011 gültige Einspeisetarife laut Ökostromgesetz.....	15
Tabelle 4: Aus der Kombination von Vorbehandlungstemperatur und Verweilzeit berechnete Severity Factors	46
Tabelle 7: entsprechend der Formel von Boyle berechnete theoretische Methanpotentiale von Essigsäure, Furfural und HMF	49
Tabelle 6: Ergebnisse der Elementaranalyse der unbehandelten Biomasse	49
Tabelle 8: Vorbehandlungskombinationen bei denen die Gerüstsubstanzen zusätzlich mittels Säurehydrolyse ermittelt wurden.....	50
Tabelle 9: zum Zweck der Beurteilung der Aufschlusswirkung erstellte Elektronenrastermikroskopaufnahmen der unbehandelten und sämtlicher behandelter Vorbehandlungsvarianten	56
Tabelle 10: statistische Analyse der ermittelten spezifischen Methanproduktion anhand einer einfaktoriellen ANOVA.....	60
Tabelle 12: Gehalte an Furfural und Hydroxymethylfurfural in der unbehandelten und einiger behandelten Varianten	62
Tabelle 11: Methananteil im gebildeten Biogas der unbehandelten und der behandelten Varianten.....	64

Formelverzeichnis

Formel 1: Berechnung des Methanenergiewerts	29
Formel 2: Berechnung des theoretischen Methanbildungspotentials nach Buswell und Müller	30
Formel 3: Berechnung des theoretischen Methanbildungspotentials nach Boyle	30
Formel 4: Berechnung des Severity Factors	37
Formel 5: Berechnung von Cellulose und Hemicellulose nach Weender	38
Formel 6: Berechnung des Volumens des trockenen Gases im Normalzustand	41
Formel 7: Berechnung der korrigierten Gaskonzentrationen	42
Formel 8: Berechnung der Gasmenge, die durch das Inokulum produziert wurde	42
Formel 9: Berechnung der spezifischen Biogasproduktion bezogen auf oTM	42
Formel 10: Berechnung des Anteils des umgesetzten Methanpotentials	44
Formel 11: Berechnung des bei der SE auftretenden Masseverlusts	44
Formel 12: Berechnung der Korrektur der Methanerträge aus dem Batchversuch anhand des Methanertrags aus dem Masseverlust	44

Abkürzungsverzeichnis

BHKW	Blockheizkraftwerk
CO	Kohlenmonoxid
EU	Europäische Union
HMF	Hydroxymethylfurfural
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
Mw _{el}	Megawatt elektrisch
NAWARO	Nachwachsende Rohstoffe
No _x	Stickoxid
oTM	Organische Trockenmasse
RNA	Ribonukleinsäure
SE	Steam Explosion
SO ₂	Schwefeldioxid
TM	Trockenmasse

1 Einleitung

1.1 Grünlandwirtschaft in Österreich

Weltweit spielt die Bewirtschaftung von Grünland eine sehr große Rolle. 69% der landwirtschaftlich genutzten Fläche der Erde sind Grünland. In den Ländern der EU – 27 ist der Anteil der Grünlandflächen mit 36% der landwirtschaftlich genutzten Flächen verhältnismäßig geringer (FAOSTAT, 2011). Österreich stellt eine gewisse Ausnahme dar, hier dominiert das Grünland mit 60%. Dies ist vor allem durch die von Berglagen geprägte Landschaft bedingt (Buchgraber, 2004).

Traditionell werden Flächen in den Berglagen kreislaufbezogen bzw. flächen- und ertragsangepasst, bewirtschaftet. Von zentraler Bedeutung sind hier Raufutterverzehrer, vor allem Milchkühe gewannen große Bedeutung. Da somit das Grünland als offene Fläche erhalten und dadurch die Wasserqualität nicht beeinträchtigt wurde, sowie sich die Artenzusammensetzung in eine positive Richtung entwickelt hat, kann man sagen, dass diese Wirtschaftsweise ökologisch sehr verträglich ist (Buchgraber, 2008). Der extensive Charakter der Bewirtschaftung hat über Jahrhunderte die Kulturlandschaft sowie die Biodiversität geprägt. Ungefähr die Hälfte der Natura 2000 Gebiete sind Grünlandflächen die bewirtschaftet werden. Hier finden sich auch viele Arten, die auf der roten Liste stehen (Bennett, 1997). Bezüglich des ökologischen Wertes in der Wiese kann davon ausgegangen werden, dass zu intensive, aber auch zu extensive Bewirtschaftung, hier eine negative Auswirkung haben (Buchgraber, 1995; MacDonald et al., 2000).

Grünland erfüllt viele Aufgaben, die Pötsch (2010) in Nutzfunktion, Schutzfunktion, Wohlfahrtsfunktion und Erholungsfunktion unterteilt. Der Nutzen findet sich in der Erwerbsbasis für viele Betriebe wieder, die Grünland für die Milch und Fleischproduktion heranziehen. Bei nicht mehr bewirtschafteten Grünlandflächen steigt die Gefahr von Hangrutschungen und Lawinenabgängen sowie Bodenerosion. Das Offenhalten der alpinen Landschaft erhält die Vielfalt an Habitats - Lebensräume für artenreiche Tier- und Pflanzengesellschaften. Werden die Flächen nicht weiter kultiviert erobern Pionierpflanzen die Kulturlandschaft zurück.

Werden die Flächen später zu Wald, so kommt es zu einem massiven Abfall der Artenzahl. Benachbarte Flächen werden dadurch beeinflusst, da es zu einem erhöhten Schattenwurf kommt und Unkräuter leichter vordringen können. Weitere Funktionen des Grünlandes sind die Speicherung von Kohlendioxid und die Produktion von Sauerstoff sowie die Erholungsfunktion, da es ein dominantes Element der Kulturlandschaft darstellt und somit von zentraler Bedeutung für Erholung und Tourismus ist (MacDonald et al., 2000).

Penz (2003) beschreibt, dass durch die wirtschaftliche und strukturelle Entwicklung des Alpenraumes in den letzten Jahrzehnten, die dort ansässige Grünlandwirtschaft eine immer größer werdende Stresssituation erfährt. Seit jeher spielen hier klimatische Verhältnisse und die Steilheit der Flächen eine entscheidende Rolle. Die Vegetationszeit ist kürzer, der Winterfutterbedarf des Viehs jedoch höher. Es stehen nur sehr wenige Anbaualternativen zur Verfügung, da anspruchsvolle Kulturpflanzen nicht ausreifen. Außerdem muss bei einer Hangneigung von über 50% fast dreimal so viel Zeit für die Futterkonservierung aufgewendet werden, wie bei einer Hangneigung von unter 35% (Buchgraber, 2008). Das bedeutet, dass Landwirte in den Bergregionen ein Vielfaches der Zeit benötigen um dieselben Flächen zu bewirtschaften, dabei jedoch mit geringeren Erträgen rechnen müssen.

Landwirtschaftliche Flächen werden nicht weiter bewirtschaftet, wenn kein Einkommen durch die bestehende Wirtschaftsweise generiert werden kann und alternative Nutzungsmöglichkeiten fehlen. Manchmal besteht zwar die Möglichkeit einer Diversifikation, zum Beispiel durch Tourismus, die Schaffung besonderer Marken oder die Erzeugung von Qualitätsprodukten, jedoch hängt dies stark von der Marktposition der Region ab. So beeinflusst etwa eine starke Abgelegenheit einer Region den Tourismus immens (MacDonald et al., 2000).

1.2 Biomassepotentiale der österreichischen Grünlandflächen heute und in der Zukunft

Zusammen mit feldfutterartigen Gräser- und Kleebeständen bedeckt das Grünland in Österreich 2,08 Millionen Hektar (Buchgraber und Gindl, 2004), wobei ca. 50% extensiv und 50% intensiv bewirtschaftet werden (Buchgraber, 2008).

Der durchschnittliche Trockenmassebruttoertrag pro Hektar und Jahr beträgt in Österreich 4.600 kg TM. Hierbei wird neben Wirtschaftsgrünland und Extensivgrünland auch der Feldfutterbau mitberücksichtigt. Auf Dauergrünland kann im Durchschnitt ein Bruttojahresertrag von 4.100 kg Trockenmasse pro Hektar geerntet werden, wobei auf intensiv genutztem Wirtschaftsgrünland durchschnittlich 7.300 kg und auf Extensivgrünland durchschnittlich 1.400 kg Trockenmasse pro Hektar und Jahr produziert werden können (Buchgraber, 2008).

Diese Ertragswerte sind sehr von der Wettersituation abhängig. Pro Jahr werden in Österreich ca. 6 bis 7 Millionen Tonnen Trockenmasse an Biomasse aus dem Grünland geerntet. Durch extreme Wetterverhältnisse wie zum Beispiel Hagel, Trockenheit oder Hochwasser, kann dieser Ertrag massiv sinken. In Jahr 2002 wuchsen im Durchschnitt pro Hektar und Jahr lediglich 4.000 kg Trockenmasse auf (Buchgraber und Gindl, 2004). Erträge hängen auch vom Standort, der Nährstoffversorgung und dem Nutzungszeitpunkt ab. Ebenso wird auch die Futterqualität maßgeblich von diesen Faktoren bestimmt (Buchgraber, 2008).

Gunstlagen erfuhren in den letzten Jahrzehnten eine Intensivierung. Hier spielt vor allem die höhere Milchleistung der Kühe eine tragende Rolle. So beträgt die Milchleistung einer Kuh im Berggebiet 4.300 kg Milch pro Kuh und Laktation, in den Hochleistungsbetrieben der Gunstlagen werden bis zu 7.000 kg Milch pro Kuh und Laktation erzeugt. Durch diese höhere Milchleistung bedarf es auch einer Änderung der Futterzusammensetzung für die Milchkühe (Buchgraber, 2008). Die Energiekonzentration muss steigen, also wird ein immer größer werdender Anteil der Grundfuttermittel durch Kraftfutter ersetzt. Bergregionen können aufgrund geringerer Vegetationszeit, dem rauen Klima und den steilen Flächen nicht ausreichend Futter für Hochleistungsvieh zur Verfügung stellen und können daher auch die Intensivierung nicht so vorantreiben wie es anderswo möglich ist (Buchgraber, 2004). Tendenziell wurden Gunstlagen im Berggebiet, Tal- und Beckenlagen, sowie Flächen im Alpenvorland öfter genutzt und der Nutzungszeitpunkt vorverlegt. Dies wurde unter anderem auch durch die Konservierung mittels Silage ermöglicht (Buchgraber, 1999). Der durchschnittliche Tierbesatz pro Hektar Fläche liegt bei 0,8 GVE, in Gunstlagen 2 GVE.

Auch Extensivflächen wurden noch ausreichend bestoßen, jedoch werden aufgrund der zuvor genannten Erschwernisse diese Flächen nicht weiter bewirtschaftet, wodurch diese verwalden. Allein in den Jahren 1950 bis 2001 gingen über 700.000 Hektar Grünland verloren (Buchgraber, 2001). Des Weiteren prognostizierte Buchgraber (2004), dass bis zum Jahr 2015 weitere 250.000 Hektar Grünland verschwinden könnten. Problematisch ist auch die Überdüngung des Grünlandes durch die zusätzlich über das Kraftfutter in den Stoffkreislauf eingebrachten Nährstoffe. Dadurch bekommen verhältnismäßig kleine Grünlandflächen mehr Nährstoffe, was schließlich zu ökologischen Problemen führen kann (Buchgraber, 2004).

Um freiwerdende Potentiale aus dem Grünland erfassen zu können stellt Buchgraber (2004) die Trockenmasseerträge dem raufutterverzehrenden Viehbestand auf Gemeindeebene gegenüber. Wie in Abbildung 1 ersichtlich, ergeben sich somit Gebiete mit einer Unterversorgung, einer ausgeglichenen Futterbilanz oder aber einem Überschuss an Futterproduktion aus Grünlandflächen.

Im Jahr 2000 befanden sich 4.292 km² in Gebieten mit einer Unterversorgung, in 24.582 km² herrschte eine ausgeglichene Bilanz und bei 39.778 km² gab es eine Überproduktion. Die Gebiete mit der größten Überproduktion befanden sich dabei im Bergland. Für das Jahr 2010 wurde ein Szenario erstellt, in dem der Rinderbestand im Berggebiet um 20% zurückgeht, der Bestand in den Gunstlagen jedoch gleichbleibt. In diesem Fall befinden sich rund 54.519 km² in Gebieten mit Überschussproduktion, davon 10.717 km² mit extremem Überschuss. Laut Statistik Austria (2010) fand der Rückgang des Viehbestands jedoch nicht in der, in diesem Szenario angenommenen, Höhe statt. Wurden im Jahr 2000 noch 2.155.447 Rinder gezählt, so waren es im Jahr 2010 immer noch 2.013.281, was einem Rückgang des Bestandes um ca. 6,6% entspricht. Jedoch kann anhand von diesem Datenmaterial nicht geklärt werden, ob es im Berggebiet trotzdem zu einem erhöhten Rückgang der Rinderzahl gekommen ist, da dieser von erhöhten Beständen in den Gunstlagen kompensiert worden sein könnte.

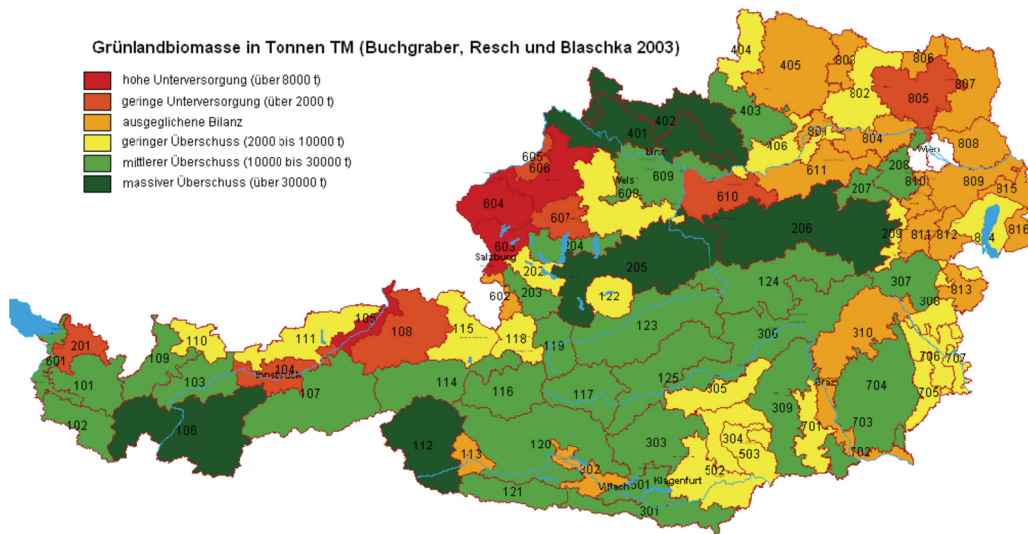


Abbildung 1: Darstellung von verfügbaren Biomassepotentialen aus der Grünlandwirtschaft anhand des Vergleichs von Futterbedarf und erntbarer Grünlandbiomasse (Buchgraber 2003)

Tendenziell wurden, bzw. werden immer noch sehr viele kleine Betriebe aufgelassen. Manche Betriebe wachsen, vor allem durch Intensivierung, auch in ihrer Größe. Diese Betriebe befinden sich jedoch eher in den Gunstlagen, da in Berglagen eine Vergrößerung kaum wirtschaftlich realisierbar ist. Das alles führt dazu, dass viele Flächen keine ausreichende Nutzung mehr erfahren, die Kulturlandschaft könnte dadurch verschwinden (Buchgraber, 2001).

Um die bestehende Struktur im alpenländischen Raum beizubehalten muss die angemessene Bewirtschaftung der Flächen gegeben sein. Da dies von sich aus nicht wirtschaftlich betrieben werden kann, müssen dafür öffentliche Gelder investiert werden, wobei eine Unterstützung der dort ansässigen Landwirtschaft sinnvoller erscheint, als die Offenhaltung der Flächen durch Landschaftspflege zu gewährleisten. Dadurch können auch 500.000 bis 1.000.000 Tonnen TM pro Jahr für stoffliche und energetische Verwertung bereitgestellt werden (Buchgraber, 2004). Auch Heißenhuber (2010) und Doleschel (2010) sehen große Biomassepotentiale aus dem Grünland, die durch Rückgang der Raufutterverzehrer frei werden. Jedoch schlägt letzterer auch eine ökologisch verträgliche Intensivierung vormals extensiv genutzter Flächen vor.

Auch die Politik hat erkannt, dass die Beibehaltung der Bewirtschaftung von Grünland erstrebenswert ist. Durch das ÖPUL Programm werden Landwirte, die die Anforderungen dieser Verordnung erfüllen, durch jährliche Prämienzahlungen unterstützt. Ziele sind die Beibehaltung des Landschaftsbildes und des ländlichen Lebensraums, Schutz von natürlichen Ressourcen, Boden und genetischer Vielfalt sowie Unterstützung von Produktionsverfahren die deren Schutz dienen. Im Allgemeinen soll eine nachhaltige Entwicklung des ländlichen Raums gewährleistet werden. Ein Fokus liegt vor allem auf der Offenhaltung der Kulturlandschaft durch Alpeng und Behirtung, sowie durch Bewirtschaftung von Bergmähdern und Steiflächen. Für Grünland gilt auf jeden Fall, dass es jährlich zumindest eine vollflächige Mahd oder Beweidung geben muss und das angefallene Mähgut verbracht werden muss. Flächen müssen auf jeden Fall für die landwirtschaftliche Produktion und deren Nutzung bewirtschaftet werden. Des Weiteren gibt es auch Prämien für den Silageverzicht, um eine traditionelle Bewirtschaftungsweise zu fördern, sowie für den Verzicht auf ertragssteigernde Betriebsmittel, wodurch die Biodiversität gefördert wird (BMLFUW, 2007). Laut einer von MacDonald et al. (2000) durchgeführten Studie könnten die Kompensationen aus dem ÖPUL Programm jedoch nicht hoch genug sein um den Aufwand zu entschädigen, bzw. sind die Maßnahmen auch nicht sehr speziell auf besondere Probleme und Regionen zugeschnitten.

2 Grundlagen

2.1 Biogas allgemein

Der Bedarf an erneuerbarer Energie birgt große Chancen für die Nutzung von Grünlandbiomasse. Laut EU-Richtlinie soll bis 2020 20% des Primärenergiebedarfes in der EU aus erneuerbaren Quellen stammen. Zum Teil kann dieser Bedarf aus Wasser, Wind und Sonne gedeckt werden, allerdings ist man hier zum einen von kurzfristigen Wetterereignissen abhängig und zum anderen lässt sich nur ein Energieträger, nämlich Strom, erzeugen.

Der Einsatz von Biomasse zur Energieerzeugung weist gegenüber fossilen Rohstoffen zahlreiche Vorteile auf, einer der wichtigsten ist die Reduktion von Treibhausgasen. Auch gegenüber manch erneuerbarer Energiequelle ist Biomasse im Vorteil. Die Energieproduktion ist nicht von kurzfristigen Wetterereignissen abhängig, die Kosten sind relativ moderat, die regionale Wirtschaft wird gefördert und es können alternative Einkommensquellen für die Landwirtschaft geschaffen werden. Speziell die Nutzung als Biogas, bringt hier Vorteile: Durch die Möglichkeit Biogas zu speichern kann eine kontinuierliche Energieproduktion stattfinden. Biogas kann energetisch auf diverse Arten genutzt werden. Durch ein BHKW kann Strom und Wärme erzeugt werden. Zudem kann Biogas nach einer entsprechenden Aufbereitung als Treibstoff Verwendung finden, bzw. als virtuelles Biogas in das Gasnetz eingespeist werden. Die Anwendung von aufbereitetem Biogas als Treibstoff im Verkehr bewirkt außerdem eine Reduktion von CO, SO₂ und NO_x Emissionen, zudem ist es auch günstiger als Benzin oder Diesel (Amon, 2006; Schulte-Schulze, 2001).

Biogas kann sehr flexibel produziert werden. Somit ist es möglich die Produktion an die Anforderungen einer Region anzupassen. Der modulare Aufbau einer Biogasanlage ermöglicht es die verschiedensten Größen zu realisieren. So können zum Beispiel kleine Anlagen für nur eine Landwirtschaft realisiert werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit größere Gemeinschaftsanlagen zu bauen. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass verschiedenste Einsatzstoffe zur Produktion herangezogen werden können. Im Landwirtschaftlichen Bereich sind dies vor allem Wirtschaftsdünger, Energiepflanzen und Reststoffe aus der Lebensmittel- und Futtermittelproduktion.

Auch organische Abfälle und Landschaftspflegematerial können eingesetzt werden. Nach der Vergärung der Biomasse bleibt ein Gärrest übrig, der als hochwertiger Dünger eingesetzt und dem Nährstoffkreislauf zurückgeführt werden kann. Klimarelevante Emissionen, wie zum Beispiel Methan oder Ammoniak, die bei der Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdünger entstehen können, werden verringert (Amon et al., 2006).

Der Trockenmassegehalt wird reduziert, der Anteil an Ammoniak wird erhöht, die Ausbringeigenschaften werden verbessert und die Geruchsintensität nimmt ab. Problematisch kann ein eventueller Eintrag von Schwermetallen durch Co-Substrate sowie eine Erhöhung des Gesamtnährstoffniveaus sein. Zudem kann es durch den Abbau von organischem Material zu einer Anreicherung der im Gärrest verbliebenen Schadstoffe kommen (Pötsch, 2005; LfU, 2007; Amon, 2006).

2.1.1 Entstehung von Biogas

Biogas besteht aus Methan, Kohlendioxid und diversen Spurengasen (siehe Tabelle 1). Die Zusammensetzung hängt unter anderem von dem Ausgangsmaterial, dessen Aufenthaltszeit im Fermenter, dem Wassergehalt und der Gärtemperatur ab. Meist wird das gebildete Biogas in einem BHKW verstromt, wobei bei einer vollständigen Abwärmenutzung eine energetische Optimierung erreicht werden kann. Durch das Abtrennen von störenden Bestandteilen wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid kann das Nutzungsspektrum von Biogas erweitert werden. So besteht die Möglichkeit gereinigtes Biogas, also Biomethan, in das öffentliche Gasnetz einzuspeisen oder aber auch Fahrzeuge damit anzutreiben (Scholwin et al., 2009).

Tabelle 1: die wichtigsten Bestandteile von Biogas (verändert nach Schulte-Schulze, 2001)

Bestandteil	Anteil [%]
Methan	40-75
Kohlendioxid	25-55
Wasserdampf	0-10
Stickstoff	<5
Sauerstoff	<2
Wasserstoff	<1
Schwefelwasserstoff	<2
Ammoniak	<1

Der anaerobe Abbau wird von Bakterien in einem anaeroben Milieu durchgeführt. Dabei wird die Biomasse hauptsächlich zu Kohlendioxid, Methan und einigen Spurengasen abgebaut. Der Prozess kommt in der Natur, z.B. in Mooren, Ozeanen, Reisfeldern oder Festmistlagerstätten vor. Während der Biogasproduktion findet jedoch eine gezielte Steuerung statt, wodurch das erzeugte Gas aus Deponien, Kläranlagen oder eben Biogasanlagen energetisch genutzt werden kann (Scholwin et al., 2009). Methan trägt zum Treibhauseffekt bei und wird in der Atmosphäre nur sehr langsam abgebaut (LfU, 2007).

Der Abbauprozess erfolgt in vier verschiedenen Phasen:

In der ersten Phase, der Hydrolyse, werden biogene Polymere wie Kohlenhydrate, Fette und Proteine, durch Exoenzyme mittels Anlagerung von Wasser in wasserlösliche Einheiten, Monosaccharide, Aminosäuren, kurzkettige Peptide, Glycerin und langkettige Fettsäuren, gespalten. Für die meisten Einbringstoffe ist dies der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Prozess. Wird der Fermenter thermophil (48-55°C) betrieben, so läuft die Hydrolyse schneller ab, jedoch ist dann auch die Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen höher (+/-1°C) (Döhler, 2009; Madigan und Martinko, 2006).

Anschließend werden in der Acidogenese aus den Produkten der vorhergehenden Stufe niedermolekulare organische Säuren, Alkohole sowie Säuren gebildet (Döhler, 2009). Ist der Wasserstoffpartialdruck in dieser Phase niedrig wird bereits Essigsäure gebildet, ist er hingegen hoch, so werden Propion-, Butter- und Milchsäure erzeugt (Scholwin et al., 2009).

Während der Acetogenese, der dritten Stufe, wird aus den Produkten der Acidogenese Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet. Letzterer hemmt zwar die acetogenen Bakterien, wird jedoch in der anschließenden Methanogenese verbraucht. Somit sind beide Prozesse voneinander abhängig

Die letzte Phase, die Methanogenese, wird ausschließlich durch Archae durchgeführt. Diese Organismengruppe wird oftmals als „Urbakterien“ bezeichnet und sind an extreme Umweltbedingungen angepasst. Bei der Umsetzung der Reaktionsprodukte aus der Acetogenese kommen verschiedene Coenzyme, wie z.B. Methanofuran oder Coenzym F420, zum Einsatz. Etwa 70% des Methans resultieren aus der Verwertung von Essigsäure durch acetogenotrophe Methanbakterien, die restlichen 30% werden durch Methanisierung von Kohlendioxid und Wasserstoff durch hydrogenotrophe Organismen erzeugt. Der Prozess läuft strikt anaerob ab und reagiert somit äußerst empfindlich auf Sauerstoff. Die Methanisierung ist ausschließlich in einer flüssigen Phase mit mindestens 50% Wasser möglich, die Temperatur muss mindestens 20°C betragen und das optimale pH Wert Fenster liegt zwischen 6,5 und 8,1. Durch eine fehlerhafte Substratzugabe kann es zu einer Versäuerung kommen, wodurch der Prozess schließlich zum Erliegen kommt (Döhler, 2009; Madigan und Martinko, 2006).

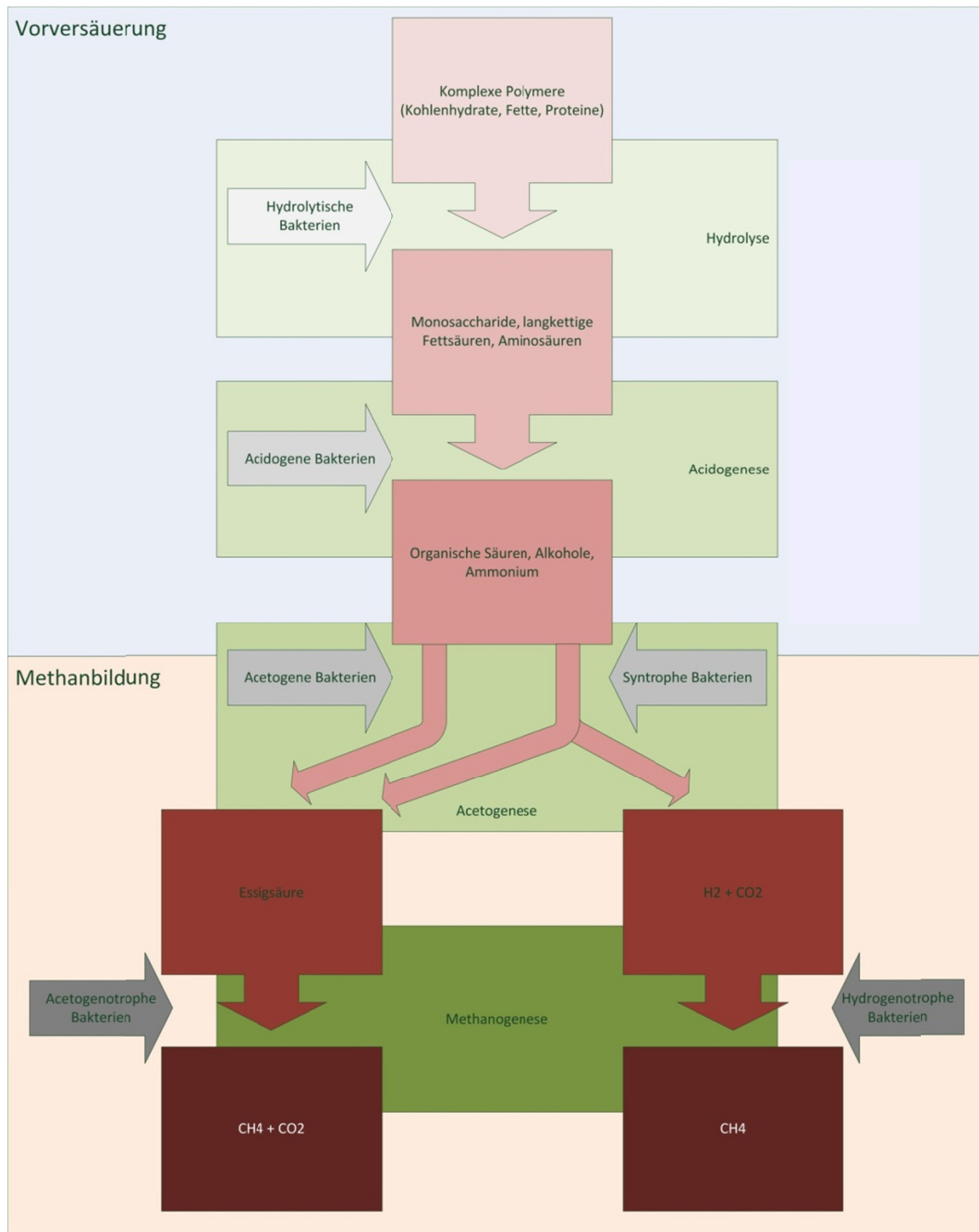


Abbildung 2: Darstellung der Phasen der Methanentstehung, deren Zwischenprodukte und beteiligter Gruppen von Mikroorganismen (verändert nach Madigan und Martinko, 2006)

Sämtliche Prozesse laufen in einem Fermenter zur selben Zeit ab, jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Wenn große Mengen an leicht abbaubaren Substraten vorliegen, so wird die Methanbildung zum bestimmenden Faktor.

Außerdem wirkt ein zu schneller Abbau in den ersten Stufen hemmend, da hier viele Säuren entstehen, diese den pH-Wert senken und die Methanbildung verlangsamen und somit den gesamten Prozess zum Erliegen bringen (Scholwin et al., 2009).

Durch eine räumliche Trennung von Hydrolyse und Versäuerung kann für alle Mikroorganismen ein optimales Milieu eingestellt werden. Laufen jedoch beide Prozesse im selben Fermenter ab, so müssen die Bedingungen vor allem für die Methanbildner optimiert werden, da diese empfindlicher reagieren und verglichen mit den anderen Gruppen nur sehr langsam wachsen (Madigan und Martinko, 2006).

Durch Inhibitoren kann der Prozess gestört, bzw. sogar zum Erliegen gebracht werden. Diese, für die Mikroorganismen toxischen Stoffe, können sowohl durch das Substrat in den Fermenter gelangen, als auch als Stoffwechselprodukt der Mikroorganismen selbst anfallen. Ammoniak wird zum Beispiel von Mikroorganismen selbst gebildet und kann ab einer Konzentration von 2,7 bis 10 g/l eine hemmende Wirkung haben (Kaltschmitt, 2009). Weitere kritische Konzentrationen von Stoffen sind in Tabelle 2 abgebildet.

Tabelle 2: Kritische Hemmstoffkonzentrationen in der zur Vergärung verwendeten Biomasse (verändert nach Kaltschmitt und Hartmann 2009)

Hemmstoff	Konzentration [g/l]
Natrium	6-30
Kalium	3
Calcium	2,8
Magnesium	2,4
Ammonium	2,7-10
Ammoniak	0,15
Schwefel	je nach Schwefelverbindung ab 0,05
Schwermetalle	unterschiedlich je nach vorliegender Form (freie Ionen oder Carbonatform) ab 0,01
Verzweigte Fettsäuren	Iso Buttersäure ab 0,05

Um die Verwertbarkeit von Substraten bewerten zu können wird entweder eine Futtermittelanalyse nach Weender oder deren Erweiterung nach Van Soest durchgeführt. Somit können Rohfaser, Rohprotein, stickstofffreie Extraktstoffe bzw. Cellulose, Hemicellulose und Ligningehalte bestimmt werden. In Kombination mit Verdaulichkeitsquotienten wie sie in der Tierernährung verwendet werden, kann man somit die Eignung eines Materials für die Biogasproduktion in Erfahrung bringen. Cellulose und Hemicellulose werden durch die Bakterien nur sehr langsam zersetzt, Lignin kann nicht abgebaut werden (Scholwin et al., 2009).

2.1.2 Biogasanlagen - Verfahrenstechnik

Um von der geernteten Biomasse zum Biogas bzw. zu dessen energetischen Verwertung zu gelangen sind eine Vielzahl von Verfahrensschritten notwendig. Nach der Ernte muss das Pflanzenmaterial auf geeignete Art und Weise konserviert werden. Um die physikalischen Eigenschaften eines Substrats zu optimieren bzw. dessen Abbaubarkeit zu erhöhen kann es von Vorteil sein eine Substrataufbereitung oder Vorbehandlung durchzuführen. Zur Abscheidung von Störstoffen kann z.B. eine Sedimentationsstufe installiert werden, zur verbesserten Abbaubarkeit eine Zerkleinerung oder eine Behandlung mit hohen Temperaturen bzw. Druck erfolgen. Bei manchen Materialien, z.B. Schlachtabfällen, ist es notwendig eine Hygienisierung durchzuführen, diese kann unter Umständen mit einer Vorbehandlung kombiniert werden (Scholwin et al., 2009). Die Bauart des Fermenters sowie auch die Anlage zur Durchmischung des Fermenterinhalt müssen auf das verwendete Material abgestimmt sein. Schließlich muss das erzeugte Biogas aufbereitet und energetisch genutzt werden.

Um die Anlage ganzjährig mit Biomasse versorgen zu können muss dieses, möglichst ohne Energieverlust, gelagert werden. Dabei hat sich die Silierung bereits bewährt. Die Pflanzenbiomasse kann jedoch auch durch Trocknen und anschließende Lagerung als Schüttgut oder in Ballenform konserviert werden.

Mit einem Radlader oder Futtermischwagen wird der Einsatzstoff in eine Vorgrube transportiert. Von dort wird der Fermenter, meistens mehrmals über den Tag verteilt, beschickt. Je nach Beschaffenheit des Materials und den Anforderungen des Fermenters kommen zum Materialeintrag verschiedene Methoden zum Einsatz.

Bei pumpfähigen Substraten ist es üblich den Fermenter mittels elektromotorbetriebenen Pumpen zu beschicken. Bei stapelbaren Substraten kommen Kratzböden, Schubböden, Schubstangen oder Förderschnecken zum Einsatz. Bei der Fermenterbeschickung ist auf die Temperaturdifferenz zwischen zugefüttertem Material und Fermenterinhalt zu achten (Scholwin et al., 2009). Bei der Fermenterbauart kann man zwischen stehenden und liegenden Fermentern unterscheiden, wobei die stehende Variante dominiert, da diese bei größeren Fermentervolumina kostengünstiger gebaut werden können. Außerdem gestaltet sich die Wartung einfacher, da im Havariefall nicht der gesamte Fermenter entleert werden muss. Ein weiterer Vorteil der stehenden Variante ist der integrierte Gasspeicher, der mit einer Folienhaube über dem Fermenter installiert wird. Der liegende Fermenter kommt im Pfropfenstromverfahren zum Einsatz, der zwar im Prozess manche Vorteile erbringen kann, jedoch auf ein vergleichsweise kleines Volumen beschränkt ist, einen externen Gasspeicher benötigt und bei der Rührwerkwartung komplett entleert werden muss.

Zum temperieren des Fermenters kommen Wand- oder Fußbodenheizung bzw. auch innenliegende Heizelemente sowie mit dem Rührwerk verbundene Heizungen in Frage. Um Wärmeverluste zu minimieren ist der Fermenter auf jeden Fall thermisch zu isolieren (Döhler, 2009).

Es sollte eine möglichst schnelle und gründliche Durchmischung erreicht werden. Durch das Rührwerk werden Temperatur- und Nährstoffgradienten ausgeglichen, es wird eine Intensivierung des Kontakts zwischen Substrat und Bakterien erreicht, die Ausgasung des Biogases im Fermenter wird gewährleistet und Sink- bzw. Schwimmschichten werden vermieden. Durch Substrateinbringung und thermische Zirkulation geschieht teilweise eine passive Durchmischung, diese reicht jedoch im Normalfall nicht aus. Zur Durchmischung kommen, je nach Substrateigenschaften, mechanische Rührwerke, Pumpen, Einblasen von Biogas oder das Ausnutzen des Gasdrucks zum Einsatz.

Der Austrag aus dem Fermenter erfolgt meist über einen Überlauf. Das ausgegorene Material wird dabei in einen Nachfermenter bzw. in das Gärrestlager transportiert (Scholwin et al., 2009).

2.1.3 Förderung von erneuerbarer Energie aus Biogas

Das österreichische Ökostromgesetz setzt Investitionsförderungen bzw. garantierte Einspeisetarife fest um die Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Quellen zu fördern. Es dient vor allem den Anteil an erneuerbaren Energien am Inlandsstromverbrauch auf angegebene Zielwerte zu erhöhen und die Abhängigkeit von Atomstromimporten bis 2015, zumindest bilanziell, zu beseitigen. Die Fördermittel sollen dabei effizient eingesetzt und somit Investitionssicherheit erzeugt werden. Der Technologiepolitische Schwerpunkt dieses Förderprogramms liegt dabei auf der Erreichung der Marktreife neuer Technologien. Jährlich stehen 40 Millionen Euro zur Förderung von Ökostrom bereit, wobei davon 10 Millionen auf feste und flüssige Biomasse sowie Biogas entfallen. Im Zeitraum zwischen 2010 und 2015 sollen unter anderem 100 MWel an installierter Leistung durch feste und flüssige Biomasse sowie Biogas entstehen, bis 2020 sollen es 200 MWel sein. Um eine Förderung zu erhalten müssen Biogasanlagen einen Nachweis über die Rohstoffversorgung erbringen, der energetische Nutzungsgrad der Einsatzstoffe muss zumindest 60% betragen und es müssen technische Einrichtungen vorhanden sein um dies auch überprüfen zu können. Des Weiteren müssen auch Einrichtungen zur Feinstaubvermeidung installiert sein. Werden diese Kriterien erfüllt, wird ein Vertrag über die Stromlieferung an den jeweiligen Netzbetreiber geschlossen. Dieser garantiert die, zu diesem Zeitpunkt gültigen, Einspeisetarife für eine Laufzeit von 15 Jahren. In Tabelle 3 sind die im Jahr 2011 gültigen Tarife aufgelistet.

Tabelle 3: 2011 gültige Einspeisetarife laut Ökostromgesetz

Anlagengröße	Einspeisetarif
[kW]	[ct / kWh]
Bis 250 kW	18,5
250 bis 500 kW	16,5
Über 500 kW	13

Durch technologische Innovationen, wie die Aufbereitung des Biogases auf Erdgasqualität oder eine zusätzliche Wärmenutzung durch eine KWK Anlage, können zudem zusätzlich 2 ct / kWh erhalten werden. Bei einer KWK Anlage ist darauf zu achten bestehende Energieeffizienzkriterien laut KWK Gesetz zu erfüllen.

Für Altanlagen besteht zudem die Möglichkeit einen Betriebskostenzuschlag in Anspruch zu nehmen. Wurde der Vertrag zur Ökostromlieferung vor dem 20. Oktober 2009 abgeschlossen, können nach einem Vergleich der aktuellen Betriebskosten mit denen aus dem Jahr 2006, 4 ct / kWh ausbezahlt werden.

Verwendet man zur Erzeugung von Biogas organische Abfallstoffe, so reduzieren sich oben genannte Einspeisetarife um 20%. Nach Ablauf der Kontrahierungspflicht reduzieren sich die Einspeisetarife für Anlagen unter 250 kW auf 9,5 ct und darüber auf 8 ct (BMWFJ, 2011; E-control, 2011).

2.2 Grünlandbiomasse als Einsatzstoff für die Biogasproduktion

Wie bereits zuvor erläutert steht durch die Einstellung der Bewirtschaftung von Grünlandflächen im Alpenraum bzw. durch die Auflassung ganzer Höfe große Mengen an Biomasse für alternative Nutzungen zur Verfügung. Abbildung 3 beschreibt die Verteilung der Investitionsleistungen in der Vergangenheit bzw. zeigt auch den Trend für Investitionen in die energetische und stoffliche Nutzung von freiwerdender Grünlandbiomasse auf (Buchgraber, 2003). Neben der Biomasse aus der alternativen Nutzung von Grünlandflächen im Alpenraum muss man auch Grünschnitt aus kommunal bewirtschafteten Flächen, wie z.B. Parks oder Wasserschutzgebieten, sowie Stilllegungsflächen beachten. Diese werden meist, unter Energieeinsatz, kompostiert und könnten ebenfalls alternativ genutzt werden (Krieg et al., 1995).

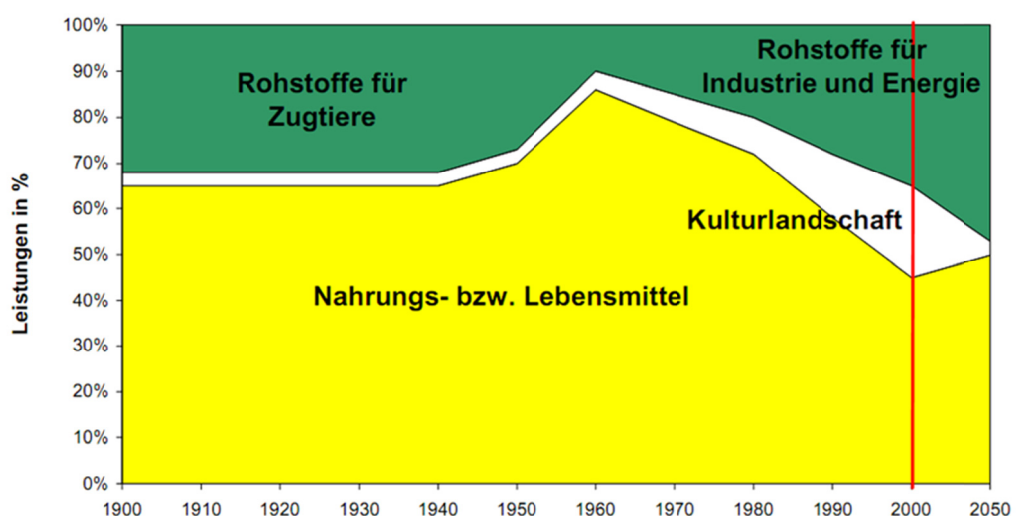


Abbildung 3: Darstellung der Investitionsaufwendungen der Land- und Forstwirtschaft im 20. Jahrhundert (Buchgraber, 2003)

Diese alternativen Nutzungsvarianten beinhalten unter anderem die Herstellung von Graspellets für Heizzwecke, eine stoffliche Nutzung als Dämmmaterial oder zur Erzeugung von z.B. Aminosäuren und schließlich die anaerobe Vergärung zur Produktion von Biogas. Dies bringt für Landwirte eine alternative Einkommensquelle, Beschäftigungs- und Investitionsvolumen. Bei der energetischen Nutzung wird zudem ein Beitrag zur regenerativen Stromerzeugung geleistet und klimarelevante CO₂ Emissionen vermieden. Vergleicht man zudem die Biogasproduktion aus Grünlandbiomasse von Dauergrünlandflächen mit der aus z.B. Mais, so ergeben sich auch Vorteile im Hinblick auf Nährstoffmanagement und Fruchtfolgeproblematiken (Pötsch, 2005; Krieg et al., 1995).

Um die Wirtschaftlichkeit für Anlagenbetreiber zu gewährleisten müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Die botanische Zusammensetzung, Klima und Standort bestimmen den Ertrag, der Erntezeitpunkt sowie die Erntetechnik sind wichtig für die Qualität der Konservierung sowie die Verwertbarkeit im anaeroben Abbau. Wird Grünlandbiomasse alleine verwendet muss außerdem sehr genau auf die Gärbedingungen geachtet werden, da die Pufferkapazität relativ gering ist. Höhere Raumbelastungen können daher nur bei technisch optimierten Anlagen realisiert werden (Krieg und Fischer, 2002).

2.2.1 Ernte

Das Mähen erfolgt entweder mittels Balkenmähwerk oder eines rotierenden Mähwerks. Bei der Trockenfutterbereitung und bei Produktion einer Anwelksilage ist zudem ein Wendeverfahren nötig, um die benötigten Trockenmassegehalte zu erreichen. Anschließend wird das Mähgut mit Kreisel- oder Rotorschwader auf Schwad gelegt und entweder als Schüttgut oder nach entsprechender Verdichtung als Rund- oder Quaderballen geerntet. Alternativ kann das Material auch mittels Exaktfeldhäcksler geerntet werden (Kaltschmitt, 2009).

2.2.2 Lagerung

Um ganzjährig Substrat für die Biogasanlage bereitstellen zu können ist es notwendig Pflanzenmaterial zu konservieren. Während früher vor allem die Trockenfutterbereitung die häufigste Art der Konservierung war spielt heute die Silierung eine weit größere Rolle. Mittlerweile werden von der geernteten Biomasse 42% als Grassilage, 32% als Heu und 26% als Grünfutter an das Vieh verfüttert (Buchgraber, 2003). Bei der Lagerung von Grünlandbiomasse können Bröckel- sowie Atmungsverluste auftreten. Die Produktion von Silage ist im Vergleich zur Trockenfutterbereitung, unter Voraussetzung entsprechender Rahmenbedingungen wie der Zerkleinerung und eines optimalen Wassergehalts der Biomasse, verlustärmer. Gelangt Sauerstoff in die Silage kommt es zu einer Veratmung der Kohlenhydrate durch Mikroorganismen. Dadurch entstehen Energieverluste und es kommt zu einer Erwärmung der Biomasse. Übersteigt diese 40°C kann die Verwertbarkeit des Rohproteinanteils dadurch eingeschränkt werden. Vor allem die Kontamination durch Schimmelpilzsporen und Bakterien können bei der Lagerung eine wichtige Rolle spielen. Je höher die Belastung durch Pilzsporen und problematischen Mikroorganismen zu Anfang, desto schneller kann es zum Verderben kommen, wenn andere Parameter wie z.B. Verdichtung oder Trockenmassegehalt nicht dem Optimum entsprechen. Dadurch muss diese Futterpartie schnell verarbeitet werden um Energieverluste bzw. die Bildung toxischer Bestandteile zu vermeiden. Bei der Trockenfutterbereitung nimmt die Bakterien- und Pilzbelastung über den Lagerungszeitraum ab. In der Silage nimmt das Bakterien- und Pilzwachstum zu, da bessere Rahmenbedingungen wie ein höherer Wassergehalt und höhere Temperatur herrschen. Ist die Kontamination anfangs jedoch gering, so lassen sich auch Silagen über längere Zeiträume lagern.

Die Gehalte an Rohfaser und Rohprotein verändern sich nur geringfügig, bei Trockenfutter kommt es zu einem leichten Anstieg der Rohfaser und zu einem geringfügigen Verlust an Rohprotein. Grundsätzlich gibt es eine direkte Korrelation zwischen Rohfaser und Rohprotein, je höher der Gehalt des einen Inhaltsstoffes, desto niedriger ist der Gehalt des anderen. Die Qualität der Konservierung hängt vom Pflanzenbestand und dessen Zusammensetzung, Schnittzeitpunkt und Ernteverfahren ab.

Werden die Futterkonserven bereits mit einer schlechten Qualität eingelagert, so kommt es schnell zu Energieverlusten bzw. zum Verderben der Biomasse. Bei Silagen geschieht dies schneller als bei Trockenfutter (Buchgraber, 2009).

Für die Nutzung der Grünlandbiomasse in der Biogasanlage spielt die Konservierung eine wesentliche Rolle. So bringt Grassilage mit $326 \text{ I}_N \text{ kg oTM}^{-1}$ mehr Methan als Heu mit $275 \text{ I}_N \text{ kg oTM}^{-1}$ und Grünschnitt mit $240 \text{ I}_N \text{ kg oTM}^{-1}$ (Amon et al., 2004).

Grassilage, Heu und frischer Grünschnitt als Einsatzstoff für die Biogasproduktion stellt eine Herausforderung für die verwendete Technik bei Substratstrecke und Rührwerk dar. Durch den heterogenen Aufbau mit hohem Strukturanteil kommt es z.B. bei der Exzentrerschneckenpumpe zu Verstopfungen und bei Drehkolbenpumpen zu erhöhten Abnutzungserscheinungen. Eine Homogenisierung im Anmischbehälter ist nur bei relativ geringen Trockenmassegehalten und der Verwendung eines Propellerrührwerks möglich. Auch die herkömmlich verwendeten Rührtechniken sind nur bedingt einsetzbar, ein ausreichender Abbau der organischen Substanz ist jedoch nur bei guter Durchmischung möglich. Dafür muss bei Verwendung von faserhaltigem Material im Allgemeinen mehr Energie aufgewendet werden als bei der Verwendung von homogenen Substraten. Verwendet man frischen Grünschnitt kommt es eher zu einer Entmischung als bei Silage. Bei Mischungen aus einem homogenen Schlamm und grob zerkleinerten Pflanzenmaterial kommt es zudem zur Bildung von Schwimmschichten, wodurch auch das Abfließen des Gärrests am Überlauf behindert werden kann. Um Faserreiche Materialien, ohne Vorbehandlung, zu vergären bietet sich der liegende Pfropfenstromfermenter mit Haspelrührwerk an. Hier können jedoch nur relativ kleine Reaktorvolumina realisiert werden (Krieg et al., 1995).

2.3 Mikrobiologische Anforderungen an den Einsatzstoff für die Biogasproduktion

Um die Konkurrenzsituation von Lebensmittelproduktion und der Erzeugung von Energie aus nachwachsenden Rohstoffen zu entschärfen, wird die Nutzung alternativer Einsatzstoffe für die Biogaserzeugung immer interessanter (Schwarz, 2001; Amon et al., 2007a; Bauer et al., 2010; De Paoli et al., 2011).

Lignocellulosehaltige Biomasse kommt in der Natur in großen Mengen vor und die Nutzung steht nicht in Konkurrenz mit der Lebensmittelproduktion. Somit stellt eine Nutzung dieser Stoffgruppe ein beträchtliches Potential für stoffliche und energetische Nutzung dar (Wendland, s.a.; Bauer et al., 2010).

Der Lignocellulosekomplex bildet den Hauptbestandteil der Zellwände der Biomasse. Er dient dem Erhalt der Stabilität und dem Stofftransport innerhalb der Pflanze, sowie dem Schutz gegen Parasiten. Hauptbestandteile sind die Polysaccharide Cellulose und Hemicellulose, sowie Phenolgruppen wie Lignin und p-Hydroxymethylsäuren.

Cellulose und Hemicellulose sind im Biogasprozess gut verwertbar. Jedoch werden diese Bestandteile in der Zellwandmatrix durch Lignin geschützt. Da Lignin eine natürliche Barriere gegen den mikrobiellen Abbau darstellt und anaerob nicht abgebaut werden kann, ist ein Abbau des gesamten Komplexes schwierig. Von zentraler Bedeutung ist der Grad der Inkrustierung von Cellulose und Hemicellulose. Dieser bestimmt nicht nur die gesamte Abbaubarkeit der gesamten Biomasse, sondern auch die Abbaugeschwindigkeit. Je stärker verwertbare Nährstoffe inkrustiert sind, desto weniger Biogas kann erzeugt werden bzw. desto langsamer geht der Prozess der Erzeugung von statten. Der Gehalt an den einzelnen Gerüstsubstanzen in der Pflanze ändert sich je nach Alter (Schwarz, 2001; Krieg und Fischer, 2002). Ein entscheidender Faktor ist die Hydrolyse, die durch verschiedene Parameter limitiert ist. So spielen neben dem Ligningehalt auch die reaktive Oberfläche, sowie die Porengröße des Materials eine wichtige Rolle (Kratky und Jirout, 2011).

2.3.1 Cellulose

Cellulose besteht aus Glucoseeinheiten, die durch glycosidische Verbindungen zu einer Kette geformt sind. Die Größe des Polymers wird dabei anhand des Polymerisierungsgrades angegeben. Es kommt sowohl in primitiven, als auch in hoch entwickelten Pflanzen vor (Pereira Ramos, 2003). Cellulose kann in kristalliner sowie in amorpher Form vorkommen, wobei die kristalline Variante nur schwer hydrolysierbar ist (Nizami et al., 2009).

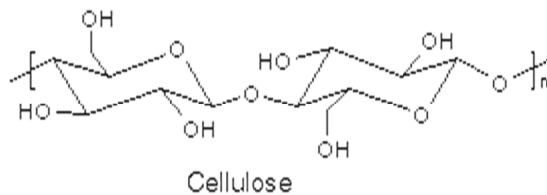


Abbildung 4: Molekularstruktur der Cellulose (<http://www.engin.umich.edu>)

2.3.2 Hemicellulose

Hemicellulosen sind heterogene Polysaccharide, deren Zusammensetzung sich stark unterscheiden kann. Bausteine der Hemicellulosen sind Pentosen, Hexosen und Uronsäure. Hemicellulose ist vom Aufbau her näher an der Cellulose als Lignin und wird im Laufe der Biosynthese sehr früh gebildet. Hemicellulosen sind sehr stark mit Cellulosen verbunden (Pereira Ramos, 2003). Durch ihre amorphe Struktur können sie gut von Enzymen hydrolysiert werden (Nizami et al., 2009). Hemicellulosen sind, je nach Zusammensetzung, auch in unterschiedlichem Ausmaß löslich.

Beeinflusst wird die Löslichkeit außerdem noch von der Temperatur und pH-Wert, wobei Hemicellulose hier generell am ehesten von thermischen und chemischen Prozessen beeinflusst wird (Hendriks und Zeeman, 2008).

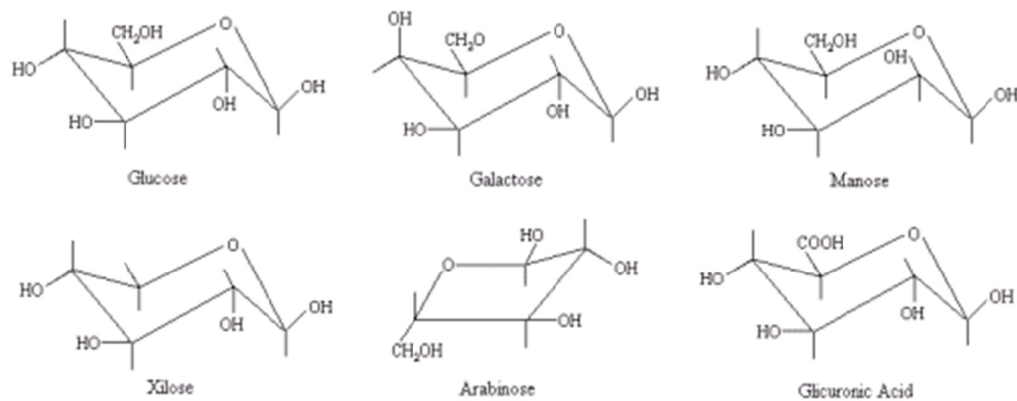


Abbildung 5: Molekularstruktur der Hemicellulosebausteine (<http://www.engin.umich.edu>)

2.3.3 Lignin

Lignin ist ein Makromolekül, das vor allem durch eine freie Radikalpolymerisation gebildet wird. Die Struktur des Lignins ist sehr komplex und baut dabei auf drei Bausteinen auf: Coniferylalkohol, Sinapylalkohol und Coumarylalkohol. Das Verhältnis dieser drei Bestandteile unterscheidet sich von Spezies zu Spezies. Wichtigste Eigenschaft des Lignins ist dessen Festigkeit, die Pflanzenteilen die Stabilität gibt (Pereira Ramos, 2003). Lignin ist nicht wasserlöslich, optisch inaktiv, schwer oxidierbar und somit gegen hydrolytischen Abbau sehr gut geschützt (Hendriks und Zeeman, 2008; Nizami et al., 2009).

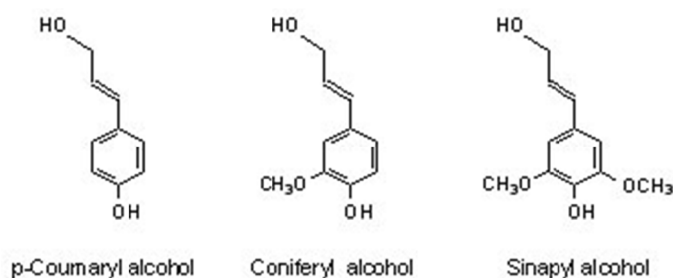


Abbildung 6: Molekularstruktur einiger wichtiger Bausteine von Lignin (<http://www.engin.umich.edu>)

Im Gras sind die Bestandteile p-Hydroxyphenyl, Guajacyl und Syringyl dominant. Diese Bestandteile können auf verschiedene Art und Weise miteinander verbunden sein. Aryl Ether Verbindungen (β -O-4) sowie C-C Bindungen kommen am häufigsten vor. Speziell in der Zellwand von Gräsern kommen jedoch auch Ferulsäure und p-Cumarsäure, beide p-Hydroxycimtsäuren, vor. Diese können kovalente Bindungen mit Lignin, Cellulose und Hemicellulose bilden.

Die Vielfalt und der unterschiedliche Charakter all dieser Bindungen bedingt die Resistenz des Lignocellulosekomplexes gegen mikrobiellen Abbau (Zhang et al., 2011). Ab einer bestimmten Temperatur beginnt Lignin sich aufzuweichen bzw. zu verflüssigen. Diese Temperatur unterscheidet sich je nach Aufbau des Lignins. Bei Bambus liegt diese Temperatur bei ca. 162°C, bei Fichte ca. beträgt sie zwischen 146°C und 195°C. Die Extraktionsmethode mit der das Lignin aus der Biomasse gewonnen wurde um diese Temperaturen zu ermitteln haben einen Einfluss auf das Ergebnis (Fengel und Wegener, 2003).

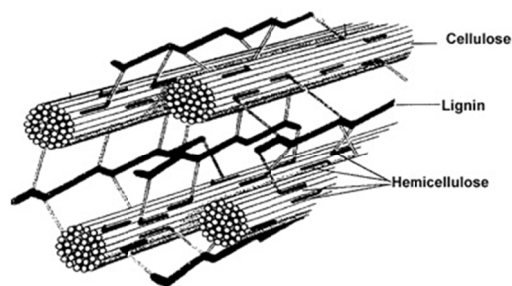


Abbildung 7: Struktur des Lignocellulosekomplexes (<http://www.life.ku.dk>)

3 Biomasse - Vorbehandlung

Für die Erzeugung von Biogas sollte der Einsatzstoff möglichst leicht und vollständig abbaubar sein. Cellulose und Hemicellulose werden je nach Grad der Verholzung nur sehr langsam abgebaut. Lignin wird nicht, oder nur unter sehr speziellen Bedingungen, enzymatisch angegriffen. Somit erfordern einige Substrate eine Vorbehandlung, um effektiv in Biogasanlagen verwertbar zu sein. Vor allem Reststoffe aus der Landwirtschaft beinhalten einen hohen Anteil strukturreicher Komponenten. Durch eine Vorbehandlung kann eine verkürzte Abbauphase und ein besserer Abbaugrad der Biomasse erreicht werden. Dadurch können die Größe der Fermenter sowie die Prozessführung und somit letztendlich der spezifische Gasertrag optimiert werden.

3.1 Arten der Vorbehandlung

Grundsätzlich können Einsatzstoffe physikalisch, chemisch oder biologisch vorbehandelt werden. Die ökonomische Sinnhaftigkeit dieser Verfahren hängt unter anderem vom Energieinput der verschiedenen Vorbehandlungstechnologien, bzw. von der gesamten energetischen Optimierung der Anlage ab. So lassen sich zum Beispiel die Energieaufwendungen zum Durchmischen des Fermenterinhalt durch eine Vorbehandlung reduzieren. Des Weiteren müssen auch ökologische Aspekte in die Bewertung einer Vorbehandlungstechnologie einfließen (Faulstich und Pechtl, 2004; Carrère et al., 2010; Schwarz, 2001; Bauer et al., 2010).

Hendriks und Zeeman (2008) identifizieren mehrere Faktoren, die die Abbaubarkeit von Einsatzstoffen bestimmen. So nehmen vor allem die verfügbare reaktive Oberfläche, der Lignin- und der Wassergehalt, der Polymerisationsgrad sowie zum Teil auch die Kristallinität der Cellulose wichtige Rollen ein.

Die Vorbehandlung von lignocellulosehaltigen Materialien hat dessen bessere Verwertbarkeit für hydrolytische Mikroorganismen zum Ziel. Dazu müssen reaktive Cellulose, Hemicellulose bzw. verwertbare Reaktionsprodukte erzeugt werden. Außerdem sollen möglichst keine Inhibitoren für die Mikroorganismen entstehen, die bei der Bildung von Biogas beteiligt sind. Des Weiteren soll der Energieinput und somit auch die Kosten möglichst gering gehalten werden. Es sollen auch keine Abfallstoffe entstehen, die kostenintensiv entsorgt werden müssten (Taherzadeh und Karimi, 2008).

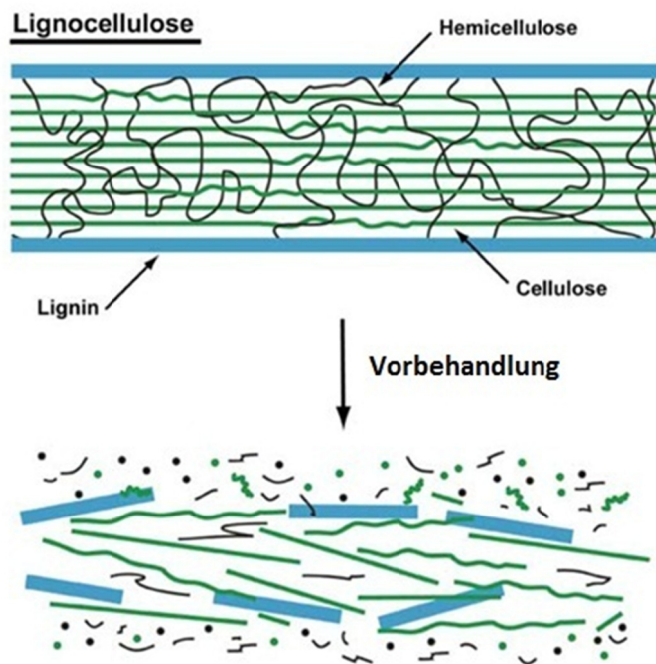


Abbildung 8: Aufspaltung der Bestandteile des Lignocellulosekomplexes durch Vorbehandlung (<http://www.ucl.ac.uk>)

3.1.1 Physikalische Vorbehandlung

Bei mechanischen Vorbehandlungen spielen vor allem Scherung, Prall und Druck eine große Rolle. Das Wirkungsprinzip besteht in der Vergrößerung der Oberfläche des Einsatzstoffes. Durch Reduktion der Partikelgröße bzw. des Polymersationsgrades haben die Exoenzyme in der Hydrolyse mehr Möglichkeiten das Substrat anzugreifen und zu zersetzen. Beispielsweise kann das Substrat gemahlen werden, wobei es hier je nach Wassergehalt und Struktur des Materials verschiedene Optionen gibt. Auch die Behandlung mit Ultraschall scheint vielversprechend. Durch Kavitation entstehen kleine Wasserdampfblasen, die durch hohe Temperatur- und Druckspitzen das Material aufschließen. Dieser Prozess kann nur in flüssigen Substraten erfolgen, da eine erhöhte Viskosität die Bläschenbildung stören würde. Eine Vorbehandlung mit Mikrowellenstrahlung erhöht durch Desintegration der Zellwände die Abbaubarkeit von Einsatzstoffen für die Biogasproduktion. Mechanische Vorbehandlungen bilden keine Inhibitoren, können gute Resultate aufweisen und laufen vor allem bei Stroh stabil und effektiv. Jedoch ist hier der Energieverbrauch relativ hoch. Eine Zerkleinerung des Einsatzstoffes kann bereits bei der Konservierung eine große Rolle spielen, zum Beispiel wenn ein Exaktfeldhäcksler zum Einsatz kommt (Taherzadeh und Karimi, 2008; Bauer et al., 2010).

Dadurch wird zum einen eine gute Verdichtung im Silo gewährleistet und zum anderen wirkt dies positiv auf die Abbaubarkeit (Taherzadeh und Karimi, 2008; Bauer et al., 2010; Carrère et al., 2010; Taherzadeh und Karimi, 2008; Schwarz, 2001).

Durch thermische Prozesse können einzelne Bestandteile des Lignocellulosekomplexes in Lösung gebracht werden. Ab 180°C gehen Hemicellulosen in Lösung, danach Lignin (Taherzadeh und Karimi, 2008). Teile der Hemicellulosen bilden organische Säuren, sowie Furfural und Hydroxymethylfurfural. Die organischen Säuren sind im Biogasprozess gut verwertbar, während Furfural und Hydroxymethylfurfural den Prozess negativ beeinflussen können. Lignin bildet bei einer thermischen Behandlung Phenole, die eine hemmende Wirkung auf Mikroorganismen haben. Außerdem kondensiert Lignin beim Abkühlen wieder und kann dabei Teile der in Lösung gegangenen Hemicellulose wieder inkrustieren. Ein weiterer Effekt der durch die Lösung von Hemicellulose entsteht ist die Bildung von Poren innerhalb des Materials. Dies stellt eine Oberflächenvergrößerung dar und hilft die hydrolytische Zersetzung zu beschleunigen. Thermische Vorbehandlungen zeigen viele Vorteile, wie zum Beispiel eine sinnvolle Nutzung von Abwärme aus dem BHKW oder der Verzicht auf Chemikalien. Außerdem können auch Substrate bei denen eine zwingende Hygienisierung vorgesehen ist für die Biogasproduktion verwendet werden. Ein Wirtschaftlichkeitsnachweis für thermische Vorbehandlung muss jedoch noch erbracht werden (Schwarz, 2001; Faulstich und Prechtel, 2004).

3.1.2 Chemische Vorbehandlung

Durch den Einsatz von verschiedenen Chemikalien können Hemicellulose und Lignin in Lösung oder zum Quellen gebracht werden. Eingesetzt werden verschiedene Säuren, Basen und Oxidationsmittel, wobei bei jeder Gruppe eine andere Wirkung zugrunde liegt. Bei Säurebehandlung löst sich die Hemicellulose, bei Basen quillt das Material auf, was wiederum die Zugänglichkeit für Enzyme erhöht. Bei der Anwendung von Oxidationsmitteln gehen Hemicellulosen und Lignin in Lösung, wobei auch Cellulose verlorengehen kann. Außerdem kann es auch zur Bildung von Inhibitoren aus dem Lignin kommen. Die Applikation von Chemikalien erfordert einen hohen technischen Aufwand, da Korrosion an Leitungen, Rührwerken usw. auftreten kann. Zusätzlich können auch Hemmstoffe entstehen und da die Ausbringung des Gärrests nicht zwingend möglich ist kann, auch eine Lagerung von Abfallstoffen notwendig werden.

Des Weiteren muss der pH-Wert auf einem Level gehalten werden, in dem der mikrobiologische Abbau und die Methanisierung stattfinden kann. Außerdem werden Chemische Vorbehandlungen auch aufgrund einer möglichen Umweltbelastung eher kritisch gesehen (Schwarz, 2001; Taherzadeh und Karimi, 2008; Schumacher, 2008; Chandra et al., 2009).

3.1.3 Biologische Vorbehandlung

Durch eine Biologische Vorbehandlung wird die Aktivierungsenergie für die Prozesse, die zur Zersetzung des Substrats notwendig sind, herabgesetzt. Enzyme gehen eine reversible Bindung mit dem Einsatzstoff ein. Chemische Prozesse können bereits unter moderaten Bedingungen stattfinden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist auch der geringe apparative sowie energetische Aufwand (Schwarz, 2001).

3.2 Steam Explosion

Der Ursprung der SE findet sich im Prinzip der „Mason Kanone“, die zur Fasergewinnung für die Plattenindustrie eingesetzt wurde. Dabei wird ein lignocellulosehaltiges Material mit Wasserdampf unter hohem Druck, und somit Temperatur, behandelt. Nach einer bestimmten Zeit wird der Druck schlagartig abgebaut, es kommt zu einer „Explosion“ in der der Faserverbund auseinandergerissen wird. Dabei kommt es durch mechanische Belastung und Aufgrund chemischer Prozesse zu einer Zerstörung der Struktur der Biomasse, sowohl auf morphologischer, als auch auf molekularer Ebene. Diesen Effekt bezeichnet man als „Popcorn Effekt“. Anwendungsbereiche der SE sind die Zellstoffgewinnung, die Ethanolproduktion sowie auch die Viehfuttermittelgewinnung. Bei 170°C bis 250°C wird die Biomasse hydrolytisch gespalten, wobei es zur Bildung von organischen Säuren, wie zum Beispiel der Essigsäure, kommt (Taherzadeh und Karimi, 2008). Diese resultieren aus der Hemicellulose, die während des Prozesses in Lösung geht und somit aus dem als Teil des Lignocellulosekomplexes entfernt wird. Durch die organischen Säuren sinkt auch der pH-Wert. Aufgrund des sauren Milieus, der starken Vernetzung und des hydrophoben Charakters geht Lignin nicht in Lösung. Dies kann nur nach Zugabe bestimmter Chemikalien zur pH-Wert Regulierung geschehen. Durch die Auflösung von Hemicellulose kommt es zu einer Freilegung der Cellulose, die somit für Mikroorganismen leichter zersetzbar wird. Die gewählte Temperatur und die Verweilzeit haben den größten Einfluss auf die Intensität des Aufschlusses.

Bei Untersuchungen von vorbehandeltem Material sind neben dem Verhalten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin vor allem chemische Prozesse und die Oberflächenvergrößerung bzw. Porosität von großem Interesse (Bauer et al., 2010; Zimbardi et al., 1999; Domínguez et al., 1995; Allen et al., 2001; Mosier et al., 2005; Chandra et al., 2009).

Der SE Prozess kann auf zwei verschiedene Art und Weisen, nämlich als Batch-Verfahren und im kontinuierlichen Betrieb, durchgeführt werden, wobei das Batchsystem einfacher ist. Hier wird ein Behälter periodisch mit Substrat gefüllt und mit dem heißen Dampf behandelt. Schließlich wird der Druck dann nach einer bestimmten Verweilzeit plötzlich abgebaut. Diese gestaltet sich zwar verfahrenstechnisch anspruchsvoller, allerdings ist auch die Durchsatzleistung höher.

Die kontinuierliche SE wird in der Großindustrie, z.B. in der Faserplattenindustrie, angewandt. Beim Vergleich der beiden Verfahren ist zu beachten, dass es, auch bei Applikation derselben Temperaturen und Verweilzeiten, zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen kann. So wurde bei Anwendung des Batchverfahrens ein höherer Verlust an organischem Material als bei dem kontinuierlichen Verfahren festgestellt (Zimbardi et al., 1999).

Durch die Behandlung Mittels SE konnte zum Beispiel die Methanausbeute von Stroh von $275 \text{ l}_N \text{ kg oTM}^{-1}$ auf $331 \text{ l}_N \text{ kg oTM}^{-1}$ gesteigert werden. Dies bedeutet, dass 80% des theoretischen Energiepotentials von Stroh durch die Vorbehandlung umgesetzt werden konnten (Bauer et al., 2010). Schumacher (2008) berichtet nach der Vorbehandlung von Triticalestroh mit SE von einer Steigerung von 34% des Methanertrags.

Der Energiebedarf bei der Vorbehandlung ist relativ moderat. Ein weiterer Vorteil ist die Verwendung thermischer Energie, die bei der Verstromung von Biogas in einem BHKW anfällt. Diese kann entweder in industriellen Prozessen, zur Trocknung von Erntegut, oder, falls keine solchen Abnehmer vorhanden sind, zur Vorbehandlung von Biomasse herangezogen werden. Um eine Optimierung bzw. Adaptierung des Verfahrens an verschiedene Materialien zu gewährleisten, kann eine Kombination mit einer mechanischen Zerkleinerung sinnvoll sein (Taherzadeh und Karimi, 2008).

Die SE ist vor allem für die kaskadische Nutzung von lignocellulosehaltiger Biomasse von großem Interesse. Auch aus Rohstoffen die weder Zucker noch Stärke aufweisen kann Ethanol und in weiterer Folge auch Biogas hergestellt werden. So kann aus dem Material zunächst Ethanol hergestellt werden, wobei mit konventionellen Hefen nur C6 Zucker verwertbar sind. Aus der Ethanolschlempe kann anschließend noch Biogas erzeugt werden. Die Methanerträge sind im Vergleich zu einer Verwertung ohne vorangehenden Alkoholherstellung geringer, da die Glucose schon in der Ethanolproduktion verwertet wurde. Zusätzlich erhöht der Einsatz von Schwefelsäure während der SE die Ethanolausbeute, jedoch leidet darunter die Biogasproduktion (De Paoli et al., 2011).

3.3 Modelle zur Berechnung der Methanproduktion anhand der Zusammensetzung von Biomasse

3.3.1 Methanenergiewertmodell

Das Methanenergiewertmodell ermöglicht das Methanbildungsvermögen, also den Methanenergiewert, eines Einsatzstoffes, anhand dessen Zusammensetzung zu bestimmen. Wie in Formel 1 dargestellt wird dabei der Gehalt an Rohprotein, Rohfett, Rohfaser und N-freien Extraktstoffen in Prozent der Trockenmasse mit Regressionskoeffizienten multipliziert und anschließend addiert. Am meisten beeinflusst wird das Potential durch den Gehalt an Rohprotein und Rohfett, Rohfaser spielt nur eine geringe Rolle und der Gehalt an N-freien Extraktstoffen mindert den Methanenergiewert. Entscheidend ist die mikrobielle Verfügbarkeit der einzelnen Bestandteile. Aus der Tierernährung gibt es umfangreiche Datenbanken, die für das Methanenergiewertmodell eingesetzt werden können.

$$\text{MEW [l CH}_4 \text{ (kg oTM)}^{-1}] = x_1 \times \text{XP [\% TM]} + x_2 \times \text{XL [\% TM]} + x_3 \times \text{XF [\% TM]} + x_4 \times \text{XX [\% TM]} \quad (1)$$

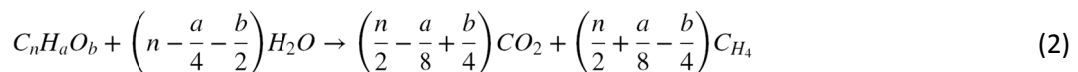
MEW	Methanenergiewert
XP	Rohprotein
XL	Rohfett
XF	Rohfaser
XX	N-freie Extraktstoffe

Durch Kenntnis der zu erwartenden Methanproduktion verschiedener Materialien kann eine Nährstoffbedarfskalkulation durchgeführt werden. Des Weiteren kann die energetische Leistung von Biogasanlagen abgeschätzt werden, es können Sortenempfehlungen, Bestimmung der optimalen Erntezeit sowie Berechnungen von Methanhektarerträgen angestellt werden.

Das Methanenergiewertmodell kann für Mais bereits eingesetzt werden, da hier genug Daten gesammelt wurden und die Regressionskoeffizienten berechnet sind. Bei weiteren wichtigen Energiepflanzen wie Getreide, Sonnenblumen oder Wiesen gras muss noch mehr Datenmaterial gesammelt werden (Amon, 2006; Amon et al., 2007b).

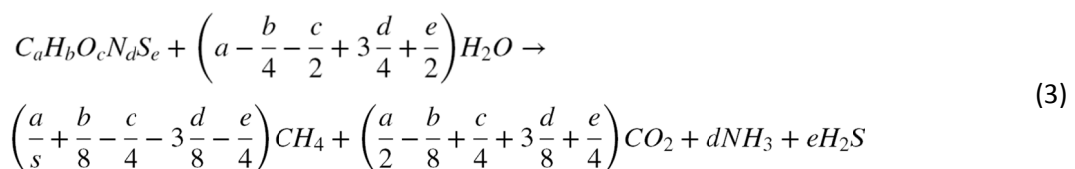
3.3.2 Buswell und Müller (1952)

Buswell und Müller entwickelten eine Formel mit der man anhand der Elementarzusammensetzung eines Materials die gebildete Menge an Kohlendioxid und Methan berechnen kann.



Die Struktur von Stoffgruppen wird hier nicht berücksichtigt. So können Kohlenhydrate zum Beispiel Strukturelemente wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin, aber auch Zucker oder Stärke sein. Es wird von einem vollständigen Abbau des organischen Materials ausgegangen, jedoch kann Lignin nicht verwertet werden und beeinflusst zum Teil auch die Abbaubarkeit anderer Bestandteile. Somit liegen die berechneten Gaserträge unter den in der Praxis erzielbaren Erträgen.

Boyle (1977) nahm an dieser Formel eine Erweiterung vor mit der auch die Spurengase Schwefelwasserstoff und Ammoniak stöchiometrisch bestimmt werden können.



3.3.3 Anaerobic Digestion Modell 1

Das Modell nach Batstone (2002) beschreibt die Kinetik des anaeroben Abbauprozesses anhand von Umsetzungsraten von partikelförmigen Proteinen, Fetten und Kohlehydraten sowie langkettigen Fettsäuren. Es werden Einflussgrößen auf die Abbaubarkeit dieser Stoffe untersucht, so hängt der Abbau von Proteinen zum Beispiel stark von deren Struktur ab. Es werden auch Abhängigkeiten von pH-Wert, Wasserstoffpartialdruck und Biomassekonzentration berücksichtigt. Die Abbauprozesse werden in physikalisch-chemische und biologische Prozesse unterteilt.

Das Modell ist deskriptiv und kann nur auf flüssige Systeme angewandt werden. Es beschreibt die Kinetik von Abbauprozessen, kann jedoch keine Methanerträge abschätzen. Batstone hat sein Modell auf die Abwasserbehandlung spezialisiert, daher ist es nur bedingt für Biogasanlagen nützlich, da die hier eingesetzten Materialien andere Charakteristika als die aus der Abwasserbehandlung haben.

3.3.4 Modell nach Angelidaki

Angelidaki et al. (1999) hat ein mathematisches Modell für den anaeroben Abbau von komplexem organischen Material entwickelt. Das Modell konzentriert sich vor allem auf die Auswirkung von Ammoniakbildung während des Prozesses und nutzt pH und Temperaturbereiche um die Freisetzung von Ammoniak zu bestimmen.

4 Problemstellung und Zielsetzung

Der Einsatz von stark verholzter agrarischer Biomasse stellt eine Herausforderung für die Verfahrenstechnik einer Biogasanlage dar. Um die wirtschaftliche Verwertung solcher Einsatzstoffe zu gewährleisten ist es notwendig im Vorfeld einen Materialaufschluss durchzuführen.

Durch den Einsatz der Steam Explosion als Vorbehandlungstechnologie soll ein für die Mikroorganismen möglichst vollständig verwertbares Substrat erzeugt werden. Dazu ist es notwendig die beiden Vorbehandlungsparameter Temperatur und Verweilzeit zu optimieren. Überständiges Heu wird unter verschiedenen Prozessbedingungen vorbehandelt und anschließend in Batchversuchen hinsichtlich Biogas- bzw. Methanproduktion untersucht.

Um die verschiedenen Varianten näher zu charakterisieren werden die Gerüstsubstanzengehalte untersucht. Dabei wird neben der erweiterten Futtermittelanalytik nach Weender, auch die Säurehydrolyse angewandt.

Des Weiteren werden auch Aufnahmen mit Hilfe eines Elektronenmikroskops erstellt. Dadurch besteht die Möglichkeit auch die Wirkung des mechanischen Aufschlusses besser darzustellen.

Durch diese Untersuchungen sollen die Vorbehandlungsvarianten ermittelt werden, die eine höhere Methanproduktion als die unbehandelte Variante aufweisen. Durch weitergehende Analytik soll der Prozess der Steam Explosion und vor allem die Veränderungen der stofflichen Zusammensetzung des eingesetzten Materials beschrieben werden.

5 Material und Methoden

5.1 Einsatzstoff

Der verwendete Einsatzstoff stammt von einer Landwirtschaft in Purgstall an der Erlauf im nördlichen Mostviertel, Niederösterreich, und befindet sich am nördlichen Rand der Alpen (siehe Abbildung 9). Die vorherrschende Wirtschaftsweise in dieser Region ist die Milch- und Mutterkuhhaltung mit einer ausgeprägten Grünlandbewirtschaftung. Äcker werden vor allem zur Herstellung von Kraftfutter für die Viehhaltung verwendet.



Abbildung 9: Standort von Purgstall an der Erlauf

Die nächste Wetterstation befindet sich in Randegg, ca. 8 km von der Landwirtschaft entfernt. Die hier über das gesamte Jahr gemessene Durchschnittstemperatur beträgt 7,9°C und der durchschnittliche Niederschlag liegt bei 1173,3 l/m² (ZAMG, 2011).

Die Wiesen am Hof sind Dauergrünland und weisen eine entsprechende Artenvielfalt auf. Die Bestände können normalerweise dreimal pro Jahr gemäht werden, in guten Jahren ist auch ein vierter Schnitt möglich. Zum Teil werden die Wiesen auch mittels Weidewirtschaft bewirtschaftet. Die Trockenfutterbereitung und die Silierung machen jeweils ca. 50% der Konservierung am Hof aus.

Das Material, das für die Versuche im Rahmen dieser Masterarbeit verwendet wurde, stammt aus dem ersten Schnitt 2010. Dieser konnte, aufgrund einer lang anhaltenden Schlechtwetterperiode, erst Anfang Juni durchgeführt werden. Üblicherweise wird er bereits Anfang bis Mitte Mai durchgeführt. Das Material wurde am Feld getrocknet, zu Heuballen gepresst und anschließend noch mit einer solar betriebenen Anlage nachgetrocknet. Vor der Behandlung mittels Steam Explosion wurde das Heu noch mit einem Gartenhäcksler zerkleinert, anschließend verpackt und vakuumiert.



Abbildung 10: Größenverteilung des für die SE verwendeten Heus

5.2 Steam Explosion Laborsetup

Der Kern der Anlage ist ein 20 L Reaktor mit Ausblastank und einem zentralen Steuerpult. Der Reaktor wird von oben mit Biomasse befüllt und ist mit einer Isolierung versehen um das bedienende Personal vor Verbrennungen zu schützen. Ist das Befüllen des Reaktors abgeschlossen wird der Einfüllschacht durch ein manuell bedienbares Ventil geschlossen. Über das Steuerpult können sowohl der Boiler, als auch die Dampfzuleitung zum Reaktor reguliert werden. Der für die Behandlung benötigte Dampf wird in einem Boiler mit einem Druckmaximum von 33 bar erzeugt. Um den für die Vorbehandlung erwünschten Druck zu gewährleisten, wird der Dampfzulauf über ein Ventil geleitet, das vom Steuerpult aus bedient werden kann. Zusätzlich befindet sich ein manuell steuerbares Ventil direkt vor dem Reaktionstank. Ist die gewünschte Verweilzeit der Biomasse im Reaktor vorüber wird das Auslassventil manuell geöffnet und das Material gelangt über einen Ausblastank in einen Sammelbehälter. Zusätzlich verfügt die Anlage über ein weiteres Ventil, das einen langsamen Druckabbau ermöglicht. Der entweichende Dampf wird über den Ausblastank in ein mit kaltem Wasser betriebenes Kühlsystem geleitet. Überschüssiger Dampf, der nicht kondensiert, wird über einen Kohlenstofffilter geführt und geht anschließend in eine Abluftanlage. Das Kühlwasser geht nach der Kondensation des Dampfes zuerst durch eine Filteranlage und dann über einen Wärmetauscher um die aufgenommene Wärme zu nutzen.



Abbildung 11: Ansicht der für die Vorbehandlungen verwendeten SE Laboranlage der Fa. CAMBI in As

5.2.1 Severity Factor

Temperatur und Verweilzeit haben den höchsten Einfluss auf die Zusammensetzung des Materials nach der Behandlung. Um die Intensität der Behandlung darstellen zu können müssen diese beiden Parameter zusammengeführt werden. Overend und Chornet (1987) haben dazu den „Severity Factor“ entwickelt, der wie in Formel 4 dargestellt, berechnet wird.

$$\text{Severity Factor} = \text{Log} \left[t \cdot \exp \left(\frac{T - 100}{14,75} \right) \right] \quad (4)$$

Zeit t Verweilzeit
 Temperatur T Vorbehandlungstemperatur

Bei der Interpretation der Ergebnisse müssen jedoch unbedingt neben dem Severity Factor auch Zeit und Temperatur der Vorbehandlung angegeben werden. So führt eine Kombination mit sehr hoher Temperatur und kurzer Verweilzeit sowie umgekehrt zu einem ähnlichen Severity Factor.

5.3 Chemische Analysen

5.3.1 Trockenmasse (TM) und Organische Trockenmasse (oTM)

Durch Erhitzen der Probe auf 105°C und deren Trocknung bis zur Gewichtskonstanz kann der Anteil der Trockenmasse bestimmt werden. Sie wird in Prozent der Frischmasse angegeben (DIN 12880, 2001).

Der Anteil an organischer Trockenmasse wird durch die Ermittlung des Glühverlusts bestimmt. Die Probe wird bei 550°C verascht, dabei verbrennen Kohlenwasserstoffe zu CO₂ und H₂O, der mineralische Anteil bleibt zurück. Die organische Trockenmasse kann entweder in Prozent der Frischmasse oder Prozent der Trockenmasse angegeben werden (DIN 12879, 2001).

5.3.2 Bestimmung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin

Um die Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in der unbehandelten, als auch in den behandelten Varianten berechnen zu können, müssen die Neutral-Detergentien-Fasern (NDF), die Säure-Detergentien-Fasern (ADF) und das Rohlignin bestimmt werden. Dazu wurden sämtliche Proben bei 60°C getrocknet, gemahlen und anschließend in das Futtermittellabor der niederösterreichischen Landwirtschaftskammer in Rosenau verschickt. Dort wurden entsprechend der Verbandsmethode der deutschen landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten (Naumann and Bassler, s.a.) bzw. in Anlehnung an die Methode von van Soest et al. (1991) sämtliche Untersuchungen durchgeführt um diese Werte zu ermitteln.

Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser (NDF)

NDF umfasst alle Substanzen, die in der neutralen Detergentienlösung nicht gelöst werden und ist somit ein Maß für den Gehalt an sämtlichen Zellwandgerüstsubstanzen und umfasst daher Cellulose, Hemicellulose, Lignin sowie Lignin-N Verbindungen. Auch erdige Verunreinigungen sowie Chitin und Keratin werden mitbestimmt. Die Probe wird eine Stunde lang in der Lösung gekocht, der unlösliche Rückstand wird durch Filtration abgetrennt, gewaschen, bei 105°C mindestens 8 Stunden getrocknet und anschließend gewogen. Die Menge des Rückstands entspricht der NDF.

Bestimmung der Säure-Detergentien-Faser (ADF)

Die Bestimmung der ADF erfolgt gleich wie die der NDF, nur wird anstatt der neutralen eine saure Detergentienlösung verwendet.

Bestimmung des Säure-Detergentien-Lignins (Rohlignin)

Die Bestimmung des Rohlignins erfolgt im Anschluss an die der ADF. Dabei wird der verbliebene Rückstand 3 Stunden mit 73%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Danach erfolgt wiederum eine Abtrennung mittels Filtration, der Rückstand wird mit heißem Wasser gewaschen, bei 105°C mindestens 3 Stunden getrocknet und gewogen. Anschließend wird die organische Substanz bei 550°C und einer Verweilzeit von mindestens 2 Stunden in einem Muffelofen verascht und anschließend wieder gewogen. Der Anteil des Glühverlustes entspricht dann dem Gehalt an Rohlignin.

Cellulose und Hemicellulose können anschließend wie in Formel 3 dargestellt berechnet werden.

$$\text{Hemicellulose} = \text{NDF} - \text{ADF}$$

$$\text{Cellulose} = \text{ADF} - \text{Rohlignin}$$

(5)

Bestimmung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin durch Säurehydrolyse

Die Bestimmung des sogenannten „Klason“ Lignins und des Cellulose- und Hemicellulosegehalts mittels der Säurehydrolyse wurde anhand der NREL Methode TP-510-42618 (2011) durchgeführt. Dabei wird die Probe zunächst mit 72%iger Schwefelsäure bei 30°C für eine Stunde autoklaviert. Anschließend wird die Konzentration der Säure durch Zugabe von destilliertem Wasser auf 4% verdünnt und das Proben/Säure Gemisch wird bei 121°C wieder eine Stunde autoklaviert. Nach der Hydrolyse wird das Gemisch durch einen Keramikfilter filtriert. Der Filterkuchen wird gewaschen und anschließend bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach wird er im Muffelofen bei 550°C verascht. Die Differenz aus Trockenmasse und Asche stellt das Klason Lignin dar. Durch mitführen einer Lösung mit bekanntem Gehalt der verschiedenen Monosaccharide können auftretende Verluste korrigiert werden. Das Filtrat wird in einer HPLC (Dionex UltiMate 3000 HPLC) untersucht um die genaue Zusammensetzung der Zuckergehalte zu bestimmen. Dazu wurde eine 7.8x100 mm Rezex RFQ-Fast Fruit H+ Trennsäule von Phenomonex verwendet.

Der Gehalt an Glucan entspricht der Cellulose. Der Gehalt an Xylan, Arabinan und Galactan entspricht der Hemicellulose. Ebenfalls in der HPLC wurden die Gehalte an Furfural und HMF anhand einer UV Detektion gemessen.

5.3.3 Elementaranalyse

Die Analyse der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Wien in Doppelbestimmung durchgeführt. Zur Durchführung der Analyse wurde der Element Analyzer „Perkin Elmer EA 1108 CHNS, Carlo Erba“ verwendet. Der Gehalt an Sauerstoff wurde über die Stoffmenge bestimmt (Theiner, s.a.).

5.4 Ermittlung der Biogaspotentiale nach VDI 4630 sowie der VDLUFA Verbandsmethode

Zur Ermittlung der Gasausbeuten nach den jeweiligen Vorbehandlungen wurden Gärversuche in Batch-Fermenter-Systemen nach VDI 4630 durchgeführt.

Im vorliegenden Versuch wurde ein adaptiertes Impfmateriel verwendet. Es kam die flüssige Phase des Fermenterüberlaufs einer Biogasanlage zum Einsatz, in der Wirtschaftsdünger und NaWaRo's vergärt werden (Bauer et al., 2009).

Eine Eudiometer-Messapparatur umfasste sechs Messzellen. Jede Messzelle bestand aus einem Reaktionsgefäß (Fermenter, 250 ml Fassungsvermögen) und einem daran anschließendem Gassammelrohr. Das Gassammelrohr, welches mit Sperrflüssigkeit (DIN 38414, 1984) gefüllt war, war am unteren Ende mit einem Ausgleichsgefäß verbunden. Das in den Fermentern gebildete Biogas verdrängte die Sperrflüssigkeit aus dem Gassammelrohr in das Ausgleichsgefäß. Die gebildete Biogasmenge wurde an der Säulenskalierung des Gassammelrohres abgelesen. Die Fermenter wurden in einem Wasserbad auf konstant 37,5°C temperiert (Gärtemperatur).

Im Fermenter befand sich das zu untersuchende Probenmaterial und Impfmateriel. Jede Untersuchungsvariante wurde in 3 Wiederholungen in den Eudiometer-Fermentern vergoren. Die untersuchten Substrate wurden in einem Verhältnis 1:3 (Bezug TM) zum Inokulum eingewogen.

Um sicherzustellen, dass das verwendete Impfmateriel eine hohe mikrobielle Aktivität aufweist, wurde pro Versuch eine Variante Zellulose in dreifacher Wiederholung mitgeführt. Der erwartete Biogasertrag liegt bei Zellulose zwischen 740 bis 750 l_N kg⁻¹ oTM. Mithilfe des Standards ist zudem eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Versuchsdurchgänge gegeben.

Der Versuch gilt als abgeschlossen, wenn die tägliche Biogasrate unter 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten Biogasgesamtvolumens liegt.

Im Verlauf der andauernden Vergärung wurden die gebildete Biogasmenge und die Zusammensetzung des Biogases mehrmals bestimmt. Die Methankonzentration (CH_4) und die Konzentration von Kohlendioxid (CO_2) des Biogases wurden mit dem portablen Gasanalysator „Dräger X-am 7000“ (Genauigkeit der Messung: $\pm 1\text{-}3\%$ vom Messwert) bestimmt. Vor jeder Messung wurde der Gasanalysator mit Prüfgas (50 % CH_4 und 50 % CO_2) kalibriert.

Aus den genannten Messgrößen konnte der Verlauf der Vergärung und die Stabilität des Gärprozesses beurteilt sowie der spezifische Biogas- und Methanertrag der Untersuchungsvarianten berechnet werden.

5.4.1 Auswertung der Ergebnisse der Versuche in Batch-Fermenter-Systemen und der Durchflussversuche

Als erster Schritt wurde für jede Eudiometerzelle eine Berechnung des Normvolumens des in den einzelnen Zeitabschnitten entstandenen Biogases durchgeführt. Durch die Berechnung wurde der Wasserdampfgehalt des Gases herausgerechnet und das Volumen auf Normbedingungen umgerechnet.

$$V_0^{\text{tr}} = V \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad (6)$$

V_0^{tr}	Volumen des trockenen Gases im Normalzustand in ml_N
V	abgelesenes Volumen des Gases in ml
p	Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung in hPa
p_w	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes in hPa
T_0	Normtemperatur = 273 K
p_0	Normdruck = 1013 mbar
T	Temperatur des Biogases bzw. des umgebenden Raumes in K

Die Gaszusammensetzung des trockenen Biogases wurde für die einzelnen Zeitabschnitte mithilfe der Formel 7 berechnet. Die Konzentrationen von Methan und Biogas wurden zeitgleich analysiert.

$$C_{\text{Korr.}}^{\text{tr}} = C_{\text{CH}_4} \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2}} \quad (7)$$

$C_{\text{Korr.}}^{\text{tr}}$	korrigierte Konzentration der Biogaskomponente im trockenen Gas in Vol.-%
C_{CH_4}	gemessene Methankonzentration im Gas in Vol.-%
C_{CO_2}	gemessene Kohlendioxidkonzentration im Gas in Vol.-%

Um die Gasproduktion der untersuchten Probe zu erhalten, musste die Gasproduktion des Impfmateri als vom gemessenen Gasnormvolumen abgezogen werden.

$$V_{\text{IS(korr.)}} = \frac{\sum V_{\text{IS}} \cdot m_{\text{IS}}}{m_{\text{M}}} \quad (8)$$

$V_{\text{IS(korr.)}}$	Gasnormvolumen, das aus dem Impfschlamm entwickelt wurde in ml _N
$\sum V_{\text{IS}}$	Summe der Gasvolumina des Versuches mit Impfmateri für die betrachtete Versuchsdauer in ml _N
m_{IS}	Masse des für die Mischung benutzten Impfmateri in g
m_{M}	Masse des für im Kontrollversuch benutzten Impfmateri in g

Die in einem bestimmten Zeitabschnitt erfolgte Biogasproduktion in Normliter (l_N) wurde auf die organische Trockenmasse (kg oTM) der Probe bezogen und in l_N kg⁻¹ oTM angegeben.

$$V_s = \frac{\sum V_{\text{korr}} \cdot 10^4}{m \cdot \text{TS} \cdot \text{oTM}} \quad (9)$$

V_s	spezifische, auf oTM bezogene Biogasproduktion während der Versuchszeit in l _N /kg _{oTM}
$\sum V_{\text{korr}}$	korrigiertes Gasnormvolumen in ml _N
m	Masse des eingewogenen Substrats in g
TS	Trockenmassefaktor des Substrats in %
oTM	organischer Trockenmassegehalt des Substrats in %

Durch Abzug der Methanproduktion aus dem Impfmateri erhält man die tatsächliche Methanproduktion der untersuchten Probe bezogen auf die eingewogene Probenmenge.

Durch die Addition der für die einzelnen Zeitabschnitte berechnete spezifische Biogas- bzw. Methanproduktion der Proben wurde die Biogas- bzw. Methangesamtproduktion der Probe berechnet.

5.4.2 Auswertung der Ergebnisse der Elementaranalyse nach Boyle (1977)

Die Ergebnisse der Elementaranalyse können zu der Berechnung des theoretischen Biogas- und Methanertrages sowie der Konzentrationen der Spurengase Ammoniak und Schwefelwasserstoff herangezogen werden.

Der berechnete Methanertrag nach Boyle wird zur Bilanzierung des in der anaeroben Vergärung in Methan umgesetzten Kohlenstoffes verwendet. Dabei wird der in den Versuchen in Batch-Fermenter-System gemessene Methanertrag in Relation zu berechneten Methanertrag gesetzt.

5.4.3 Bestimmung des Anteils des umgesetzten Methanpotentials der Biomasse

Der berechnete Methanertrag nach Buswell und Müller (1953) bzw. Boyle (1977) wird zur Bilanzierung des in der anaeroben Vergärung in Methan umgesetzten Kohlenstoffes verwendet. Dabei wird der in den Versuchen in Batch-Fermenter-System gemessene Methanertrag in Relation zu berechneten Methanertrag gesetzt.

$$\text{CH}_4 \text{ umgesetzt [\%]} = \frac{\text{CH}_4 \text{ gemessen}}{\text{CH}_4 \text{ Buswell}} \quad (10)$$

CH ₄ umgesetzt in %	Anteils des umgesetzten Methanpotentials
CH ₄ gemessen	in Versuchen in Batch-Fermenter-System gemessenes Methan in l _N /kg _{oTM}
CH ₄ Buswell	nach Buswell (1977) berechnetes Methanpotential in l _N /kg _{oTM}

5.5 Berechnung des Masseverlusts

Bei der Vorbehandlung von Biomasse durch die SE kommt es zu Verlusten an organischer Trockenmasse, die sich im Prozesswasser löst und abgeführt wird. Die Menge an Asche im Material verändert sich nicht, wodurch man auf den Verlust an organischer Trockenmasse errechnen kann.

$$\text{Masseverlust [kg / kg TM]} = 1 - 1 / \left(\frac{\text{oTM}_{SE}}{\text{XA}_{\text{unbehandelt}}} \cdot \text{XA}_{SE} \right) \quad (11)$$

Masseverlust	Verlust an organischer Trockenmasse
oTM _{SE}	Anteil organischer Trockenmasse der SE Variante
XA _{unbehandelt}	Aschegehalt der unbehandelten Variante
XA _{SE}	Aschegehalt der SE Variante

Kennt man die möglichen Methanpotentiale des gelösten Anteils, kann eine Korrektur der gemessenen Methanproduktion aus dem Batchversuch vorgenommen werden.

$$\text{Methan [l}_N \text{ kg oTM}^{-1}] = \frac{[(1 - \text{Masseverlust}) \cdot \text{Methan}_{\text{Batch}} + \text{Masseverlust} \cdot \text{Methan}_{\text{Masseverlust}}]}{\quad} \quad (12)$$

Masseverlust	Verlust an organischer Trockenmasse
Methan _{Batch}	im Batchversuch ermittelte Methanproduktion
Methan _{Masseverlust}	Methanpotential des Masseverlusts

5.6 Bildgebung mit dem Elektronenrastermikroskop

Zur Darstellung der Aufschlusswirkung der SE auf das Material wurden am Institut für Materialwissenschaften und Prozesstechnik der Universität für Bodenkultur Wien Aufnahmen mit einem Elektronenrastermikroskop angefertigt. Zuerst wurden die Proben mit dem „Scancoat six“ präpariert. Dabei wird durch Anlegen einer hohen Spannung, bei der Probe und Goldquelle als Kathode bzw. Anode fungieren, ein Plasma erzeugt, wodurch die Proben mit einer sehr dünnen Goldschicht überzogen werden.

Zur Aufnahme der Bilder wurden das Elektronenrastermikroskop „FEI Quanta 250 FEG“ mit „Edax Apollo X SDD“ und EDS Röntgenstrahldetektoren verwendet. Geschmolzenes Zirkonium dient als Lichtquelle, der Lichtstrahl wird durch Ringmagnete gebündelt und trifft auf die präparierte Probe. Dabei werden aus der Probe Elektronen herausgeschlagen. Durch die Detektion dieser Elektronen kann die Oberfläche der Probe dargestellt werden.

5.7 Statistik

In den Ergebnistabellen und grafischen Darstellungen sind die aus den Wiederholungen berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen angegeben. Die statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit Hilfe des Statistikprogramms SPSS Version 18. Für den Mittelwertvergleich wurde eine einfaktorielle ANOVA mit Post-Hoc-Test (Tukey, $P < 0,05$) durchgeführt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Wahl der Vorbehandlungsparameter und Berechnung des Severity Factors

Die für die SE gewählten Vorbehandlungstemperaturen reichten von 160°C bis 220°C, die gewählten Verweilzeiten bewegten sich zwischen 5 und 20 Minuten. Unter 160°C sind Reaktionen der Strukturkohlehydrate nur beschränkt zu erwarten, bei Temperaturen von über 220°C könnten dagegen bereits pyrolytische Prozesse stattfinden.

Die gewählten Vorbehandlungsbedingungen und die resultierenden Severity Factors sind in Tabelle 4 abgebildet.

Tabelle 4: Die aus der Kombination von Vorbehandlungstemperatur und Verweilzeit berechnete Severity Factors

Severity Factor	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Severity Factor	Temperatur [°C]	Zeit [min]
2,47	160	5	3,64	200	5
2,77	160	10	3,94	200	10
2,94	160	15	4,12	200	15
2,91	175	5	3,79	205	5
3,21	175	10	4,09	205	10
3,38	175	15	4,27	205	15
3,05	180	5	4,24	210	10
3,36	180	10	4,41	210	15
3,53	180	15	4,54	210	20
3,65	190	10	4,23	220	5
3,83	190	15	4,53	220	10
3,95	190	20	4,71	220	15

Die Kombination aus niedriger Temperatur und langer Verweilzeit bzw. aus hoher Temperatur und kurzer Verweilzeit haben zwar ähnliche Severity Factors, die eingesetzte Biomasse reagiert jedoch auf sehr verschiedene Art und Weise auf die jeweils angewandte Vorbehandlung. Will man Kombinationen miteinander vergleichen, bei denen die Vorbehandlungstemperatur etwas weiter auseinanderliegen und deren Verweilzeiten sich in ähnlichem Rahmen bewegen, so kann ein Vergleich anhand des Severity Factors durchgeführt werden.

Da in diesem Fall die gewählten Vorbehandlungstemperaturen sehr eng beieinander liegen wurden sämtliche Ergebnisse entsprechend der Temperatur geordnet. Um einen Vergleich mit Erkenntnissen aus der Literatur zu ermöglichen wurde auch der Severity Factor für die jeweiligen Kombinationen berechnet.

6.1 Masseverlust

Bei der SE können, je nach Anlagensetup, Masse- und somit Methanverluste auftreten. Durch Spaltung von Cellulose und Hemicellulose entstehen Zuckermonomere, organische Säuren und andere wasserlösliche Substanzen. Diese Bestandteile lösen sich im Prozesswasser und werden beim Druckabbau im Dampf abgeführt. Bei der für die Versuche verwendeten Laboranlage wird dieser Dampf anschließend in einem großen Wasserbehälter abgekühlt. Da die so abgeführte Biomasse im Kühlwasser nur in sehr verdünnter Form vorliegt und auch das vollständige Entleeren des Behälters nicht möglich war, konnte der Masseverlust nicht direkt quantitativ bestimmt werden. Der Masseverlust kann jedoch quantitativ über den Ascheanteil der verbliebenen Biomasse zurück gerechnet werden. Dieser wird durch die SE nicht beeinflusst. Geht organische Masse aus der Probe verloren, so nimmt der relative Anteil der Asche zu. Der Masseverlust wurde entsprechend Formel 11 errechnet. Es ist eine deutliche Zunahme des Verlusts mit zunehmender Intensität der Vorbehandlung festzustellen, jedoch kann dieser nicht eindeutig mit Temperatur oder Verweilzeit in Verbindung gebracht werden.

Bereits bei einer Vorbehandlungstemperatur von 160°C und einer Verweilzeit von 15 Minuten beträgt der Masseverlust bereits 14%. Der größte Verlust an organischer Trockenmasse liegt mit 33% bei der Vorbehandlungskombination 220°C und 15 Minuten.

Entsprechend der Masseverluste durch die thermische Aufspaltung und Auswaschung während der SE nimmt auch der Gehalt an organischer Trockenmasse im verbliebenen Material ab. Wie in Abbildung 12 ersichtlich nimmt der Gehalt an organischer Trockenmasse von 94% auf ca. 91% ab.

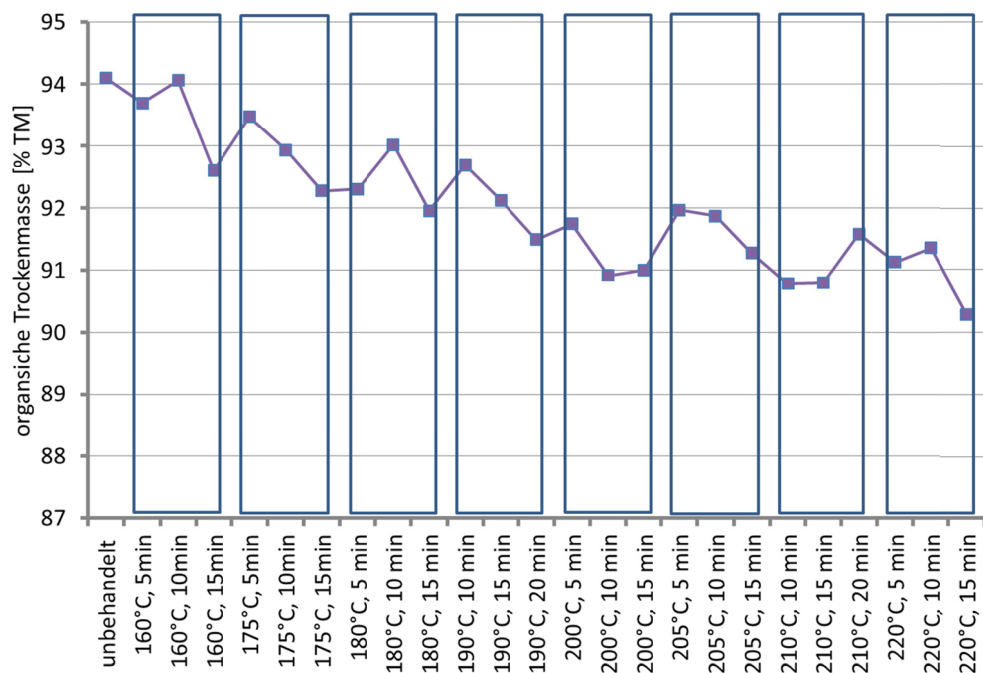


Abbildung 12: Gehalte an organischer Trockenmasse für sämtliche untersuchten Vorbehandlungskombinationen

Die im Prozesswasser gelöste Biomasse setzt sich vor allem aus Essigsäure, Ameisensäure, Lävulinsäure, Furfural und Hydroxymethylfurfural zusammen (Parawira and Tekere, 2011; Rivard und Grohmann, 1991). Diese Komponenten können alle von Mikroorganismen in Biogas und damit Methan umgewandelt werden. Durch die Kenntnis der Elementarzusammensetzung dieser Stoffgruppen können die theoretischen spezifischen Methanerträge anhand der Berechnung nach Buswell und Boyle bestimmt werden (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: entsprechend der Formel von Boyle berechnete theoretische Methanpotentiale von Essigsäure, Furfural und HMF

Komponente	Methan_{Buswell} [l_N kg oTM⁻¹]
Essigsäure	373
Lävulinsäure	531
Ameisensäure	122
Furfural	583
HMF	533

Unter der Annahme, dass sich der Verlust zu jeweils gleichen Teilen aus diesen Komponenten zusammensetzt, kann ein durchschnittlicher spezifischer Methanertrag von 428 l_N kg oTM⁻¹ zur Berechnung des Methanverlusts herangezogen werden.

6.2 Elementargehalte und theoretisches Biogasbildungspotential nach Buswell und Boyle

Um das theoretisch mögliche Biogas- bzw. Methanbildungspotential berechnen zu können, muss die Biomasse zuvor auf die Elementargehalte von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff untersucht werden. Als Referenz dient das theoretisch maximale Potential der unbehandelten Biomasse. Die ermittelten Elementargehalte sind in Tabelle 6 abgebildet.

Tabelle 6: Ergebnisse der Elementaranalyse der unbehandelten Biomasse

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff
[% TM]	[% TM]	[% TM]	[% TM]	[% TM]
46,15	6,45	1,55	0,09	45,76

Anhand dieser Analyseergebnisse können in weiterer Folge die theoretisch maximal möglichen Gaserträge nach der von Boyle adaptierten Methode von Buswell und Müller berechnet werden. Der maximal mögliche Methanertrag beträgt demnach 440 l_N kg oTM⁻¹. Zudem werden maximal 421 l_N kg oTM⁻¹ Kohlendioxid, 25 l_N kg oTM⁻¹ Ammoniak und 1 l_N kg oTM⁻¹ Schwefelwasserstoff produziert. Setzt man den theoretischen Methanertrag mit dem im Batchversuch tatsächlich ermittelten Ergebnis zueinander in ein Verhältnis, kann der Methanwirkungsgrad berechnet werden. Dieser beschreibt die tatsächliche Umsetzung des Methanpotentials.

6.3 Veränderung der Gerüstsubstanzegehalte

Die SE bedingt thermische Prozesse bei den Strukturkohlehydraten Hemicellulose und Cellulose. Auch das Lignin in der Biomasse wird durch diese Prozesse beeinflusst. Diese Beeinflussung ist stark von der Struktur des Lignins abhängig. Um die Auswirkungen dieser Prozesse darzustellen wurde für sämtliche Proben die erweiterte Weender Analyse nach van Soest durchgeführt. Diese Methode hat sich in den letzten Jahrzehnten in der Futtermittelanalytik bewährt. Bedingt durch die Behandlung der Biomasse mit einer neutralen bzw. danach einer sauren Detergentienlösung kann es jedoch dazu kommen, dass die Gerüstsubstanzegehalte durch die Analytik selbst beeinflusst werden. Daher wurde als Vergleich außerdem die Säurehydrolyse zur Bestimmung der Gerüstsubstanzen verwendet. Das Material wird dabei nur in verdünnter Schwefelsäure gekocht, wodurch es zu weniger Auswirkungen auf die Biomasse kommt.

Außerdem können trotzdem auftretende Veränderungen durch das Mitführen einer Probe mit definiertem Monosaccharidgehalt bestimmt werden. Die Säurehydrolyse wurde für die in Tabelle 7 dargestellten Varianten durchgeführt.

Tabelle 7: Vorbehandlungskombinationen bei denen die Gerüstsubstanzen zusätzlich mittels Säurehydrolyse ermittelt wurden

		Temperatur [°C]				
		160	175	190	205	220
Zeit [min]	5	x	x		x	x
	10	x	x	x	x	x
	15	x	x	x	x	x

6.3.1 Lignin

Chemische Reaktionen des Lignins bei einer thermischen Behandlung sind sehr stark von den Ligninbestandteilen und deren Vernetzung abhängig. Ist die Biomasse verholzt, so ist der Ligninanteil aufgrund der starken Inkrustierung und stabiler chemischer Bindungen der Ligninbausteine untereinander weniger reaktiv als in nicht verholzter Biomasse (Kristensen et al., 2008). In Abbildung 13 ist der durch die erweiterte Weender Analyse ermittelte Ligningehalt der untersuchten Proben dargestellt.

Sowohl mit zunehmender Temperatur als auch mit Zunahme der Verweilzeit nimmt der Ligninanteil stark zu. Ein Teil dieses Anstiegs kann durch den Masseverlust erklärt werden. Während die Hemicellulose und auch teilweise Cellulose in lösliche Bestandteile gespalten wird, bleibt Lignin in unlöslicher Form zurück und akkumuliert sich in der verbliebenen Biomasse. Ein zweiter Grund für diese Entwicklung können auch Kondensationsreaktionen sein. Dabei gehen Reaktionsprodukte aus den Strukturkohlehydraten Bindungen mit dem Lignin ein. Teilweise kommt es auch zur Bildung von Substanzen, die zwar kein Lignin sind, jedoch bei der Analytik miterfasst werden. (Martin-Sampedro et al., 2011; Forsskl et al., 1976; Popoff und Theander, 1970).

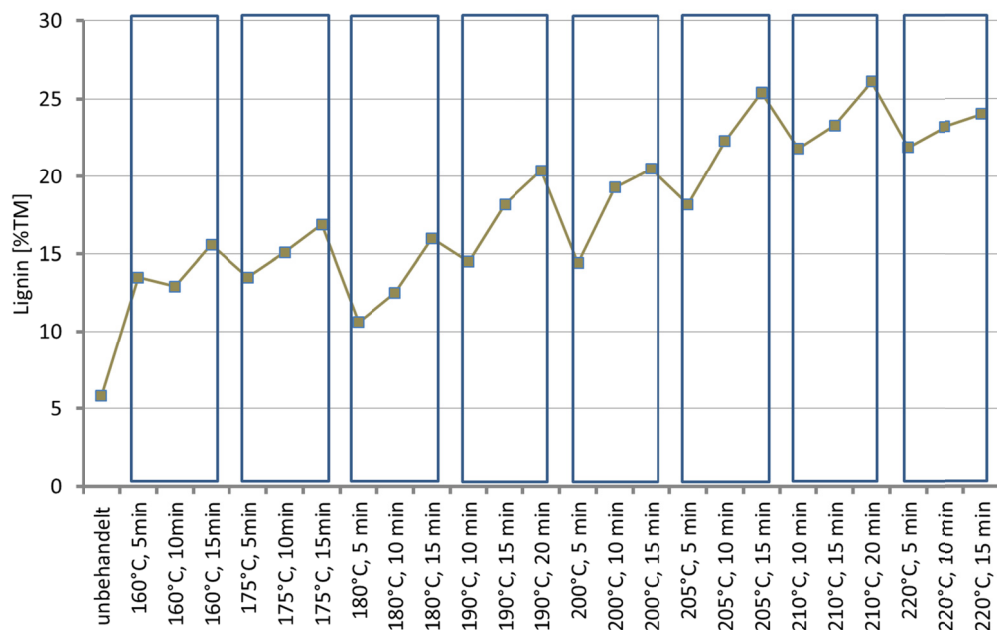


Abbildung 13: anhand der erweiterten Weender Analyse nach van Soest ermittelte Ligningehalte der unbehandelten sowie sämtlicher behandelten Varianten

Die in Abbildung 14 dargestellten Ergebnisse der Säurehydrolyse geben denselben Trend wieder. Vergleicht man allerdings die Ergebnisse mit denen der erweiterten Weender Analyse, so stellt man fest, dass die Ligningehalte der Säurehydrolyse dem zweifachen der erweiterten Weender entsprechen.

Dies kann auf die relativ intensive Behandlung der Biomasse bei der erweiterten Weender Analyse nach van Soest zurückgeführt werden. Durch die Zugabe der neutralen und anschließend der sauren Detergentienlösung können Teile des Lignins in Lösung gebracht werden. Als Lignin erhoben wird jedoch nur der unlösliche Rest ohne Ascheanteil. Bei der Säurehydrolyse hingegen dient die 72%ige Schwefelsäure nur zum Quellen der Struktur. Das Kochen erfolgt erst nach einer Verdünnung auf 4%. Dadurch wird die Biomasse schonender behandelt und es kommt zu keiner Auswaschung von Ligninstrukturen. Der Ligningehalt wird anschließend, ebenso wie bei der erweiterten Weender Analyse, als nicht löslicher Anteil ohne Asche erhoben.

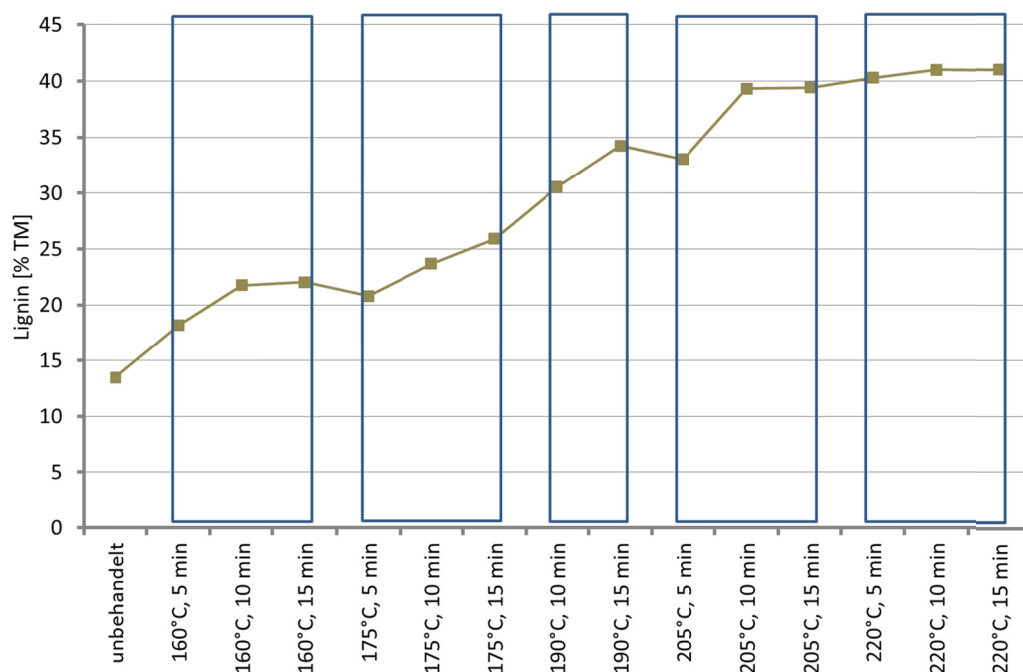


Abbildung 14: anhand der Säurehydrolyse ermittelte Ligningehalte der unbehandelten sowie einiger behandelter Varianten

6.3.2 Hemicellulose

Hemicellulose wird durch die SE schon bei relativ niedrigen Temperaturen thermisch abgebaut. Abbauprodukte dabei sind die Monosaccharide Xylan, Arabinan und Galactan.

In weiterer Folge bilden sich aus Monosacchariden Furaldehyde, organische Säuren und vielfältige Produkte aus der Maillard Reaktion, bei der die Zuckermonomere mit Aminosäuren reagieren (Parawira und Tekere, 2011; Panagiotopoulos et al., 2011). Wie in Abbildung 15 ersichtlich ist bereits bei einer Vorbehandlungstemperatur von 180°C und einer Verweilzeit von 15 Minuten Hemicellulose nur mehr in sehr geringen Mengen vorhanden. Die leicht höheren Hemicellulosegehalte bei den Varianten 210°C und 15 Minuten und 220°C und 10 Minuten sind auf eventuelle Unregelmäßigkeiten bei der Vorbehandlung und Ungenauigkeiten bei der Analyse des Hemicellulosegehalts in der erweiterten Weender Analyse zurückzuführen.

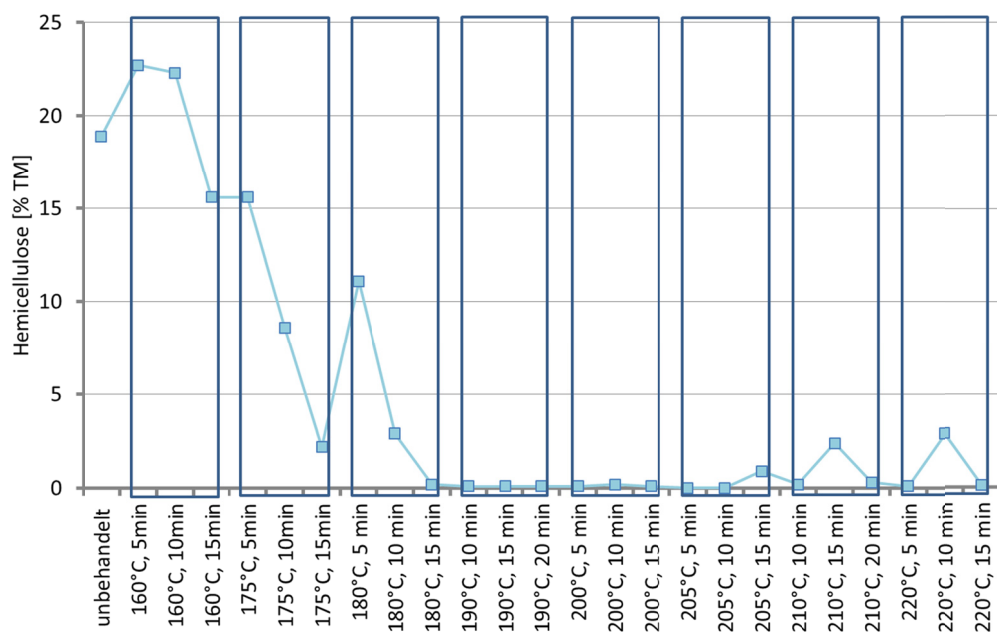


Abbildung 15: anhand der erweiterten Weender Analyse nach van Soest ermittelte Hemicellulosegehalte der unbehandelten sowie sämtlicher behandelter Varianten

Bestimmt man den Hemicellulosegehalt mit der Säurehydrolyse, dargestellt in Abbildung 16, so kann auch bei höheren Temperaturen noch Hemicellulose nachgewiesen werden. Außerdem liegen die Ergebnisse, ebenso wie beim Vergleich der Methoden bezüglich des Ligningehalts, über denen der erweiterten Weender Analyse. Diesen Umstand kann man wiederum auf die Methodik der Analyse zurückführen.

Bei der Säurehydrolyse werden standardisierte Zuckerlösungen mitgeführt um den sogenannten „Wiederfindungsfaktor“ zu ermitteln. Somit können Veränderungen in der Biomasse, die durch die verwendeten Reagenzien zustande kommen, korrigiert werden. Der Trend, nämlich der konstante und nahezu vollständige Abbau der Hemicellulose, ist jedoch bei der erweiterten Weender Analyse nach van Soest und bei der Säurehydrolyse derselbe.

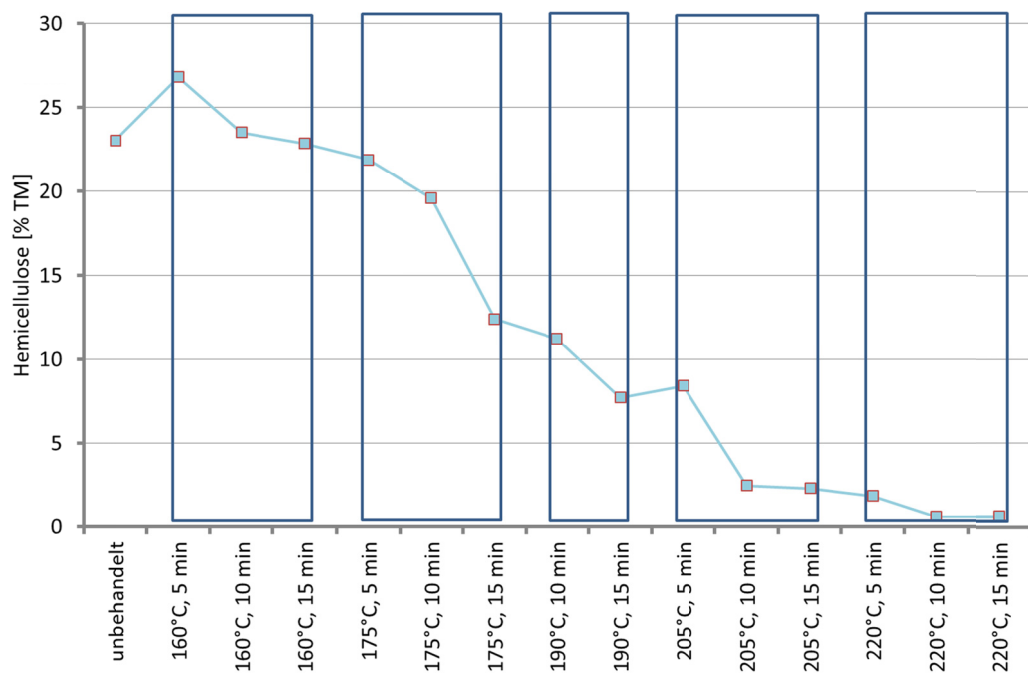


Abbildung 16: anhand der Säurehydrolyse ermittelte Hemicellulosegehalte der unbehandelten sowie einiger behandelten Varianten

6.3.3 Cellulose

Der Gehalt an Cellulose wird, wie in Abbildung 17 dargestellt, durch die Vorbehandlung nahezu nicht beeinflusst. Lediglich ein kleiner Teil wird in Zuckermonomere gespalten. Die glycosidische Verbindungen mit denen die Glucosemoleküle untereinander verbunden sind werden also durch die SE nur unwesentlich beeinflusst. Hier stimmen sowohl der Trend, als auch die absoluten Ergebnisse der erweiterten Weender Analyse mit denen der Säurehydrolyse überein.

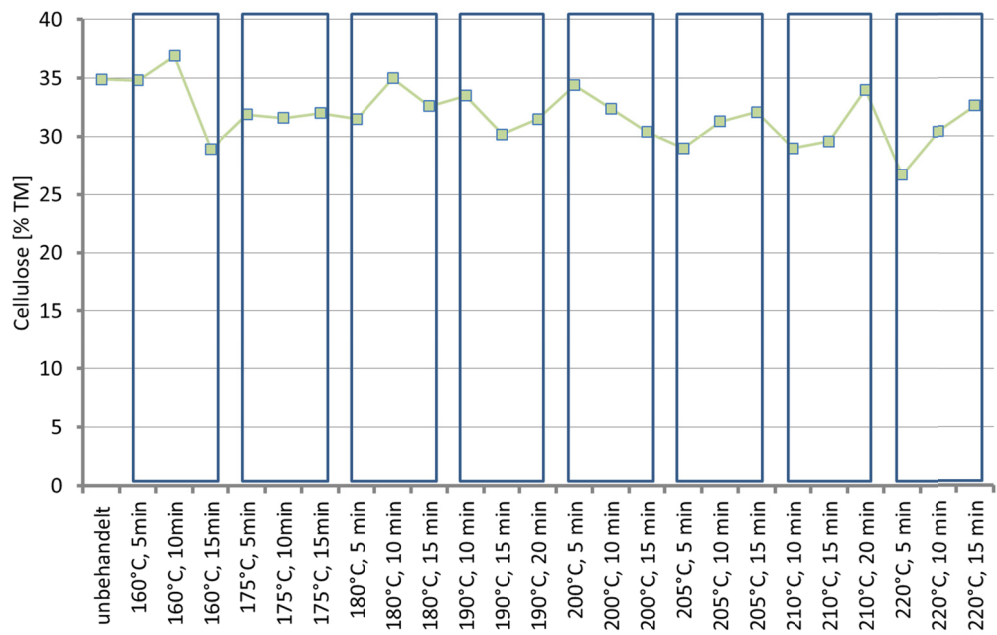


Abbildung 17: anhand der erweiterten Weender Analyse nach van Soest ermittelte Cellulosegehalte der unbehandelten sowie sämtlicher behandelter Varianten

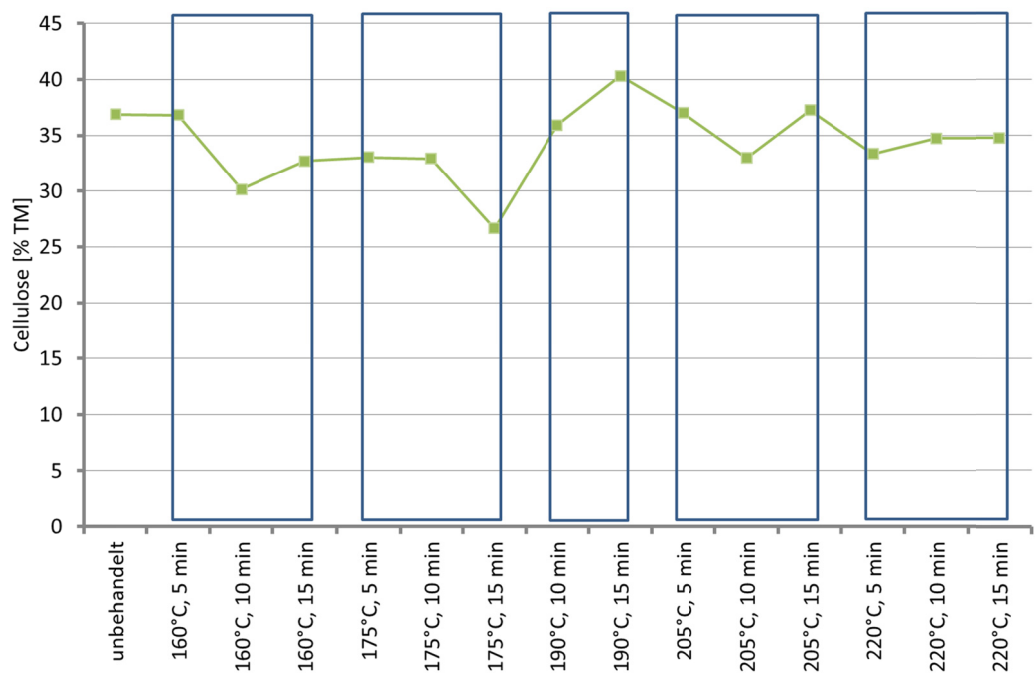
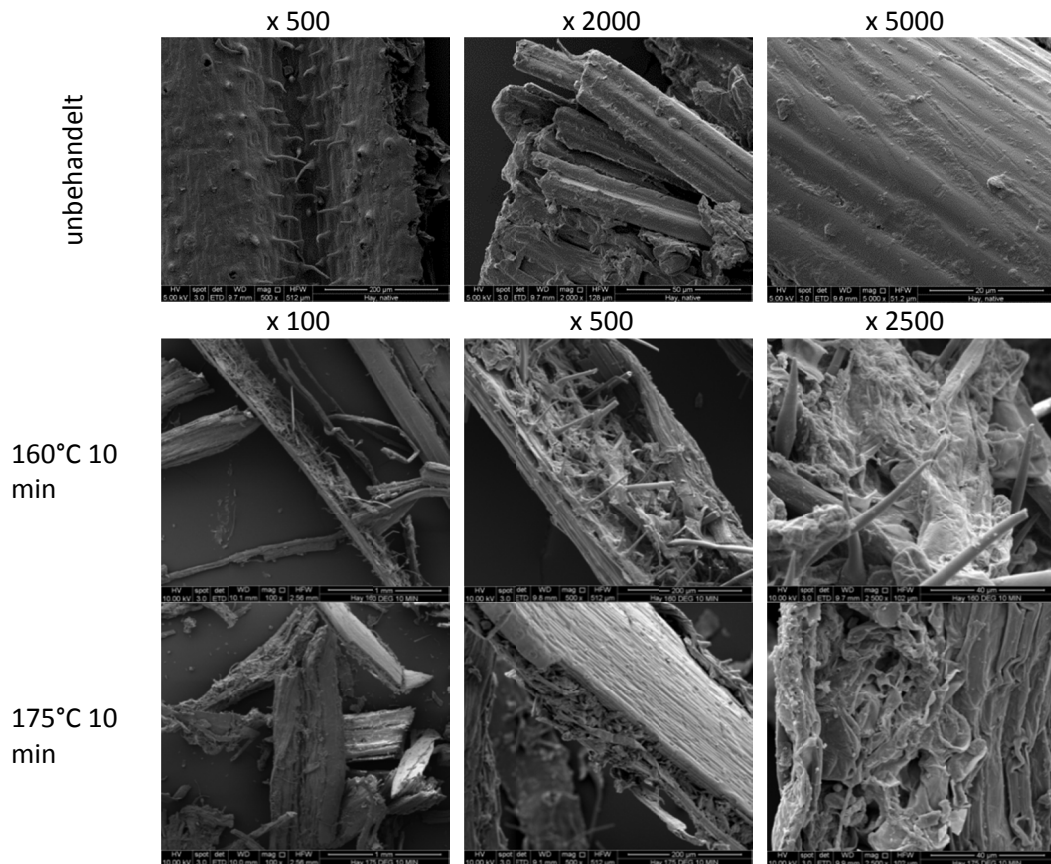


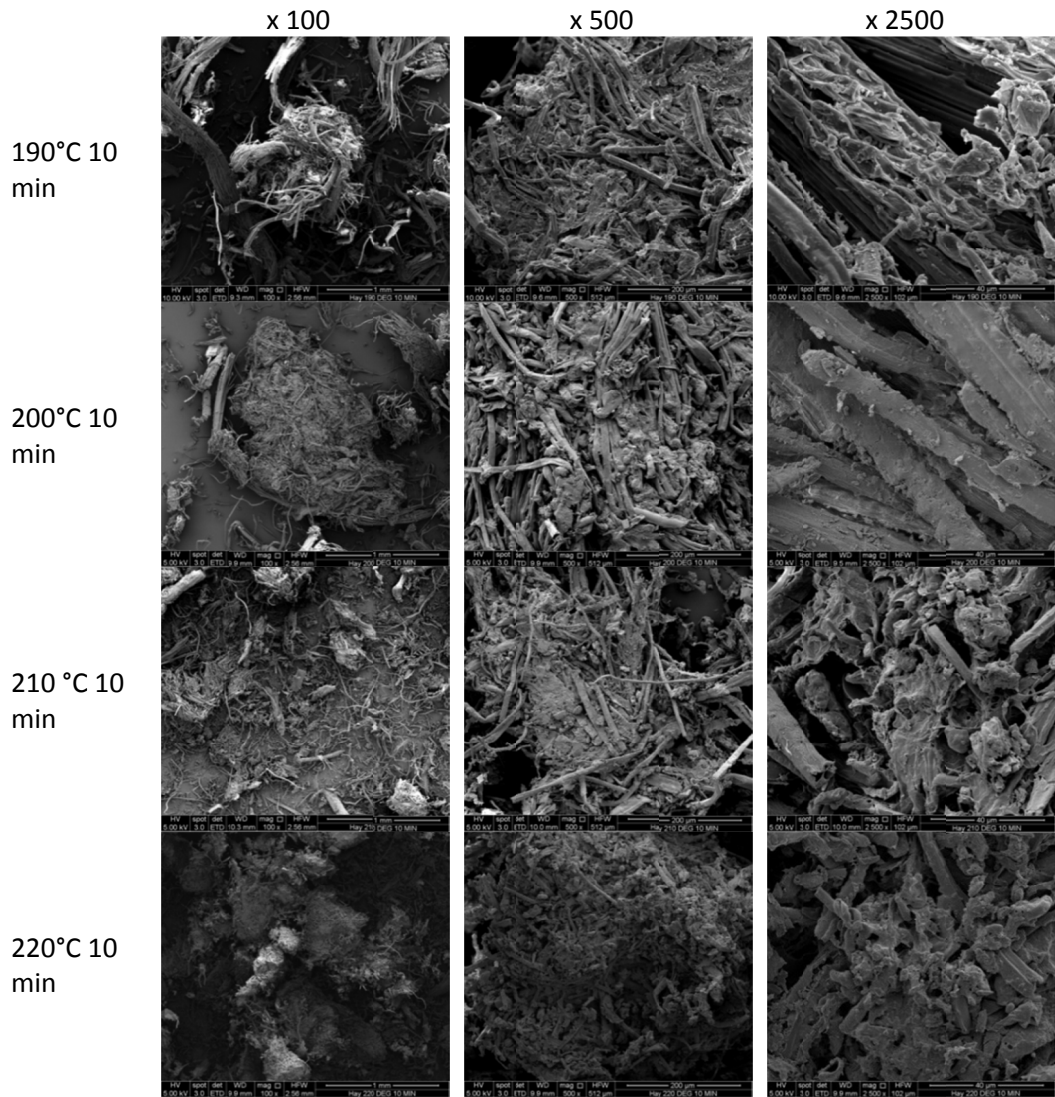
Abbildung 18: anhand der Säurehydrolyse ermittelte Cellulosegehalte der unbehandelten sowie einiger behandelter Varianten

6.4 Bildgebung durch die Elektronenrastermikroskopie

In Tabelle 8 sind die Elektronenrastermikroskopaufnahmen der unbehandelten Probe und die der mit SE vorbehandelten Varianten abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Intensität der Vorbehandlung auch der Grad des mechanischen Aufschlusses zunimmt. Bei der unbehandelten Variante sind viele glatte, homogene Oberflächen zu erkennen. Bei einer Vorbehandlung von 160°C bis 190°C sind zwar ebenso noch Oberflächen zu erkennen, jedoch überwiegen bereits stark zerfaserte Regionen. Ab 200°C ist nahezu das ganze Material stark zerkleinert und man erkennt bereits erste Strukturen, die auf eine thermische Reaktion schließen lassen.

Tabelle 8: zum Zweck der Beurteilung der Aufschlusswirkung erstellte Elektronenrastermikroskopaufnahmen der unbehandelten und den mit einer Verweilzeit von 10 Minuten behandelten Varianten





Die dünnwandigen Zellen des Parenchyms und der Leitbündel werden von den dickwandigeren Zellen der Epidermis getrennt. Durch das Trocknen vor der Aufnahme mit dem Elektronenrastermikroskop kollabieren die dünnwandigen Zellen und legen sich wie ein Tuch über die verbliebenen Strukturen. Die Fasern in der Biomasse werden durch das schlagartige Verdampfen des Wassers während der Vorbehandlung zuerst an den schwächsten Stellen auseinandergerissen.

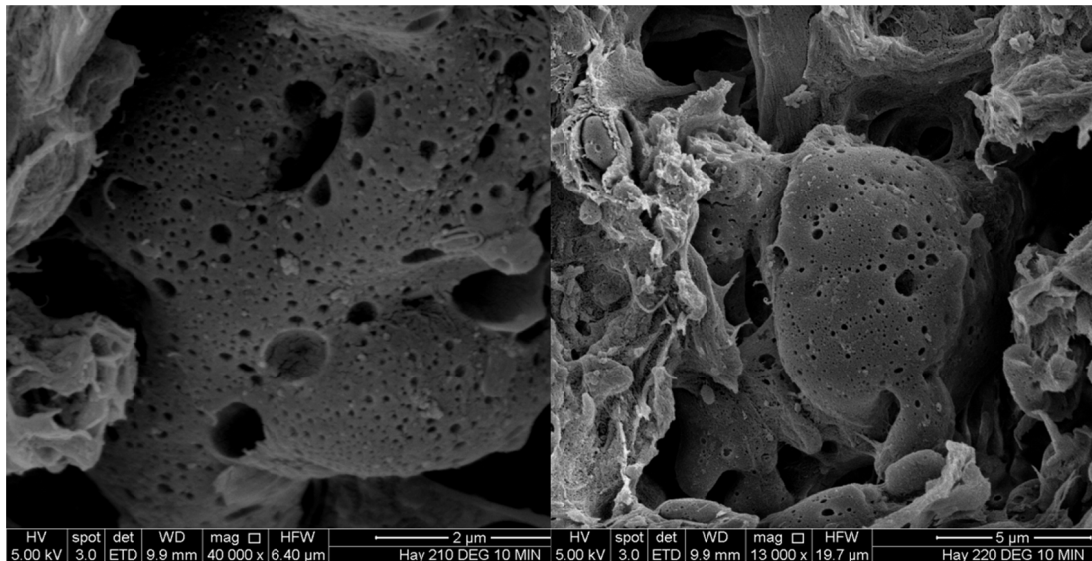


Abbildung 19: Durch thermische Reaktionen bei 210°C und 220°C entstandene Komplexe in der vorbehandelten Biomasse

Wie in Abbildung 19 dargestellt, sind bei den Varianten mit einer Vorbehandlungstemperatur von 210°C und 220°C schlackeähnliche Partikel zu erkennen. Diese Struktur weist auf eine thermische Reaktion der Pflanzenmasse hin. Da Lignin bei den für die Vorbehandlung gewählten Temperaturen bereits Reaktionen aufweist, könnten die Partikel z.B. verflüssigtes und anschließend wieder erstarrtes Lignin darstellen (Kristensen et al., 2008).

6.5 Ergebnisse der Batchversuche

6.5.1 Spezifische Methanerträge

Für die Bestimmung der Methanproduktion wurden Batchversuche entsprechend der Richtlinie VDI 4630 durchgeführt. Als Einsatzstoff wurde die nach der Vorbehandlung mittels SE im Materialtank verbliebene Biomasse verwendet. Die Methanproduktion der untersuchten Varianten sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Ergebnisse der unbehandelten Variante unterscheiden sich sehr stark von denen, die mit SE behandelt wurden. Bei einer Vorbehandlungstemperatur von 160 und 175°C sind höhere Erträge als bei der unbehandelten Variante festzustellen. Liegt die Vorbehandlungstemperatur darüber, so sinkt die produzierte Menge an Methan unter die der unbehandelten Variante ab.

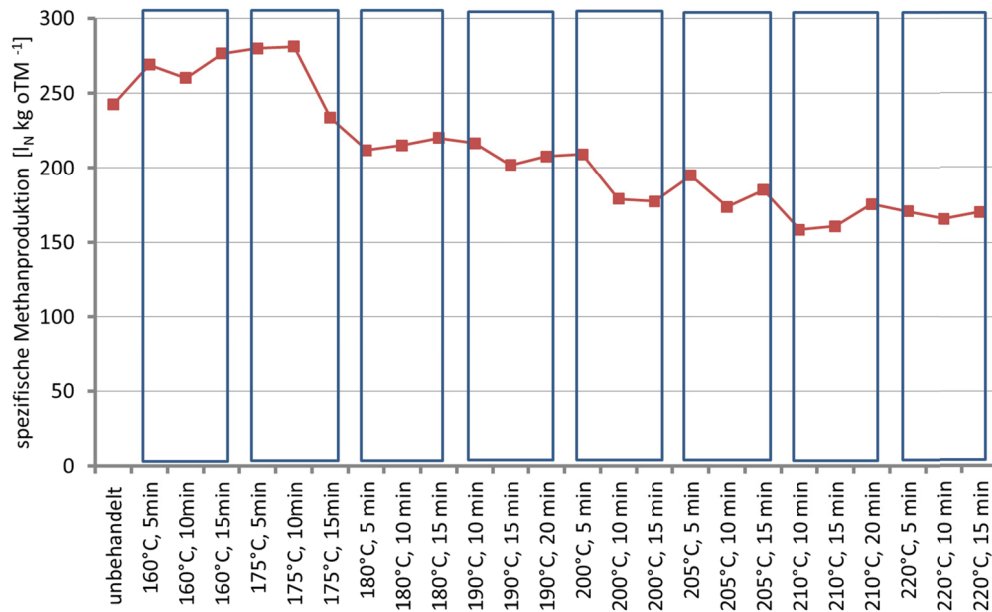


Abbildung 20: Im Batchversuch ermittelte spezifische Methanproduktion der unbehandelten und sämtlicher vorbehandelten Varianten

Die Methanerträge sämtlicher im Batchversuch durchgeführten Wiederholungen wurden anhand einer einfaktoriellen ANOVA auf signifikante Unterschiede der Mittelwerte untersucht. Dabei wurde die Methanproduktion als von der gewählten Vorbehandlungstemperatur abhängige Variabel definiert. Die Ergebnisse der statistischen Analyse sind in Tabelle 8 abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Methanerträge bei einer Vorbehandlungstemperatur von 160 und 175°C zwar nicht signifikant von den Methanerträgen der unbehandelten, sehr wohl jedoch von den Varianten ab einer Vorbehandlungstemperatur von 180°C unterscheiden.

Tabelle 9: statistische Analyse der ermittelten spezifischen Methanproduktion anhand einer einfaktoriellen ANOVA

Methan

Tukey-HSD^{a,b}

Temperatur	N	Untergruppe für Alpha = 0.05.				
		1	2	3	4	5
220	25	168,9204				
210	17	170,8453				
205	9	184,6489				
200	18	188,5767	188,5767			
190	23		209,1830	209,1830		
180	17			216,0035		
unbehandelt	5				242,5340	
175	9				264,8067	264,8067
160	9					268,4956
Signifikanz		,185	,139	,992	,080	1,000

Die Mittelwerte für die in homogenen Untergruppen befindlichen Gruppen werden angezeigt.

a. Verwendet ein harmonisches Mittel für Stichprobengröße = 11,392.

b. Die Gruppengrößen sind nicht identisch. Es wird das harmonische Mittel der Gruppengrößen verwendet. Fehlerniveaus des Typs I sind nicht garantiert.

Durch die Vorbehandlung des Heus mit SE konnte bei niedrigeren Temperaturen und Verweilzeiten eine Steigerung des Methanertrags erzielt werden. Dies ist durch die Aufspaltung der Hemicellulose in leichter abbaubare Reaktionsprodukte und eine vergrößerte Oberfläche der Biomasse zu erklären. Ab einer Temperatur von 180°C kehrt sich der positive Trend ins Negative um, d.h. die Vorbehandlung hat ab diesem Punkt einen negativen Einfluss auf die spezifische Methanproduktion der Biomasse. Dies kann durch mehrere Prozesse verursacht werden:

Masseverlust: Durch den Verlust an organischer Substanz während der Vorbehandlung geht auch ein erhebliches Methanpotential verloren. Aufgrund der steigenden Masseverluste mit zunehmender Vorbehandlungsintensität geht auch mehr Methan verloren. Dieses Potential kann man jedoch noch verwerten, indem man neben der vorbehandelten Biomasse auch das Prozesswasser in den Fermenter der Biogasanlage einspeist.

Steigender Ligninanteil: Sowohl Lignin, als auch Reaktionsprodukte aus den Monosacchariden, die bei der Ligninanalytik miterfasst werden, sind im anaeroben Prozess nicht abbaubar. Der Ligningehalt steigt, ebenso wie der Masseverlust, mit Vorbehandlungstemperatur und Verweilzeit der Vorbehandlung an.

Bildung von Inhibitoren: Des Weiteren kann es während der SE zur Bildung von Inhibitoren kommen. Unter bestimmten Prozessbedingungen werden aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin bzw. deren Bausteinen verschiedene Substanzen gebildet, die das Wachstum von Mikroorganismen negativ beeinflussen können. Die wichtigsten Faktoren für die Entstehung dieser Stoffe sind Temperatur, Verweilzeit, pH-Wert, evtl. verwendete Chemikalien und die Zusammensetzung der Biomasse. Inhibitoren können im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt werden: Furaldehyde, schwache Säuren und die zuvor erwähnten Phenole (Parawira und Tekere, 2011).

Die wichtigsten Furaldehyde die bei einer thermischen Behandlung entstehen sind Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF). Beide werden aus Zuckermonomeren gebildet, Furfural aus Pentosen und HMF aus Hexosen. Außerdem wird Furfural auch bei der Maillard Reaktion gebildet. Hier reagieren Zuckermonomere und Aminosäuren miteinander und bilden eine Vielzahl von Reaktionsprodukten. Die Behandlungstemperatur bestimmt dabei die Menge an gebildeten Furaldehyden. Furfural und HMF werden jedoch auch ihrerseits bei sehr hohen Temperaturen abgebaut und bilden Essig- und Ameisensäure. Furfural und HMF können bei bestimmten Konzentrationen das Wachstum von Mikroorganismen behindern, da sie die Synthetisierung von RNA und Proteinen stören können. Furaldehyde dienen jedoch auch als Energiequelle für die Mikroorganismen im anaeroben Abbauprozess und können somit auch vollständig abgebaut werden. Jedoch kann es zumindest zu einer verzögerten Umsetzung der Biomasse in Biogas kommen (Rivard und Grohmann, 1991; Boopathy et al., 1993). Die Bildung von Furfural ist bei einer Temperatur von 190°C am höchsten, bei 205°C wird am meisten HMF produziert (siehe

).

Tabelle 10: Gehalte an Furfural und Hydroxymethylfurfural in der unbehandelten und einiger behandelten Varianten

Temperatur [°C]	Zeit [min]	Furfural [mg kg TS⁻¹]	HMF [mg kg TS⁻¹]
unbehandelt	unbehandelt	0	0
160	5	0	211
160	10	23	698
160	15	109	1191
175	5	85	1474
175	10	440	2776
175	15	1277	2523
190	10	1495	2411
190	15	2995	2343
205	5	2052	2884
205	10	2600	2348
205	15	2156	1975
220	5	1928	1964
220	10	1348	926
220	15	2073	1240

Schwache Säuren sind z.B. Lävulinsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Diese Stoffe können durch eine Verschiebung des pH-Werts den Prozess der anaeroben Vergärung verzögern, sind ihrerseits jedoch vollständig abbaubar.

Phenole sind aromatische Verbindungen wie z.B. Vanillin, Tannin oder die Cumarsäure. Diese entstehen aus dem Lignin und aus verschiedenen Reaktionen von Monosacchariden. Sie sind nicht abbaubar und können eine toxische Wirkung auf Mikroorganismen haben (Forsskl et al., 1976).

6.5.2 Wirkungsgrade

Die Wirkungsgrade der Biogas- sowie Methanproduktion wurden anhand der theoretisch maximalen Produktion von Biogas- bzw. Methan berechnet, wobei die im Batchversuch ermittelten Erträge in Prozent dieses theoretischen Maximums angegeben werden. In Abbildung 21 sind diese Wirkungsgrade dargestellt. Bei niedrigen Vorbehandlungstemperaturen liegt der Methanwirkungsgrad über dem Biogaswirkungsgrad, d.h. vom verfügbaren Kohlenstoff wird mehr in Methan umgesetzt als in Kohlendioxid.

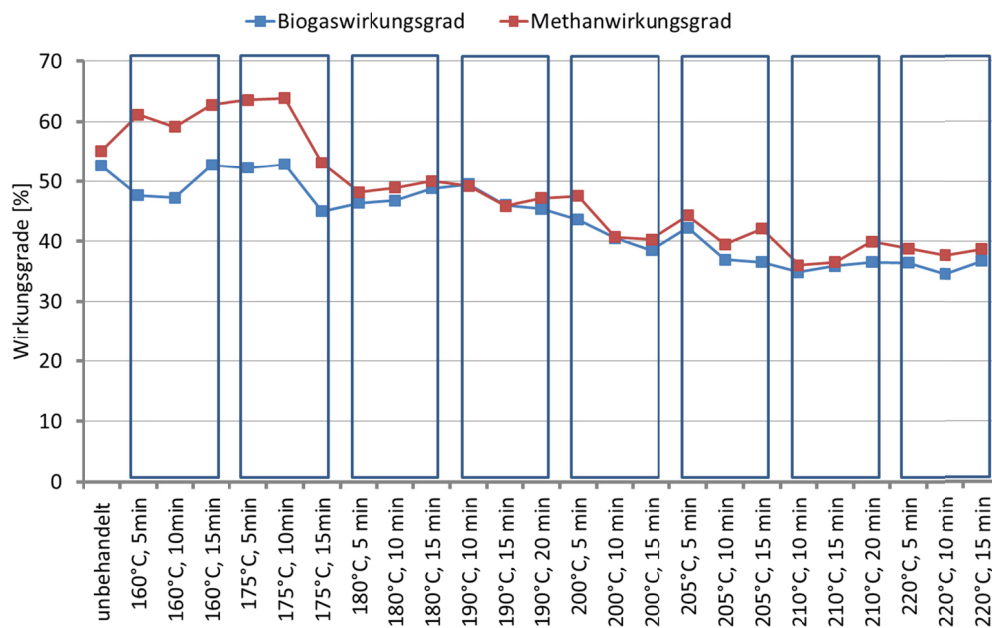


Abbildung 21: Biogas- und Methanwirkungsgrad der unbehandelten und sämtlicher behandelten Varianten bezogen auf das theoretische Bildungspotential nach Buswell und Boyle

Mit zunehmender Temperatur nähern sich die Wirkungsgrade einander an, d.h. der Methangehalt im Biogas sinkt mit zunehmender Vorbehandlungstemperatur. Die gemessenen Methananteile im über den gesamten Versuchszeitraum gebildeten Biogas sind in Tabelle 11 abgebildet. Bei den Varianten die mit einer Temperatur von 160°C und 175°C behandelt wurden, wurde auch die höchste Methankonzentration im Biogas festgestellt.

Tabelle 11: Methananteil im gebildeten Biogas der unbehandelten und der behandelten Varianten

Temperatur [°C]	Methananteil		Temperatur [°C]	Methananteil	
	Zeit [min]	im Biogas [%]		Zeit [min]	im Biogas [%]
unbehandelt	unbehandelt	52	200	5	52
160	5	64	200	10	53
160	10	62	200	15	57
160	15	59	205	5	54
175	5	60	205	10	50
175	10	60	205	15	52
175	15	59	210	10	51
180	5	52	210	15	50
180	10	52	210	20	54
180	15	51	220	5	53
190	10	49	220	10	54
190	15	49	220	15	52
190	20	52			

6.5.3 Korrektur durch Methanertrag von Masseverlust

Betrachtet man den großen Anteil an organischer Substanz, die über das Prozesswasser abgeführt wird, sollte man auf jeden Fall die Nutzung dieses Stoffstroms für die Biogaserzeugung in Betracht ziehen. Dadurch wäre sowohl eine bestmögliche Ausnutzung der Vorbehandlung gewährleistet, als auch das eventuell auftretende Problem der Entsorgung bzw. der biologischen Behandlung des Prozesswassers gelöst. Um die Korrektur der Methanproduktion anhand des Masseverlusts durchzuführen wurde die theoretische Methanproduktion der gelösten Substanzen mit deren Menge multipliziert und zum Anteil der im Batchversuch ermittelten Erträge addiert. In Abbildung 17 sind sowohl die im Batchversuch ermittelten, als auch die um den Masse- bzw. Methanverlust korrigierten Methanproduktionen dargestellt.

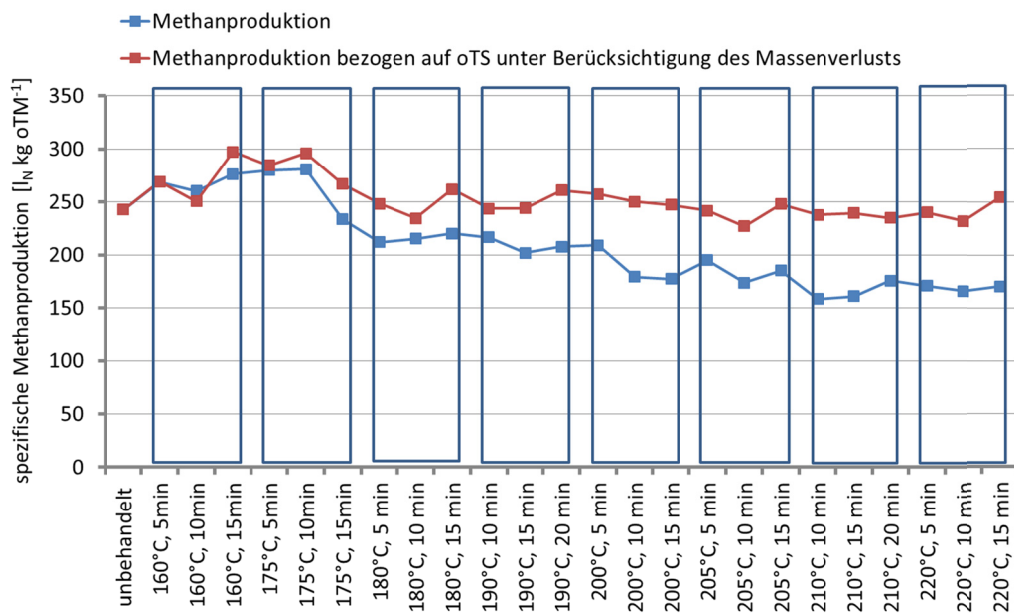


Abbildung 22: im Batchversuch ermittelte Methanproduktion der unbehandelten und sämtlicher vorbehandelter Varianten unter Berücksichtigung des Methanpotentials des Masseverlusts

Da der Masseverlust mit zunehmender Vorbehandlungsintensität zunimmt, steigt auch der Bedarf der Korrektur stark an. Die Vorbehandlung bei 220°C und 15 Minuten verursacht einen Masseverlust von 0,33 kg oTM. Dies entspricht einer Methanproduktion von 140 I_N kg oTM⁻¹. Im Batchversuch wurde bei dieser Variante eine Methanproduktion von 170 I_N kg oTM⁻¹ ermittelt. Die Korrektur des tatsächlich möglichen Methanertrags unter Berücksichtigung der im Prozesswasser gelösten Bestandteile macht also ca. 50% aus. Dies zeigt deutlich die Notwendigkeit der Nutzung des Prozesswassers für die Biogasanlage auf. Anhand der Grafik ist deutlich zu erkennen, dass die Kurve mit den korrigierten Methanproduktionen flacher als die der im Batchversuch gemessenen Erträge ist. Zudem liegt keine Vorbehandlungsvariante unter dem Methanertrag der unbehandelten Variante.

6.5.4 Bezug der Methanproduktion auf verwertbare organische Substanz

Durch die Vorbehandlung sind Strukturkohlehydrate und andere Inhaltsstoffe in vielfältige Bestandteile aufgespalten worden. Neben Verbindungen die einen negativen Einfluss auf die Methanbildung haben wurden aus der Biomasse auch Reaktionsprodukte gebildet die besser verwertbar sind. Will man diesen Faktor darstellen, so muss der Methanertrag in Bezug auf die verwertbare Trockenmasse dargestellt werden. Da man die Ergebnisse von Batchversuchen standardmäßig auf die organische Trockenmasse bezieht ist der nicht verwertbare Ascheanteil bereits exkludiert.

Da Lignin im anaeroben Abbauprozess nicht verwertbar ist, muss dieser ebenfalls als Bezugspunkt herausgenommen werden. Die Ergebnisse werden somit auf die organische Trockenmasse ohne Lignin bezogen. Zur Darstellung der organischen Trockenmasse ohne Ligninanteil wurden die Ergebnisse der erweiterten Weender Analyse nach van Soest verwendet, da hierbei im Rahmen der Analytik weniger Zuckerderivate entstehen, die fälschlicherweise als Lignin erfasst werden könnten.

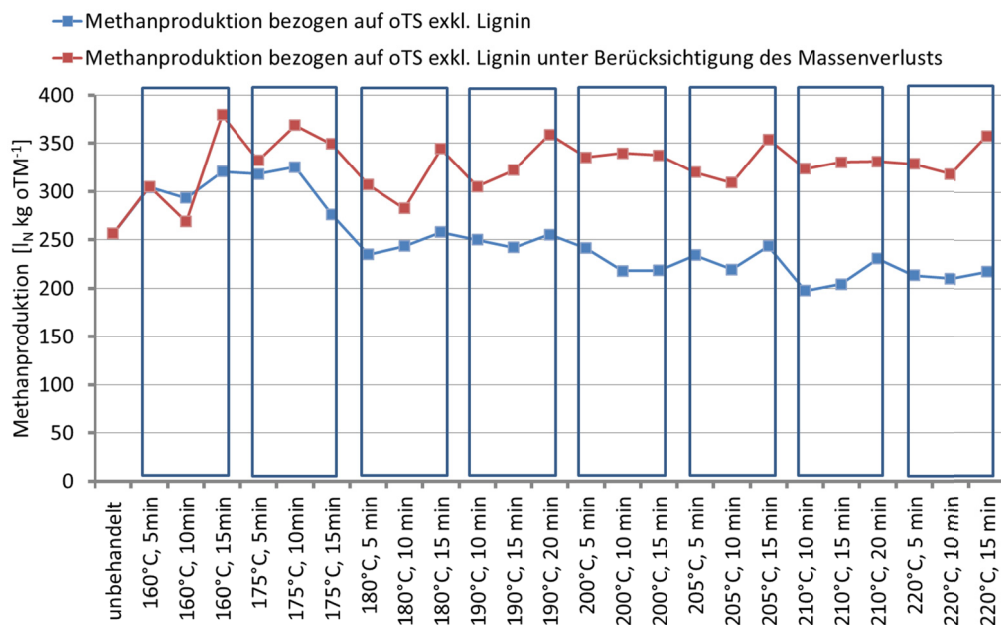


Abbildung 23: Methanproduktion bezogen auf die organische Trockenmasse ohne den Ligninanteil unter Berücksichtigung des Methanpotentials des Masseverlusts

In Abbildung 23 ist die im Batchversuch gemessene Methanproduktion bezogen sowohl auf die gesamte organische Trockenmasse, als auch auf die organische Trockenmasse ohne Lignin dargestellt.

Stellt man die Methanproduktion der organischen Trockenmasse ohne den Ligninanteil dar, so ergeben sich für sämtliche gewählte Zeit- Temperaturkombinationen positive Entwicklungen. Die Methanproduktion liegt bei einer Vorbehandlungstemperatur von 175°C und einer Verweilzeit von 15 mit 325 l_N kg oTM⁻¹ am höchsten und mit 198 l_N kg oTM⁻¹ bei 210°C und 10 Minuten am niedrigsten.

Geht man von einer Nutzung der im Prozesswasser gelösten Bestandteile aus und inkludiert deren Methanerträge zu den im Batchverfahren ermittelten Methanerträge, so ergeben sich bei höheren Vorbehandlungstemperaturen erhebliche Steigerungen gegenüber der unbehandelten Variante. Das Maximum der Methanproduktion liegt mit 380 l_N kg oTM⁻¹ jedoch auch hier bei einer Vorbehandlungstemperatur von lediglich 160°C und einer Verweilzeit von 15 Minuten.

Allerdings ist auch der niedrigste Methanertrag mit 269 l_N kg oTM⁻¹ bei einer Temperatur von 160°C und einer Verweilzeit von 10 Minuten bei einer Vorbehandlung mit niedriger Intensität zu finden. Dies ist auf den negativen Masseverlust, der durch die Inhomogenität des Ausgangsmaterials verursacht wird, zurückzuführen. Bei der Darstellung der Methanerträge bezogen auf die organische Trockenmasse ohne Ligninanteil und unter Berücksichtigung der Methanerträge aus dem Masseverlust kann jedoch eindeutig eine positive Wirkung der Vorbehandlung festgestellt werden.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Durch die Erzeugung erneuerbarer Energie wird ein wesentlicher Beitrag zur Einsparung von fossilen Energieträgern geleistet. Des Weiteren können auch positive Entwicklungen für die Attraktivität der Alpen als Wohn- und Arbeitsraum für Menschen und auch für die wirtschaftliche Situation für landwirtschaftliche Betriebe durch diese alternative Nutzung erwartet werden.

Die Logistik und die Verfahrenstechnik für die Pflege von Grünlandflächen und Ernte bzw. Lagerung von Grünlandbiomasse sind technisch ausgereift und haben sich in der Praxis bereits seit Jahrzehnten bewährt. Im Bereich der Biogasanlagentechnik gibt es noch Bedarf für technische Optimierung. Speziell die Förder- und Rührtechnik in der Anlage müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen. Ebenso müssen Fermenter in einer Art und Weise gebaut werden, die eine möglichst vollständige und rasche Umsetzung der verfügbaren Biomasse zu Biogas gewährleistet.

Die Vorbehandlung der Biomasse spielt hier eine wichtige Rolle, da dadurch ein homogeneres und besser verwertbareres Material für die Biogaserzeugung zur Verfügung steht. Dies ermöglicht in weiterer Folge die Optimierung der gesamten Anlage sowohl in technischer, als auch wirtschaftlicher und nicht zuletzt auch ökologischer Hinsicht.

Durch die Nutzung von extensiv erzeugter Grünlandbiomasse, aber auch von z.B. Reststoffen aus dem Ackerbau wird aktiv ein Beitrag zu Natur- und Landschaftsschutz geleistet. Es werden regionale und historisch gewachsene, Strukturen durch eine dezentrale Energieerzeugung und Wertschöpfung erhalten.

Die thermische Vorbehandlung von Biomasse ermöglicht die Nutzung von Abwärme aus der Stromerzeugung und kann daher den Gesamtprozess der Biogaserzeugung energetisch optimieren. Durch Wärmerückgewinnung kann auch der Bedarf dieser Abwärme reduziert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass es noch viel Handlungsbedarf bei der Optimierung der SE gibt. Die optimale Kombination der Vorbehandlungsparameter Temperatur und Verweilzeit ist stark von der Struktur und der Zusammensetzung der Biomasse abhängig.

Vor allem das Verhalten des Lignins muss weiter untersucht werden, um sich auf die Biogaserzeugung negativ auswirkende Prozesse besser bewerten und in weiterer Folge vermeiden zu können. Auch die Bildung verschiedener Substanzen, wie z.B. die Entstehung phenolischer Verbindungen aus Monosacchariden, müssen weiter untersucht werden, da diese den mikrobiologischen Abbauprozess beeinflussen können.

Ein besonderes Augenmerk sollte bei der SE auf die auftretenden Verluste an organischer Trockenmasse gelegt werden. Diese über das Prozesswasser abgeführten Substanzen können einen wesentlichen Beitrag zu Prozessoptimierung leisten. Die Kenntnis der genauen Zusammensetzung dieses Stoffstroms ist in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung.

Der Ansatz die Prozesse während der SE anhand der Veränderungen der Gerüstsubstanzen darzustellen hat sich bewährt. Der Vergleich der Ergebnisse aus der Weender Analyse und der Säurehydrolyse zeigt zwar denselben Trend mit zunehmender Vorbehandlungsintensität, jedoch unterscheiden sich die absoluten Werte relativ stark. Um beurteilen zu können welche Methodik für die Bewertung von Biomasse für die Biogasproduktion besser geeignet ist, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

8 Literatur

- ALLEN, S. G., SCHULMAN, D., LICHWA, J., ANTAL JR, M. J., LASER, M. & LYND, L. R. 2001. A comparison between hot liquid water and steam fractionation of corn fiber. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 2934-2941.
- AMON, B., KRYVORUCHKO, V., AMON, T. & ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S. 2006. Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 112, 153-162.
- AMON, T. 2006. Optimierung der Methanerzeugung aus Energiepflanzen mit dem Methanenergiewertsystem.
- AMON, T., AMON, B., KRYVORUCHKO, V., MACHMÜLLER, A., HOPFNER-SIXT, K., BODIROZA, V., HRBEK, R., FRIEDEL, J., PÖTSCH, E., WAGENTRISTL, H., SCHREINER, M. & ZOLLITSCH, W. 2007a. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresource Technology*, 98, 3204-3212.
- AMON, T., AMON, B., KRYVORUCHKO, V., ZOLLITSCH, W., MAYER, K. & GRUBER, L. 2007b. Biogas production from maize and dairy cattle manure-Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 118, 173-182.
- AMON, T., KRYVORUCHKO, V., AMON, B., REINHOLD, G., ÖCHSNER, H., SCHWAB, M., WEILAND, P. & LINKE, B. 2004. Biogaserträge von Energiepflanzen und Wirtschaftsdüngern - Laborversuchsergebnisse. Darmstadt: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft.
- ANGELIDAKI, I., ELLEGAARD, L. & AHRING, B. K. 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 63, 363-372.
- BATSTONE, D. J. 2002. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). In: KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S. V., PAVLOSTATHIS, S. G., ROZZI, A., SANDERS, W. T. M. & VAVILIN, V. A. (eds.). London: IWA Publishing.
- BAUER, A., LEONHARTSBERGER, C., BÖSCH, P., AMON, B., FRIEDL, A. & AMON, T. 2010. Analysis of methane yields from energy crops and agricultural by-products and estimation of energy potential from sustainable crop rotation systems in EU-27. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 12, 153-161.

- BAUER, A., MAYR, H., HOPFNER-SIXT, K. & AMON, T. 2009. Detailed monitoring of two biogas plants and mechanical solid-liquid separation of fermentation residues. *Journal of Biotechnology*, 142, 56-63.
- BENNETT, G. Agriculture and Natura 2000. EU Expert Seminar, 1997 Dutch Ministry of Agriculture, Nature Conservation and Fisheries, The Hague.
- BMLFUW 2007. Sonderrichtlinie des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW) für das Österreichische Programm zur Förderung einer umweltgerechten, extensiven und den natürlichen Lebensraum schützenden Landwirtschaft.
- BMWFJ 2011. Bundesgesetz über die Förderung der Elektrizitätserzeugung aus erneuerbaren Energieträgern (Ökostromgesetz 2012 - ÖSG 2012). Wien: Bundesministerium für Wirtschaft Familie und Jugend.
- BOOPATHY, R., BOKANG, H. & DANIELS, L. 1993. Biotransformation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural by enteric bacteria. *Journal of Industrial Microbiology*, 11, 147-150.
- BOYLE, W. C. 1977. ENERGY RECOVERY FROM SANITARY LANDFILLS - A REVIEW. 119-138.
- BUCHGRABER, K. 1995. *Landwirtschaft und Naturschutz: gemeinsam erhalten für die Zukunft ; Expertentagung am 19. und 20. Oktober 1995 an der BAL Gumpenstein*, Irdning, BAL - Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.
- BUCHGRABER, K. 1999. *Nutzung und Konservierung des Grünlandfutters im österreichischen Alpenraum*, Irdning, Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.
- BUCHGRABER, K. 2001. *Neue Herausforderungen in der Bewirtschaftung des Alpenländischen Grünlandes*, Irdning, Irdning; Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.
- BUCHGRABER, K. 2003. *Alternative Ressourcennutzung aus dem Grünland*.
- BUCHGRABER, K. 2004. Energetisch und stofflich nutzbare Biomasse aus dem österreichischen Grünland. Irdning: Irdning; Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft (BAL).
- BUCHGRABER, K. 2008. Entwicklung, Produktivität und Perspektiven der österreichischen Grünlandwirtschaft. Irdning: Irdning; Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.
- BUCHGRABER, K. 2009. Qualitätsveränderungen bei der Lagerung von Silage und Heu. Irdning: Irdning; Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.

- BUCHGRABER, K. & GINDL, G. 2004. *Zeitgemäße Grünlandbewirtschaftung*, Graz [u.a.], Stocker.
- BUSWELL, A. M. & MÜLLER, H. F. 1952. Mechanism of methane fermentation.
- CARRÈRE, H., DUMAS, C., BATTIMELLI, A., BATSTONE, D. J., DELGENÈS, J. P., STEYER, J. P. & FERRER, I. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 1-15.
- CHANDRA, R. P., EWANICK, S. M., CHUNG, P. A., AU-YEUNG, K., RIO, L. D., MABEE, W. & SADDLER, J. N. 2009. Comparison of methods to assess the enzyme accessibility and hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates. *Biotechnology Letters*, 31, 1217-1222.
- DE PAOLI, F., BAUER, A., LEONHARTSBERGER, C., AMON, B. & AMON, T. 2011. Utilization of by-products from ethanol production as substrate for biogas production. *Bioresource Technology*, 102, 6621-6624.
- DIN 12879, D. E. 2001. Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse.
- DIN 12880, D. E. 2001. Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts.
- DIN 38414, D. 1984. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- DOLESCHER, P. 2010. Reserven beim Flächenertrag nutzen. Freising - Weißenstephan: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft.
- DOMÍNGUEZ, H., SINEIRO, J., NÚÑEZ, M. J. & LEMA, J. M. 1995. Enzymatic treatment of sunflower kernels before oil extraction. *Food Research International*, 28, 537-545.
- DÖHLER, H. 2009. *Faustzahlen Biogas*, Darmstadt, Ktbl.
- E-CONTROL 2011. Einspeisetarife für neue Ökostromanlagen 2010/2011. verfügbar unter:
http://www.econtrol.at/portal/page/portal/medienbibliothek/oekoenergie/dokumente/pdfs/Einspeisetarife%202010%20und%202011_0.pdf. abgerufen am 11.11.2011
- FAOSTAT 2011. <http://faostat.fao.org>
- FAULSTICH, M. & PRECHTL, S. 2004. Innovative Ansätze der Biogaserzeugung.
- FENGEL, D. & WEGENER, G. 2003. *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*, Remagen, Kessel.

- FORSSKHL, I., POPOFF, T. & THEANDER, O. 1976. Reactions of D-xylose and D-glucose in alkaline, aqueous solutions. *Carbohydrate Research*, 48, 13-21.
- HEIßENHUBER, A. 2010. Die Konkurrenz um knappe Flächen - Gründe, Entwicklung, Auswirkungen. Freising - Weißenstephan: Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft.
- HENDRIKS, A. T. W. M. & ZEEMAN, G. 2008. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100, 10-18.
- KALTSCHMITT, M. 2009. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Berlin [u.a.], Springer.
- KRATKY, L. & JIROUT, T. 2011. Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chemical Engineering and Technology*, 34, 391-399.
- KRIEG, A., BRAUN, M. & BUGAR, R. 1995. Abschlußbericht des Forschungsprojekts Gras-Kraft.
- KRIEG, A. & FISCHER, T. 2002. Grasvergärung aus wissenschaftlicher Sicht. Krieg & Fischer Ingenieure GmbH.
- KRISTENSEN, J. B., THYGESEN, L. G., FELBY, C., JØRGENSEN, H. & ELDER, T. 2008. Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. *Biotechnology for Biofuels*, 1.
- LFU 2007. Biogashandbuch Bayern - Materialienband. Augsburg: Bayer. Landesamt für Umwelt.
- MACDONALD, D., CRABTREE, J. R., WIESINGER, G., DAX, T., STAMOU, N., FLEURY, P., GUTIERREZ LAZPITA, J. & GIBON, A. 2000. Agricultural abandonment in mountain areas of Europe: Environmental consequences and policy response. *Journal of Environmental Management*, 59, 47-69.
- MADIGAN, M. T. & MARTINKO, J. M. 2006. *Brock Mikrobiologie*, München [u.a.], Pearson Studium.
- MARTIN-SAMPEDRO, R., CAPANEMA, E. A., HOEGER, I., VILLAR, J. C. & ROJAS, O. J. 2011. Lignin changes after steam explosion and laccase-mediator treatment of eucalyptus wood chips. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8761-8769.
- MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y. Y., HOLTZAPPLE, M. & LADISCH, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96, 673-686.
- NAUMANN, C. & BASSLER, R. *Die chemische Untersuchung von Futtermitteln*, Darmstadt, VDLUFA-Verl.

- NIZAMI, A. S., KORRES, N. E. & MURPHY, J. D. 2009. Review of the integrated process for the production of grass biomethane. *Environmental Science and Technology*, 43, 8496-8508.
- OVEREND & CHORNET 1987. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. London.
- PANAGIOTOPOULOS, I. A., BAKKER, R. R., DE VRIJE, T. & KOUKIOS, E. G. 2011. Effect of pretreatment severity on the conversion of barley straw to fermentable substrates and the release of inhibitory compounds. *Bioresource Technology*, 102, 11204-11211.
- PARAWIRA, W. & TEKERE, M. 2011. Biotechnological strategies to overcome inhibitors in lignocellulose hydrolysates for ethanol production: Review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 31, 20-31.
- PENZ, H. 2003. Veränderung von Umwelt, Wirtschaft und Gesellschaft im Alpenraum. Irdning: Irdning; Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.
- PEREIRA RAMOS, L. 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quimica Nova*, 26, 863-871.
- POPOFF, T. & THEANDER, O. 1970. Formation of aromatic compounds from D-glucuronic acid and D-xylose under slightly acidic conditions. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*.
- PÖTSCH, E. 2005. Methanerzeugung aus Grünland und angepasste Düngungsstrategien.
- PÖTSCH, E. 2010. Multifunktionalität und Bewirtschaftungsvielfalt im österreichischen Grünland. Irdning: Irdning; Bundesanst. für Alpenländ. Landwirtschaft Gumpenstein.
- RIVARD, C. J. & GROHMANN, K. 1991. Degradation of furfural (2- furaldehyde) to methane and carbon dioxide by an anaerobic consortium. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 28-29, 285-295.
- SCHOLWIN, F., LIEBERTAU, J. & EDELMANN, W. 2009. *Biogaserzeugung und -nutzung*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.
- SCHULTE-SCHULZE, B. 2001. Innovative Biogasnutzungskonzepte - Einsatz von Biogas als Kraftstoff oder Erdgassubstitut.
- SCHUMACHER, B. 2008. Untersuchung zur Aufbereitung und Umwandlung von Energiepflanzen in Biogas und Bioethanol. Berlin.
- SCHWARZ, W. H. 2001. The cellulosome and cellulose degradation by anaerobic bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 634-649.

- STATISTIK AUSTRIA 2010. Agrarstrukturerhebung 2010. verfügbar unter:
http://www.statistik-austria.at/web_de/statistiken/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/index.html. abgerufen am: 17.01.2012
- TAHERZADEH, M. J. & KARIMI, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 1621-1651.
- THEINER, J. s.a. C/H/N/S Analyse.
- VAN SOEST, P. J., ROBERTSON, J. B. & LEWIS, B. A. 1991. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of dairy science*, 74, 3583-3597.
- WENDLAND, M. s.a. Aufschluss von Lignocellulose aus Roggenstroh. In: KRAPF, C., HAIMER, E., BAUER, A. & AMON, T. (eds.).
- ZAMG 2011. Klimadaten von Österreich. verfügbar unter:
http://www.zamg.ac.at/fix/klima/oe71-00/klima2000/klimadaten_oesterreich_1971_frame1.htm. abgerufen am: 19.01.2012
- ZHANG, Y., CULHAOGLU, T., POLLET, B., MELIN, C., DENOUE, D., BARRIÈRE, Y., BAUMBERGER, S. & MÉCHIN, V. 2011. Impact of lignin structure and cell wall reticulation on maize cell wall degradability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 10129-10134.
- ZIMBARDI, F., VIGGIANO, D., NANNA, F., DEMICHELE, M., CUNA, D. & CARDINALE, G. 1999. Steam explosion of straw in batch and continuous systems. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 77-79, 117-125.

9 Anhang

Vorbehandlung			Gaserträge									
Temperatur	Zeit	Severity Factor	Biogas	Standardabweichung Biogas	Biogaswirkungsgrad	Methan	Standardabweichung Methan	Methanwirkungsgrad	Methan Masseverlust	Methanproduktion inkl. Anteil v. Masseverlust	Methanproduktion bezogen auf oTM ohne Lignin	Methanproduktion bezogen auf oTM inkl. Anteil v. Masseverlust
[°C]	[min]	-	[l _N kg oTM ⁻¹]	[l _N kg oTM ⁻¹]	[%]	[l _N kg oTM ⁻¹]	[l _N kg oTM ⁻¹]	[%]	[l _N kg oTM ⁻¹]	[l _N kg oTM ⁻¹]	[l _N kg oTM ⁻¹]	[l _N kg oTM ⁻¹]
un-behandelt	un-behandelt	un-behandelt	467,18	86,54	52,68	242,53	44,12	55,13	0,00	242,53	256,53	256,53
160	5	2,47	422,64	8,41	47,65	268,97	2,99	61,14	0,60	269,25	304,44	305,05
160	10	2,77	418,93	6,56	47,24	260,19	4,68	59,14	-28,21	246,76	293,21	265,00
160	15	2,94	468,13	7,74	52,78	276,33	8,81	62,81	68,66	306,78	320,48	389,14
175	5	2,91	463,81	27,83	52,30	279,84	12,60	63,61	16,18	286,90	318,20	334,39
175	10	3,21	468,81	12,35	52,86	281,01	9,01	63,87	50,29	302,83	325,38	375,67
175	15	3,38	399,18	6,65	45,01	233,57	7,56	53,09	84,97	278,57	276,19	361,16
180	5	3,05	411,29	27,95	46,37	211,94	30,47	48,17	83,62	259,86	234,93	318,54
180	10	3,36	415,30	35,48	46,83	215,29	24,09	48,94	45,15	240,86	243,62	288,77
180	15	3,53	432,89	47,72	48,81	220,10	34,99	50,03	99,96	275,74	258,07	358,03
190	10	3,65	439,03	66,69	49,50	216,64	55,55	49,24	63,71	252,55	250,04	313,75
190	15	3,83	408,51	58,99	46,06	201,93	54,49	45,90	92,38	256,74	242,27	334,66
190	20	3,95	402,85	42,77	45,42	207,68	52,55	47,21	119,83	277,38	255,58	375,41
200	5	3,64	375,00	3,17	42,28	194,96	2,45	44,31	99,37	255,31	234,31	333,69
200	10	3,94	327,65	11,19	36,94	173,81	2,46	39,51	103,72	241,22	219,46	323,18
200	15	4,12	324,15	3,45	36,55	185,18	4,45	42,09	128,11	265,51	243,49	371,60
205	5	3,79	387,04	21,89	43,64	209,12	22,98	47,53	109,18	272,31	241,33	350,52
205	10	4,09	359,68	47,87	40,56	179,20	42,68	40,73	141,37	269,54	217,87	359,25
205	15	4,27	341,80	37,26	38,54	177,41	42,31	40,33	138,17	266,21	218,25	356,42
210	10	4,24	309,33	44,01	34,88	158,42	43,32	36,01	146,00	257,83	197,51	343,52
210	15	4,41	318,68	32,04	35,93	160,84	43,77	36,56	145,70	259,34	204,47	350,18
210	20	4,54	324,06	20,86	36,54	175,73	27,79	39,94	116,06	250,71	230,76	346,82
220	5	4,23	323,00	30,93	36,42	170,85	31,53	38,83	133,59	258,47	213,25	346,84
220	10	4,53	306,51	25,01	34,56	165,82	22,29	37,69	124,93	249,02	210,28	335,21
220	15	4,71	326,17	32,78	36,78	170,47	29,80	38,75	162,45	277,14	217,62	380,07

TA1: Darstellung der spezifischen Biogas- bzw. Methanproduktion bzw. deren Standardabweichungen und der berechneten Wirkungsgrade sämtlicher untersuchter Vorbehandlungskombinationen sowie Darstellung der spezifischen Methanproduktion inkl. der errechneten Methanproduktion aus dem Masseverlust bezogen auf kg oTM ohne Lignin

Vorbehandlung						Gerüstsubstanzen					
Temperatur	Zeit	Severity Factor	TS	oTM	Masseverlust	Lignin	Lignin SH	Cellulose	Cellulose SH	Hemicellulose	Hemicellulose SH
[°C]	[min]	-	[%FM]	[%TM]	[kg/kg TM]	[%TM]	[%TM]	[%TM]	[%TM]	[%TM]	[%TM]
unbehandelt	unbehandelt	unbehandelt	87,05	94,10	0,00	5,80	13,48	34,90	36,87	18,90	23,03
160	5	2,47	26,55	93,69	0,00	13,50	18,15	34,80	36,82	22,70	26,81
160	10	2,77	24,62	94,06	-0,06	12,90	21,74	36,90	30,15	22,30	23,52
160	15	2,94	32,75	92,60	0,14	15,60	22,03	28,90	32,70	15,60	22,85
175	5	2,91	35,16	93,47	0,03	13,50	20,79	31,90	33,04	15,60	21,87
175	10	3,21	34,75	92,93	0,10	15,10	23,67	31,60	32,90	8,60	19,58
175	15	3,38	25,40	92,28	0,17	16,90	25,92	32,00	26,66	2,20	12,41
180	5	3,05	50,18	92,31	0,17	10,60	-	31,50	-	11,10	-
180	10	3,36	44,68	93,02	0,09	12,50	-	35,00	-	2,90	-
180	15	3,53	43,41	91,96	0,20	16,00	-	32,60	-	0,20	-
190	10	3,65	35,03	92,69	0,13	14,50	30,57	33,50	35,92	0,10	11,24
190	15	3,83	30,35	92,13	0,19	18,20	34,24	30,20	40,31	0,10	7,73
190	20	3,95	29,74	91,49	0,24	20,40	-	31,50	-	0,10	-
200	5	3,64	42,11	91,97	0,20	18,20	-	29,00	-	0,00	-
200	10	3,94	32,25	91,88	0,21	22,30	-	31,30	-	0,00	-
200	15	4,12	26,61	91,28	0,26	25,40	-	32,10	-	0,90	-
205	5	3,79	29,23	91,75	0,22	14,40	33,02	34,40	37,00	0,10	8,42
205	10	4,09	25,50	90,92	0,28	19,30	39,34	32,40	32,98	0,20	2,47
205	15	4,27	21,72	91,01	0,28	20,50	39,43	30,40	37,24	0,10	2,31
210	10	4,24	30,39	90,79	0,29	21,80	-	29,00	-	0,20	-
210	15	4,41	27,16	90,80	0,29	23,30	-	29,60	-	2,40	-
210	20	4,54	24,72	91,59	0,23	26,10	-	34,00	-	0,30	-
220	5	4,23	33,28	91,14	0,27	21,90	40,28	26,70	33,35	0,10	1,85
220	10	4,53	30,57	91,36	0,25	23,20	41,00	30,40	34,75	2,90	0,62
220	15	4,71	24,79	90,28	0,33	24,00	40,96	32,60	34,75	0,10	0,62

TA 2: Darstellung von Trockenmassegehalt, Gehalt an organischer Trockenmasse, Lignin, Cellulose und Hemicellulose sämtlicher untersuchter Vorbehandlungskombinationen