

Monitoring eines Durchflussversuches im Betrieb mit Maisstroh aus Steam-Explosion-Vorbehandlung zur Biogasproduktion

Masterarbeit

Masterstudium: Stoffliche und energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe
(NAWARO)

vorgelegt von
Bernhard Wlcek

betreut von
Dipl.-Ing. Dr. Alexander Bauer (BOKU Wien)
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Andreas Gronauer (BOKU Wien)
Dr. rer. nat. Doris Schieder (TU München)

Wien, 20.10.2016



KURZFASSUNG

Die Europäische Union hat in ihrer Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen unter anderem das Ziel formuliert, den Anteil erneuerbarer Rohstoffe an der Energieproduktion weiter anzuheben. Hier bietet sich der Einsatz zur Biogaserzeugung an. Es besteht die Möglichkeit, nachhaltig und dezentral Energie aus Rohstoffen der Landwirtschaft zu produzieren. Um nicht in einen Nutzungskonflikt mit der Nahrungs- bzw. Futtermittelproduktion zu geraten, liegt der Fokus auf den landwirtschaftlichen Reststoffen. Maisstroh bietet sich in diesem Zusammenhang mangels anderer Verwendungsmöglichkeiten an. Es besitzt schlechte Verbrennungseigenschaften und kann bei Belassen auf dem Feld Probleme wie Schädlingsbefall verursachen. Das Stroh ist allerdings auch wesentlich für eine positive Humusbilanz des Bodens. Die Verwendung zur Biogasproduktion hat bei sachgemäßer Bewirtschaftung den großen Vorteil, dass der Gärrest, und somit auch ein großer Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff, wieder auf das Feld rückgeführt werden kann. Maisstroh als lignozellulosehaltige Biomasse stellt Herausforderungen an den Biogasprozess. Der Lignozellulosekomplex umschließt die energiereiche Zellulose und Hemizellulose, wodurch sie mikrobiologisch schwer abbaubar ist. Diesen Komplex gilt es durch eine entsprechende Vorbehandlung aufzubrechen. Hierfür existieren verschiedenste Verfahren, von welchen die Steam-Explosion-Vorbehandlung bereits vielversprechende Ergebnisse geliefert hat. Hierbei wird die Biomasse mit Wasserdampf und Druck behandelt und dann schlagartig auf Atmosphärendruck zurückgebracht, wodurch ein Aufschluss der Fibrillen geschieht.

In der vorliegenden Masterarbeit wird Maisstroh aus der Steam-Explosion-Vorbehandlung nach den, für den Biogasprozess relevanten Faktoren wie Trockenmasse, organischer Trockenmasse und dem biologischen Methanpotential charakterisiert. Es wurden Versuchsreaktoren mit besagtem Material bei verschiedenen Raumbelastungen betrieben und die wesentlichen Prozessparameter wie beispielsweise die spezifischen Biogaserträge, die Gaszusammensetzung und der pH-Wert des Systems bestimmt. Es sollten signifikante Unterschiede dieser Parameter bei den Raumbelastungen von 1/1,5/2,5/3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ festgestellt werden. Weiters sollten Unterschiede zwischen mesophiler (40 °C) und thermophiler (55 °C) Betriebsweise festgestellt werden. Im Zuge des vorliegenden Versuchs konnte ein maximaler Methanertrag von 600 l_N·m⁻³·d⁻¹ unter mesophilen, und 637 l_N·m⁻³·d⁻¹ unter thermophilen Bedingungen festgestellt werden. Es konnte ein maximaler spezifischer Methanertrag mit 207 l_N·kg⁻¹ oTM·d⁻¹ unter mesophilen Bedingungen, und 239 l_N·kg⁻¹ oTM·d⁻¹ unter thermophilen gemessen werden.

ABSTRACT

According to the Renewable Energy Directive 2009/28/EC of the European Council, there is a need to extend the usage of renewable resources for energy production. To avoid conflicts with the production of food or feed, only agricultural residues should be taken for this purpose. Maize is a very important crop worldwide and there is a high potential for harvesting corn stover. Due to its bad attributes regarding combustion, corn stover should rather be used for biogas-production. As corn stover has high amounts of lignocellulose-compounds it is hard to degrade by microorganisms. This makes proper pretreatment necessary, to break these compounds and expose the contained monosaccharides. Different methods of pretreatment are known, and the steam-explosion-pretreatment seems to be promising according to former studies, as it only uses heat, water and no chemicals. During the process, saturated steam, at a temperature between 140 and 260 °C, is applied to the biomass with a pressure between 0.7 – 5 hPa. After a retention time between 2 to 120 minutes, the pressure is suddenly released and the biomass is „shot“ into an expansion tank. During this short period, the expanding water steam cracks the fibre-structure and exposes the contained monosaccharides. The specific methane yield produced in the fermentation process is increased to a certain point, but falls again with further treatment.

To observe attributes of steam-exploded corn stover, a continuous fermentation trial was carried out. The organic loading rates of 1/1.5/2.5 and 3.5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ were tested under mesophilic (40 °C) and thermophilic (55 °C) conditions. Relevant parameters as the gas-yield, the gas-composition, pH etc. were measured. The master thesis describes the process of fermentation and discusses the differences between the various organic loading rates and between the different process-temperatures.

INHALTSVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VII
TABELLENVERZEICHNIS	VIII
FORMELVERZEICHNIS	VIII
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IX
1. EINLEITUNG.....	1
2. STAND DES WISSENS	2
2.1. DIE BEDEUTUNG DER BIOGASERZEUGUNG IN DER EU UND ÖSTERREICH	2
2.2. POTENTIALE DER MAISSTROHNUTZUNG	4
2.3. DER ANAEROBE FERMENTATIONSPROZESS	6
2.4. CHARAKTERISIERUNG VON HOLZARTIGER BIOMASSE	8
2.5. VORBEHANDLUNG LIGNOZELLULOSEHALTIGER BIOMASSE	10
2.6. STEAM-EXPLOSION-PROZESS.....	12
2.7. BIOLOGISCHES METHANPOTENTIAL VON LIGNOZELLULOSEHALTIGER BIOMASSE	13
2.8. GÄRVERSUCHE MIT MATERIAL AUS DER STEAM-EXPLOSION-BEHANDLUNG	15
3. ZIELSETZUNG	18
4. MATERIAL UND METHODE	19
4.1. MATERIAL.....	19
4.2. DURCHFLUSSVERSUCH.....	20
4.2.1. <i>Gas-Analyse</i>	21
4.2.2. <i>pH-Wert</i>	22
4.2.3. <i>Auswertung der Ergebnisse aus den Gärversuchen im Batch- und kontinuierlichen Verfahren</i>	22
4.3. ANALYSEN	23
4.3.1. <i>Trockenmasse, organische Trockenmasse</i>	23
4.3.2. <i>Stickstoff-Bestimmung</i>	23
4.3.3. <i>Elementaranalyse</i>	24
4.4. THEORETISCHES BIOGASPOTENTIAL	24
4.4.1. <i>Restgaspotential</i>	24

4.4.2.	<i>Bestimmung des Zellulose-, Hemizellulose- und Ligningehalts mittels Säurehydrolyse</i>	25
4.4.3.	<i>Chemischer Sauerstoffbedarf</i>	26
4.5.	STATISTISCHE AUSWERTUNG UND DARSTELLUNG	26
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	28
5.1.	PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE ANALYSEN FÜR DAS EINGEBRACHTE MATERIAL	28
5.2.	PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE ANALYSEN FÜR DEN KONTINUIERLICHEN GÄRVERSUCH	31
5.2.1.	<i>Einfluss der Raumbelastung auf den mesophilen Fermentationsprozess</i>	32
5.2.2.	<i>Einfluss der Raumbelastung auf den thermophilen Fermentationsprozess</i>	35
5.2.3.	<i>Einfluss der Prozesstemperatur auf den Fermentationsprozess</i>	37
5.3.	RESTGASERTRAG	42
5.4.	PHYSIKALISCHE BZW. CHEMISCHE ANALYSE DES GÄRVERSUCHS	44
5.4.1.	<i>Trockenmasse und organische Trockenmasse</i>	45
5.4.2.	<i>pH-Wert</i>	46
5.4.3.	<i>TKN- und Ammoniumstickstoffgehalt</i>	47
5.4.4.	<i>Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)</i>	48
5.4.5.	<i>Elementaranalyse</i>	49
6.	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND WEITERFÜHRENDE ARBEITEN	51
7.	LITERATURVERZEICHNIS	53
8.	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	57

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1: ENERGIEERZEUGUNG DER EU-28 AUS ERNEUERBAREN ENERGIEQUELLEN ZWISCHEN 2003 UND 2013 (EUROSTAT, 2016)	3
ABBILDUNG 2: ANTEIL AN ERNTERÜCKSTÄNDEN NACH KULTURPFLANZEN IN DEN EU-28, NACH SCARLAT ET AL. (2010)	5
ABBILDUNG 3: GEOGRAPHISCHE VERTEILUNG DER ENERGETISCH VERFÜGBAREN ERNTERÜCKSTANDSMENGE IN T·KM ⁻² DER EU- 28, NACH MONFORTI ET AL. (2013)	5
ABBILDUNG 4: SCHEMA DER ANAEROBEN FERMENTATION, NACH ZHENG ET AL. (2014)	7
ABBILDUNG 5: ZELLULOSE-KOMPLEX	9
ABBILDUNG 6: LIGNIN-KOMPLEX (UNIVERSITY OF KENTUCKY, 2013)	9
ABBILDUNG 7: STRUKTUR DES LIGNOZELLULOSE KOMPLEXES (ENERGIE-SOLAIRE.OVH.ORG, 2016)	10
ABBILDUNG 8: ELEKTRONENMIKROSKOP-AUFNAHMEN VON GRÜNSCHNITT UNBEHANDELT UND NACH DER SE-BEHANDLUNG, NACH THEURETZBACHER (2012)	13
ABBILDUNG 9: FASS MIT STEAM-EXPLOSION-MATERIAL FÜR DEN DURCHFLUSSVERSUCH.....	19
ABBILDUNG 10: FERMENTER (150L) IM DURCHFLUSSVERSUCH.....	20
ABBILDUNG 11: EINBRINGTRICHTER (OBEN) MIT PERISTALTIKPUMPE ZUR DOSIERUNG DES EINBRINGMATERIALS UND GASZÄHLER.....	20
ABBILDUNG 12: ZEITLICHER VERLAUF DER TM [% FM] UND OTM [% TM] ZU DEN ZEITPUNKTEN DER ANLIEFERUNG.....	28
ABBILDUNG 13: BOXPLOT DER TM UND OTM DES GELIEFERTEN EINBRINGMATERIALS (N = 22)	28
ABBILDUNG 14: TM DES VERDÜNNTEN EINBRINGMATERIALS ÜBER DIE VERSUCHSDAUER MIT DEN ENTSPRECHENDEN RAUMBELASTUNGEN	30
ABBILDUNG 15: VOLUMETRISCHER METHANERTRAG ÜBER DEN VERSUCHSZEITRAUM MIT ENTSPRECHENDER RAUMBELASTUNG	39
ABBILDUNG 16: SPEZIFISCHER METHANERTRAG UND HYDRAULISCHE VERWEILZEIT ÜBER DEN VERSUCHSZEITRAUM MIT DEN ENTSPRECHENDEN RAUMBELASTUNGEN	40
ABBILDUNG 17: GEGENÜBERSTELLUNG DES SPEZIFISCHEN GASERTRAGES AUS DEM DURCHFLUSSVERSUCH MIT DEM RESTGASPOTENTIAL FÜR DIE EINZELNEN RAUMBELASTUNGEN (NORMIERT AUF 30 TAGE LAUFZEIT)	43
ABBILDUNG 18: TROCKENMASSE DES FERMENTERINHALTES MIT ENTSPRECHENDER RAUMBELASTUNG BEI DEN VERSCHIEDENEN PROZESSTEMPERATUREN	45
ABBILDUNG 19: ORGANISCHE TROCKENMASSE DES FERMENTERINHALTES MIT ENTSPRECHENDER RAUMBELASTUNG BEI DEN VERSCHIEDENEN PROZESSTEMPERATUREN	46
ABBILDUNG 20: DER PH-WERT IM FERMENTER MIT ENTSPRECHENDER RAUMBELASTUNG ÜBER DEN VERSUCHSZEITRAUM FÜR DIE BEIDEN BETRIEBSTEMPERATUREN	47
ABBILDUNG 21: KJELDAHL- UND AMMONIUM-STICKSTOFF ÜBER DEN VERSUCHSZEITRAUM MIT ENTSPRECHENDER RAUMBELASTUNG FÜR DIE BEIDEN BETRIEBSTEMPERATUREN	48
ABBILDUNG 22: CHEMISCHER SAUERSTOFFBEDARF MIT ENTSPRECHENDER RAUMBELASTUNG ÜBER DEN MESSZEITRAUM FÜR DIE BEIDEN BETRIEBSTEMPERATUREN	49
ABBILDUNG 23: C/N-VERHÄLTNIS FÜR DIE MESOPHILEN UND THERMOPHILEN VERHÄLTNISSE NACH DEN RAUMBELASTUNGEN	50

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1: VORKOMMEN UND ANAEROBE ABBAUBARKEITEN VERSCHIEDENER NATURSTOFFE SOWIE DEREN THEORETISCH MÖGLICHE BIOGASERTRÄGE	8
TABELLE 2: ANTEILE VON ZELLULOSE, HEMIZELLULOSE UND LIGNIN IN VERSCHIEDENEN STROHARTEN	9
TABELLE 3: BEWERTUNG VERSCHIEDENER VORBEHANDLUNGSMETHODEN FÜR LIGNOZELLULOSEHALTIGE BIOMASSE	11
TABELLE 4: BIOLOGISCHES BIOGAS- UND METHANPOTENTIAL FÜR MAISSTROH AUS STEAM-EXPLOSION-VORBEHANDLUNG	16
TABELLE 5: SPEZIFISCHER METHANERTRAG VON GÜLLE UND SE-WEIZENSTROH BEI UNTERSCHIEDLICHER PROZESSFÜHRUNG	17
TABELLE 6: SPEZIFISCHE METHANERTRÄGE FÜR SE-WEIZENSTROH FÜR VERSCHIEDENE BEHANDLUNGEN.....	17
TABELLE 7: EIGENSCHAFTEN DES EINGEBRACHTEN MATERIALS (TEIL A, * ERHOBEN VON GITTINGER (2015), CSB WURDE ZUR VERGLEICHBARKEIT AUF TM BEZOGEN)	29
TABELLE 8: EIGENSCHAFTEN DES EINGEBRACHTEN MATERIALS (TEIL B, * ERHOBEN VON GITTINGER (2015)).....	29
TABELLE 9: EIGENSCHAFTEN DES EINGEBRACHTEN MATERIALS (TEIL C, FÜR RAUMBELASTUNG 1 U. 1,5 KG OTM·M ⁻³ ·D ⁻¹ KEINE DATEN VERFÜGBAR).....	29
TABELLE 10: MITTELWERTE MIT STANDARDABWEICHUNG UND STICHPROBENUMFANG FÜR DIE BEOBACHTETEN PROZESSPARAMETER IN ABHÄNGIGKEIT ZUR RAUMBELASTUNG.....	31
TABELLE 11: ERGEBNISSE DES T-TESTS FÜR DIE GASKOMPONENTEN CH ₄ , H ₂ S UND H ₂ ZWISCHEN DEN BEIDEN BETRIEBSTEMPERATUREN GEGLIEDERT NACH RAUMBELASTUNG (TEMPERATUR: M = MESOPHIL, T = THERMOPHIL) ...	41
TABELLE 12: MITTELWERT MIT STANDARDABWEICHUNG UND STICHPROBENUMFANG FÜR DEN SPEZIFISCHER BIOGAS- BZW. METHANERTRAG FÜR DIE EINZELNEN RAUMBELASTUNGEN UND BETRIEBSTEMPERATUREN (NORMIERT AUF 30 TAGE LAUFZEIT).....	42
TABELLE 13: VOLUMETRISCHE METHANERTRÄGE DES GÄRRESTS PRO TAG (NORMIERT AUF 30 TAGE LAUFZEIT).....	43
TABELLE 14: ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER PHYSIKALISCHEN UND CHEMISCHEN ANALYSEN	44
TABELLE 15: ELEMENTARANALYSEN DES FERMENTERINHALTES UND DAS ENTSPRECHENDE THEORETISCHE METHANPOTENTIAL (TEMPERATUR: M = MESOPHIL, T = THERMOPHIL)	49

FORMELVERZEICHNIS

FORMEL 1: ACETOKLASTISCHE METHANOGENESE	8
FORMEL 2: HYDROGENOTROPHE METHANOGENESE.....	8
FORMEL 3: SEVERITY-FAKTOR.....	12
FORMEL 4: BESCHICKUNGSMENGE.....	21
FORMEL 5: HYDRAULISCHE VERWEILZEIT	21
FORMEL 6: VOLUMEN DES TROCKENEN GASES IM NORMZUSTAND.....	22
FORMEL 7: KORREKTUR DES METHANGEHALTES IM TROCKENEN GAS.....	23
FORMEL 8: THEORETISCHES BIOGASPOTENTIAL.....	24

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ANOVA.....	Analysis of variance
BHKW	Blockheizkraftwerk
CSB.....	Chemischer Sauerstoffbedarf
EEA	European Energy Agency = Europäische Energieagentur
EEV.....	energetischer Endverbrauch
EU	Europäische Union
FNR	Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V.
HRT	Hydraulic Retention Time = hydraulische Verweilzeit
NH ₄ -N.....	Ammonium-Stickstoff
NREL	National Renewable Energy Laboratory
oTM	organische Trockenmasse
RB	Raumbelastung
SD	Standard Deviation = Standardabweichung
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen = Gesamt-Kjeldahl-Stickstoff
TM	Trockenmasse
VDI.....	Verein Deutscher Ingenieure

1. Einleitung

Das Europäische Parlament und der Rat haben in ihrer Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung erneuerbarer Energieträger Leistungsziele für alle Mitgliedstaaten festgesetzt (EC, 2009). Die EU will bis 2020 20% der benötigten Energie aus erneuerbaren Quellen erzeugen. Im Verkehrssektor soll der Anteil 10% betragen. Weiters sollen die Treibhausgasemissionen um 20% verringert werden. Die Bioenergie wird aus drei Kategorien an Rohstoffen (Landwirtschaft, Forstwirtschaft und biogener Abfall) für drei Hauptverwendungen (Transport, Wärme und Strom) erzeugt. Bis 2050 sollen 75% des Bruttoendenergieverbrauchs der EU aus erneuerbaren Energiequellen kommen (EUROPÄISCHE KOMMISSION, 2011). Der Biogastechnologie kommt in diesem Zusammenhang eine erhöhte Bedeutung zu (BAXTER ET AL., 2014). Es kann elektrische und thermische Energie dezentral produziert werden. Als problematisch wird die Nutzungskonkurrenz zwischen Futtermittel- und Energieerzeugung gesehen (KRETSCHMER ET AL., 2012). In Deutschland beispielsweise wurden im Jahr 2015 35% des angebauten Maises zur Biogaserzeugung verwendet (FNR, 2015). Zur Entspannung dieser Konkurrenz bietet sich die Verwendung von landwirtschaftlichen Reststoffen an. Diese Reststoffe stellen meist faserige, strohartige Biomasse dar (BALLESTEROS ET AL., 2002). Aufgrund der makromolekularen Struktur dieses Materials haben anaerobe Bakterien einen erschwerten Zugriff auf die energiehaltige Zellulose und Hemizellulose. Die Vorbehandlung der Biomasse ermöglicht einen Aufschluss der Lignozellulose und somit eine bessere biologische Verfügbarkeit derselben (ZHENG ET AL., 2014). Neben der mechanischen und chemischen besteht die Möglichkeit der thermischen Vorbehandlung. Hierbei wird die halmgutartige Biomasse unter Druck mit gesättigtem Wasserdampf bei bis zu 260 °C behandelt. Am Ende der Behandlung wird der Druck schlagartig reduziert und die Biomasse in einen Expansionstank „geschossen“ wobei die Lignozellulose-Komplexe teilweise aufgeschlossen werden (SUN & CHENG, 2002), weshalb dieser Vorgang auch Steam-Explosion genannt wird. Es konnte anhand von vorangegangenen Experimenten gezeigt werden, dass durch den Biomasseaufschluss mittels Steam-Explosion deutlich höhere spezifische Methanerträge erzielt werden können, als bei der nativen Biomasse (BAUER ET AL., 2009; LIEBENEINER, 2010). Für die Praxis ist es interessant, welche Gaserträge sich in einem kontinuierlichen Verfahren erzielen lassen und wie der Gesamtprozess auf einen ausschließlichen Betrieb mit Maisstroh aus Steam-Explosion-Vorbehandlung reagiert.

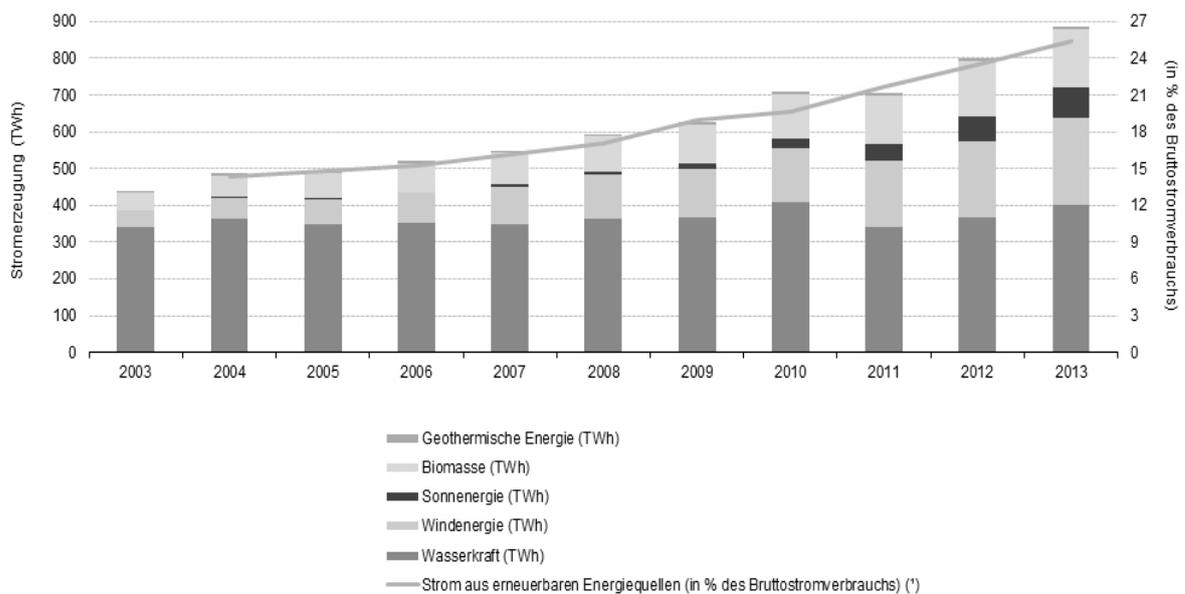
2. Stand des Wissens

2.1. Die Bedeutung der Biogaserzeugung in der EU und Österreich

Zur Umsetzung der Ziele der Richtlinie 2009/28/EG müssen entsprechende Rahmenbedingungen im Bereich Infrastruktur und Ökonomie geschaffen werden. Die Richtlinie gibt hier verschiedene Maßnahmen vor. In Artikel 7 beispielsweise wird geregelt, dass nachhaltig produzierter Strom bei der Berechnung von Tarifen für die Übertragung und Verteilung nicht benachteiligt werden darf. Dadurch sollen die Bevorzugung von Ballungszentren verhindert und den Rand- und einkommensschwachen Gebieten ein erleichterter Zugang zum Energienetz gewährleistet werden. Die Mitgliedsstaaten werden in Artikel 10 verpflichtet, Tarifinformationen zum Anschluss von Anlagen, die Gas aus erneuerbaren Quellen erzeugen, von den Fernleitungsnetz- und Verteilernetzbetreibern zu erheben und zu veröffentlichen. Im Zuge dessen sollen Transparenz und diskriminierungsfreie Kriterien vorgewiesen werden. Ebenso werden die Mitgliedsstaaten dazu aufgefordert, den Ausbau der Fernwärme/-kältenetze und des Gasnetzes prüfen, um die Einspeisung aus dezentralen erneuerbaren Energiequellen zu erleichtern (EC, 2009).

Die Nationalstaaten haben sich verpflichtet, im Rahmen der „Nationalen Aktionspläne für erneuerbare Energie“ (NREL) ihre Energieproduktion aus nachhaltigen Quellen zu erhöhen. Österreich hat sich entsprechend dem Aktionsplan verpflichtet, seinen Anteil an erneuerbaren Energien am Bruttoendenergieverbrauch von 24,4% im Basisjahr 2005 auf 34% im Jahr 2020 zu erhöhen. Dies erfordert eine Senkung des Endenergieverbrauchs um 13%, sowie eine Erhöhung der erneuerbaren Energieproduktion um 18% bis 2020 (KETTNER, 2010). In Abbildung 1 ist die Entwicklung der Energieerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen der Jahre 2003 bis 2013 dargestellt. Es konnte zwischen den Jahren 2003 und 2013 eine Steigerung des Anteiles an erneuerbarer Energieproduktion von rund 13% am Bruttoenergieverbrauch auf knapp 27% erzielt werden. Im Jahre 2009 lag der von der EU-28 am Bruttoendenergieverbrauch abgedeckte Anteil bei 6,1%. Die Primärenergieproduktion aus Biomasse beträgt 100,6 Mtoe im Jahr 2009. Davon stammen 72,5 Mtoe aus fester Biomasse, 8,4 Mtoe aus Biogas, 7,7 Mtoe aus Siedlungsabfällen und 12,1 Mtoe aus Biotreibstoffen (BAXTER ET AL., 2014). Es ist zu beachten, dass bei den in diesem Kapitel beschriebenen Daten der EU-28 Zypern noch nicht miteinbezogen ist. Bis 2020 könnten laut Europäischer Umweltagentur (EEA) 2,7 PWh und bis 2030 3,4 PWh Energie aus Biomasse produziert werden (EEA, 2006). Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt die European

Biomass Association (AEBIOM). Sie prognostiziert für 2020 eine Energieproduktion aus Biomasse von 2,6 PWh und für 2030 3,5 PWh (AEBIOM, 2010). Auf eine höhere Schätzung von 4,4 PWh in 2020 und 4,1 PWh in 2030 kommt ELBERSEN ET AL. (2012). Er geht nach einer Steigerung bis 2020 von einem erneuten Rückgang bis 2030 aus.



(*) 2003: nicht verfügbar.

Abbildung 1: Energieerzeugung der EU-28 aus erneuerbaren Energiequellen zwischen 2003 und 2013 (EUROSTAT, 2016)

Für die Steigerung der Energieproduktion aus erneuerbaren Quellen bietet sich vor allem holz- und strohartige Biomasse an. 2020 sollen 56% der produzierten erneuerbaren Energie aus Biomasse stammen (BENTSEN ET AL., 2014). Im Jahr 2009 betrug die installierte Leistung von Biostromkraftwerken 25,1 GW in der EU-28, wovon rund 80% auf Anlagen aus der Holz- und Abfallverwertung entfielen. Die restlichen 20% (5 GW) entfallen auf Biogasanlagen (SZABÓ & MONFORTI-FERRARIO, 2011). Entsprechend den nationalen Aktionsplänen für erneuerbare Energien soll die gesamte installierte Leistung auf 43 GW im Jahr 2020 steigen. Hierfür sollen Anlagen zur Nutzung fester Biomasse 30 GW beisteuern, Biogasanlagen 11 GW und Anlagen zur Verwertung flüssiger Biokraftstoffe 2 GW (BAXTER ET AL., 2014). Dem entsprechend legen die nationalen Aktionspläne das Augenmerk auf die erhöhte Nutzung von Biomasse.

In Österreich wurden 2014 30,2% des Bruttoinlandsverbrauchs durch erneuerbare Energien gedeckt. Davon entfielen 63,9% auf holzartige Biomasse (Brennholz, Pellets, Briketts, Hackgut, Rinde, Sägenebenprodukte, etc.) als Brenn- oder Kraftstoffe (exkl. Wasserkraft). Biogas deckte

5,2% des Bruttoinlandsverbrauch ab. Zur Deckung des energetischen Endverbrauchs (EEV) trugen holzbasierte Biomasse 68,2% und Biogas 1% bei. Betrachtet man die Anteile der jeweiligen Energieträgergruppen am EEV in den Wirtschaftssektoren, zeigt sich, dass der Sektor Landwirtschaft an erster Stelle 42,2% seines EEV durch erneuerbare Energien deckt, gefolgt vom Sektor Haushalt an zweiter Stelle mit 29,5% (STATISTIK AUSTRIA, 2016). Dies deutet auf die Fähigkeit von erneuerbarer Energieproduktion hin, die technischen Anforderungen für den ruralen, dezentralen Bereich zu erfüllen. Es zeigt auch die Möglichkeit auf, landwirtschaftliche Produkte in einem lokalen Wertschöpfungs- und Versorgungskreislauf zur Energieproduktion einzusetzen.

BENTSEN ET AL. (2014) empfiehlt holzartigen Reststoffen aus der Land- und Forstwirtschaft den Vorzug zu geben. Damit kann der Konkurrenzdruck zwischen Nahrungs- bzw. Futtermittel- und Energieproduktion gesenkt und eine erhöhte Versorgungssicherheit geschaffen werden.

2.2. Potentiale der Maisstrohnutzung

Als Rohstoff für die energetische Nutzung bietet sich das Stroh der Maispflanze (*Zea mays L.*) an, da Mais neben Weizen und Reis zu den wichtigsten, und damit meistproduzierten Nahrungsmitteln zählt (GÄNZ, 2011). Im Jahr 2012 wurden weltweit 0,8 Mrd. Mt Mais geerntet (FAO, 2016). Es besitzt ein Korn-Stroh-Verhältnis von 1:1,3, womit für einen mittleren Kornertrag von $6,8 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ eine theoretische Strohmenge von $8,84 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ berechnet werden kann. In der Praxis dürfte diese Menge aufgrund der Erntetechnik allerdings deutlich niedriger liegen (THRÄN & KALTSCHMITT, 2001). In Abbildung 2 sind die Anteile an den Ernterückständen nach Kulturpflanzen ersichtlich. Maisanbau zeichnet sich demnach für 18,8% der gesamten Ernterückstände verantwortlich. Die Gesamtmenge an Ernterückständen der EU-28 wird auf 258 Mt trocken pro Jahr geschätzt. Die Verteilung derselben ist aber, wie in Abbildung 3 ersichtlich, nicht gleichmäßig über Europa verteilt. Vor allem Deutschland, Dänemark und Frankreich haben hohe Aufkommen an landwirtschaftlichen Ernterückständen. In Österreich ist die Distribution des Aufkommens, geografisch bedingt, auf den Norden und Osten des Landes beschränkt.

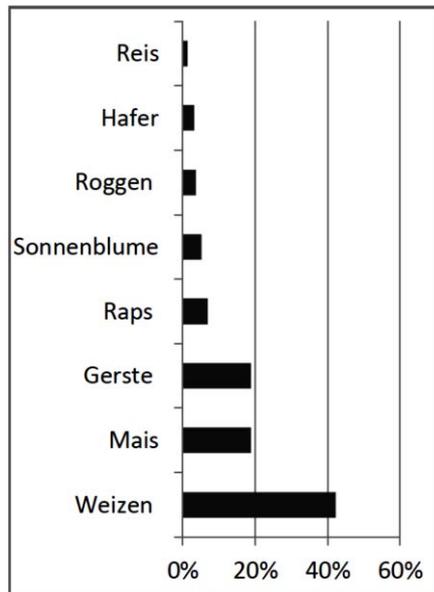


Abbildung 2: Anteil an Ernterückständen nach Kulturpflanzen in den EU-28, nach SCARLAT ET AL. (2010)

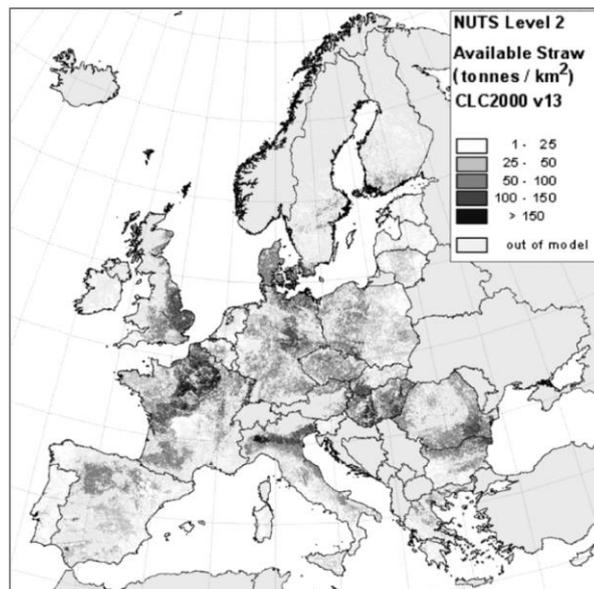


Abbildung 3: Geographische Verteilung der energetisch verfügbaren Ernterückstandsmenge in t·km⁻² der EU-28, nach MONFORTI ET AL. (2013)

Es steht allerdings nicht die Gesamtmenge an Ernterückständen zu Verfügung. Gehäckselt und eingearbeitet, oder als Mist ausgebracht, ist das Stroh wichtig für die Humusbilanz des Bodens. Eine vollständige Ernte des Strohs würde demnach eine Degradierung des Bodens bewirken. Welche Menge am Feld belassen werden sollte, hängt stark vom Standort ab (MÜNCH, 2008). Für die EU stehen demnach nur 111 Mt von gesamt 258 Mt Stroh pro Jahr zu Verfügung (SCARLAT ET AL., 2010).

Die Menge an geerntetem Stroh hängt maßgeblich von den lokal gegebenen Rahmenbedingungen ab (THRÄN & KALTSCHMITT, 2001):

Konkurrierende Nutzung: Wird Stroh in Regionen mit beispielsweise hoher Dichte an Freizeittierhaltung, wie den Niederlanden, als Einstreu oder zur Futterbeimischung benötigt, entsteht dadurch eine entsprechend hohe Nachfrage. Diese wiederum kann den Strohpreis soweit steigern, dass die energetische Nutzung des Strohs nicht mehr wirtschaftlich betrieben werden kann.

Wachstumsbedingungen: Die klimatischen, geografischen und standörtlichen Bedingungen vor Ort sind von wesentlicher Bedeutung für die Menge des anfallenden Strohs. Dies umfasst eine Bandbreite zwischen 2 t·ha⁻¹·a⁻¹ in Griechenland bis maximal 8 t·ha⁻¹·a⁻¹ in Frankreich oder Deutschland.

Erntebedingungen: Für die umweltverträgliche und ökonomisch sinnvolle Nutzung von Stroh zur Energieerzeugung wird im Falle der Verbrennung ein weitestgehend trockenes und damit gut

lagerfähiges Produkt benötigt. Während der Erntezeit sind daher einige aufeinanderfolgende Tage an trockenem Wetter notwendig. In Ländern wie Schweden oder Finnland ist dies nur teilweise gewährleistet, was zu erheblichen Ernteaussfällen führen kann. In Schweden beispielsweise wird aus diesem Grund nur ein Fünftel der anfallenden Strohmenge als nutzbar eingestuft.

Räumliche Verteilung der Anbauggebiete: Einschränkungen in der Nutzung können sich durch die räumliche Verteilung von Anbauflächen und Nutzungsstandorten ergeben. Bezüglich des Transportes bedingt die geringe Energiedichte von Stroh eine geringe wirtschaftliche Transportdistanz, da darüber hinaus der Transport mehr Energie benötigen würde, als die Verwertung des Strohs erzeugt.

Die Verwendung von Stroh in Heizwerken hat sich gegenüber Holzprodukten und -abfällen als nachteilig erwiesen. Stroh weist eine niedrigere Energiedichte als Holz auf. Die höheren Gehalte an Stickstoff, Chlor und Kalium sind für die verstärkte Bildung von Luftschadstoffen verantwortlich. Weiters ist der Ascheerweichungspunkt von Stroh niedriger als jener von Holz, was Probleme in der Feuerungstechnik mit sich bringt (HARTMANN, 2001).

Der Wassergehalt von Maisstroh liegt zum Erntezeitpunkt Ende Sommer, Anfang Herbst bei rund 50% in feldgetrocknetem Zustand. Dadurch wird der Heizwert im Falle einer Ganzpflanzennutzung von $17 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$ auf $7 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$ reduziert. Das Stroh der *Triticale* beispielsweise hat in trockenem Zustand ebenfalls einen Heizwert von $17 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$. Durch den niedrigeren Feuchtegehalt am Feld von 15% wird der Heizwert nur auf rund $14,3 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$ gesenkt (KALTSCHMITT & WIESE, 1993). Entsprechend letzteren Überlegungen ist Maisstroh wenig für eine feuerungstechnische Verwertung geeignet. Die Verwertung im Biogasprozess bietet sich deswegen an. Da Maisstroh als halmgutartige Biomasse auch hohe Anteile an Lignozellulose aufweist, sind entsprechende Maßnahmen zur Vorbehandlung vorzunehmen.

2.3. Der anaerobe Fermentationsprozess

Der anaerobe Abbau von organischer Masse zu Biogas geschieht in mehreren Stufen und wird durch viele verschiedene Lebensgemeinschaften von Mikroorganismen umgesetzt. Abbildung 4 zeigt die Stufen des anaeroben Fermentationsprozesses und die wichtigsten Ausgangs- und Zwischenprodukte.

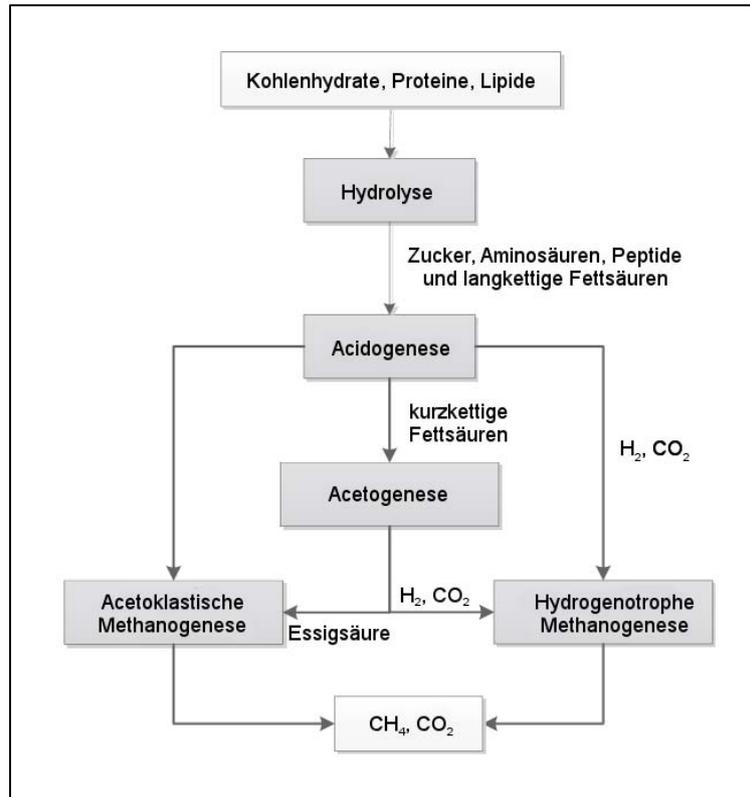


Abbildung 4: Schema der anaeroben Fermentation, nach ZHENG ET AL. (2014)

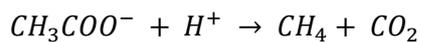
Biogene Einsatzstoffe setzen sich immer aus den organischen Grundkomponenten der Kohlehydrate, Proteine und Lipide zusammen. In Tabelle 1 sind die wichtigsten organischen Bestandteile mit ihren Vorkommen in der Pflanze, der Abbaubarkeit und ihrem jeweiligen theoretischen Biogasertrag angeführt. Es sind fast alle organischen Komponenten im Fermentationsprozess umsetzbar. Allein das Lignin gilt als nahezu unverwertbar (LIEBENEINER, 2010), worauf in Kapitel 2.4 näher eingegangen wird. Diese meist komplexen organischen Stoffe werden in der ersten Stufe hydrolysiert, d.h. in weniger komplexe Verbindungen gespalten. Hierzu zählen vor allem Zucker, langkettige Fettsäuren, Peptide und Aminosäuren. In der zweiten Stufe, der Acidogenese, werden die Verbindungen in kurzkettige Fettsäuren umgewandelt. Einen Zwischenschritt stellt die Acetogenese dar, im Zuge derer die Fettsäuren in Essigsäure umgewandelt werden. Die Acetogenese ist ein energiezehrender Prozess und wird nur ermöglicht, da die Umwandlung der Produkte in Methan ein energieliefernder Prozess ist. In einer engen mikrobiologischen Lebensgemeinschaft kann also der entsprechende Energietransfer stattfinden (RAMOS, 2003). Im dritten und letzten Schritt werden die Säuren hauptsächlich in Methan und Kohlendioxid veratmet. Dies geschieht auf zwei verschiedenen Wegen: der acetoklastischen und der hydrogenotrophen Methanogenese. In Formel 1 und 2 sind die chemischen Reaktionen aufgeführt. Über welchen Weg das Biogas gebildet wird, hängt

stark von der Raumbelastung ab. Während bei niedriger Raumbelastung die acetoklastische Bildung überwiegt, ist es bei hoher Raumbelastung die hydrogenotrophe. Sie ist somit der vorherrschende Bildungsweg von Methan in den meisten Biogasanlagen (FNR, 2013).

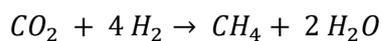
Tabelle 1: Vorkommen und anaerobe Abbaubarkeiten verschiedener Naturstoffe sowie deren theoretisch mögliche Biogaserträge

Naturstoff	Vorkommen	anaerobe Abbaubarkeit	theo. Biogasertrag [l _N ·kg ⁻¹ oTM]
Cellulose	Zellwand	schwer	960
Hemizellulose	Zellwand	mittel	k.A.
Lignin	Zellwand	kaum	ca. 0
Fette	Speicherorgane	leicht	1.400
Proteine	Zellplasma	leicht	900

LIEBENEINER (2010)



Formel 1: Acetoklastische Methanogenese



Formel 2: Hydrogenotrophe Methanogenese

2.4. Charakterisierung von holzartiger Biomasse

Strohartige Biomasse besitzt eine spezielle Charakteristik im Hinblick auf den chemischen bzw. makromolekularen Aufbau. Zellulose (Abbildung 5) ist der am häufigsten vorkommende organische Bestandteil. Sie besteht aus Glukoseeinheiten, die über β-1-4-glycosidische Verbindungen zu Ketten verknüpft sind. Durch die polaren OH-Endgruppen bilden sich intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken aus, wodurch sich ein stabiler Zellulose-Komplex bildet und Mikrofibrillen entstehen. Sind diese Fibrillen geordnet strukturiert, wird von einem kristallinen Bereich gesprochen. Stehen sie ungeordnet zueinander wird es als amorpher Bereich bezeichnet. Die Mikrofibrillen können nicht nur über intermolekulare Brücken, sondern auch mittels Pektin oder Hemizellulose verbunden werden. Dieser Verbund wird als Makrofibrille bezeichnet, welche wiederum als Hauptbestandteil der Zellwand zur Grundstruktur der Pflanze maßgeblich beiträgt. Dieser Komplex kann auf natürlichem Wege nur durch bestimmte Enzyme (Cellulasen) hydrolysiert werden. Nach vollständiger Hydrolyse, also der Spaltung des reinen Zellulosepolymers, bleibt Glukose als Einfachzucker zurück. Dieser ist von der anaeroben Lebensgemeinschaft gut umsetzbar (STAMATELATOU ET AL., 2012).

Hemizellulose ist ein Heteropolymer, das hauptsächlich aus Pentosen wie Xylose und Arabinose, aus Hexosen wie Glukose und Mannose, und Säuren wie der Glucuronsäure besteht. Bei der

Struktur der Hemizellulosen lassen sich vier verschiedene Bindungsarten unterscheiden: unverzweigte, verzweigte, helixförmige und pektinhaltige Ketten. Der Verbund von Hemizellulose mit Zellulose einerseits, und Lignin andererseits, wird durch kurz-kettige, verzweigte Seitenketten begünstigt. Wegen der amorphen Struktur der Hemizellulose ist sie allerdings leichter hydrolysierbar und damit auch für biologischen Abbau anfälliger. Der Feuchtegehalt, pH-Wert und die Temperatur sind dabei kritische Parameter in der thermochemischen Hydrolyse von Hemizellulose (RAMOS, 2003).

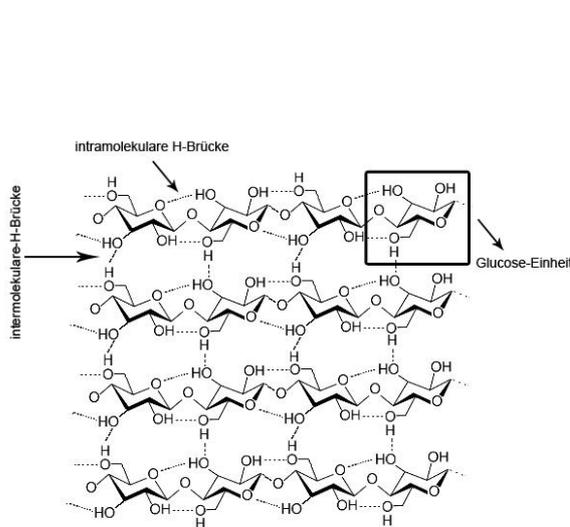


Abbildung 5: Zellulose-Komplex

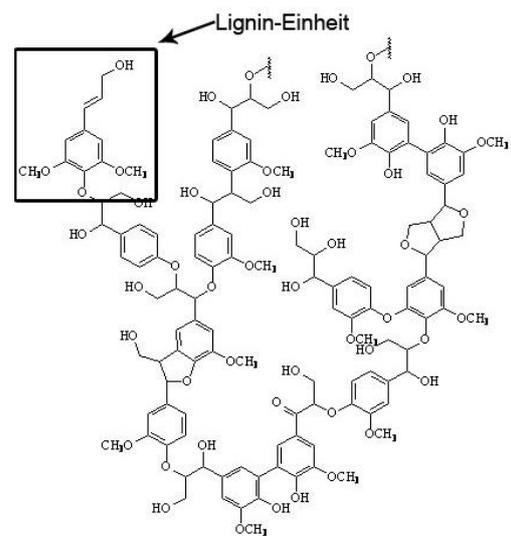


Abbildung 6: Lignin-Komplex (UNIVERSITY OF KENTUCKY, 2013)

In Tabelle 2 sind die verschiedenen Anteile der wichtigsten Komponenten der Biomasse angeführt. Es ist daraus ersichtlich, dass grob 75% der Biomasse aus energiereichen Zucker (Zellulose + Hemizellulose) besteht. Dem steht ein hoher Gehalt an Lignin gegenüber.

Tabelle 2: Anteile von Zellulose, Hemizellulose und Lignin in verschiedenen Stroharten

Rohstoff	Zellulose	Hemizellulose	Lignin
	[% TM]	[% TM]	[% TM]
Maisstroh	37 - 41	20 - 35	6 - 12
Weizenstroh	38 - 50	25 - 27	8 - 19
Miscanthus	37 - 51	22 - 28	16 - 24

nach LIZASOAIN (2012), THEURETZBACHER ET AL. (2014B), STEINMÜLLER & LINDORFER (2010), BAUER ET AL. (2009), CHANG ET AL. (2012)

Im Fermentationsprozess stellt Lignin (Abbildung 6) die größte Herausforderung dar, da es bakteriell als nicht abbaubar gilt (siehe Tabelle 1). Lignin umschließt in einem Komplex mit Hemizellulose die Zellulose. Dies verhindert den enzymatischen Zugriff auf dieselbe und somit

auch die Umsetzung in Methan. Lignin ist also einerseits selbst kaum abbaubar, andererseits verhindert es auch den Abbau der energiereichen Komponenten.

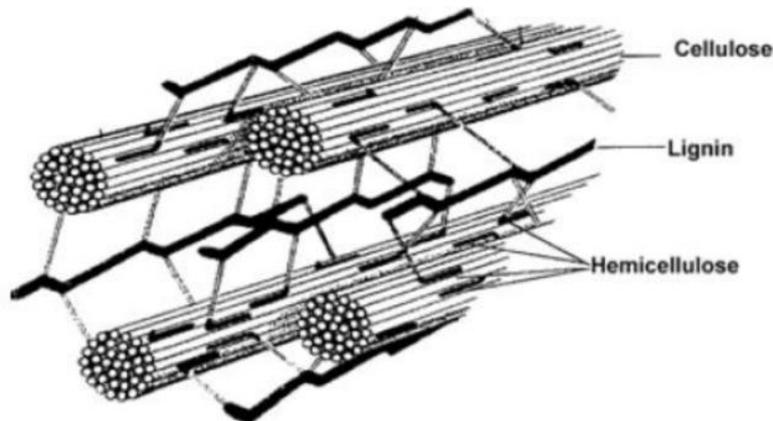


Abbildung 7: Struktur des Lignozellulose Komplexes (ENERGIE-SOLAIRE.OVH.ORG, 2016)

Der Umgang mit Lignin stellt somit einen entscheidenden Faktor für die Wirtschaftlichkeit der Verwertung von strohartiger Biomasse dar. Vorbehandlungstechnologien sind für eine Ertragssteigerung wesentlich (STAMATELATOU ET AL., 2012). Es gibt verschiedene Vorbehandlungsmethoden, die meist auf die Zerstörung des besagten Lignozellulose-Komplexes abzielen.

2.5. Vorbehandlung lignozellulosehaltiger Biomasse

Wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, ist die unbehandelte lignozellulosehaltige Biomasse wegen ihrer inhärenten Eigenschaften beständig gegen den mikrobiellen Abbau. Daher muss besagtes Material vor der Nutzung behandelt werden, um die Zellulose- und Hemizellulose-Komplexe dem Abbau durch Enzyme zugänglich zu machen. Eine effektive und ökonomisch sinnvolle Behandlung muss aber auch anderen Voraussetzungen genügen (TAHERZADEH & KARIMI, 2008):

- Erzeugung gut aufschließbarer Zellulose
- Verhinderung der Zellulose- und Hemizellulosezersetzung
- Vermeidung der Bildung von Hemmstoffen (Furfural und Hydroxymethylfurfural) für den biologischen Abbau
- Geringer Energiebedarf
- Kostenreduktion durch Zerkleinerung der Biomasse
- Vermeiden von teuren Vorbehandlungsreaktoren
- Geringe Produktion von Reststoffen
- Verwendung keiner, oder nur weniger Chemikalien

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Vorbehandlung, die in drei große Gruppen zusammengefasst werden können: die physikalische, chemische und biologische Vorbehandlung. Durch diese Methoden wird die spezifische Oberfläche der Partikel vergrößert und die Kristallinität bzw. der Polymerisationsgrad gesenkt.

Unter die physikalische Vorbehandlung fällt jede Vorbehandlung, die nicht biologisch oder chemisch durchgeführt wird (Wasser zählt hier nicht als Chemikalie, ZHENG ET AL., 2014).

Bei der chemischen Behandlung kommen Stoffe der Säuren, Basen und anderen Oxidationsmittel zum Einsatz. Eine Behandlung mit Basen hat das Aufquellen des Materials zur Folge, wodurch die Angriffsfläche erhöht wird. Im Unterschied zur Säurebehandlung löst sich bei der Anwendung von Oxidationsmittel nicht nur die Hemizellulose, sondern auch das Lignin, wodurch es allerdings zu Verlusten von Zellulose kommen kann (TAHERZADEH & KARIMI, 2008). Die biologische Vorbehandlung nimmt Pilze, Bakterien und Enzyme zu Hilfe. Diese Methode zielt hauptsächlich auf den biologischen Abbau der Hemizellulose, sowie des Lignins, ab. Als Vorteil gilt der geringe Einsatz an Energie und Chemikalien sowie eine geringe Umweltbelastung. Aufgrund der langen Vorbehandlungsdauer und der Konkurrenz um die Kohlehydrate mit den nachgeschalteten Organismen der Fermentation ist der Einsatzbereich beschränkt (TAHERZADEH & KARIMI, 2008). In Tabelle 3 sind verschiedene Vorbehandlungen mit der Bewertung wichtiger Prozesseigenschaften aufgeführt.

Tabelle 3: Bewertung verschiedener Vorbehandlungsmethoden für lignozellulosehaltige Biomasse

Vorbehandlung	Erhöhung der Angriffsfläche	Dekristallinisation von Zellulose	Lösung von Hemizellulose	Lösung von Lignin	Veränderung der Ligninstruktur	Bildung von Furfural und HMF
Physikalische Vorbehandlung						
Mechanisch	●	●				
Bestrahlung	●	○	○			○
Steam-Explosion	●		●	○	●	●
Hydrothermolysse	●	NB	●	○	○	○
Chemische Vorbehandlung						
Katalysierte Steam-Explosion	●		●	○ ●	○ ●	●
Säurebehandlung	●		●	○	●	●
Alkalische Behandlung	●		○	○ ●	●	○
Oxidative Behandlung	●	NB		○ ●	●	○
Biologische Vorbehandlung	●	NB	●	●	●	

○ = geringer Einfluss; ● = wesentlicher Einfluss; NB = nicht bestimmt; leeres Feld = kein Effekt

GITTINGER (2015) nach ZHENG ET AL. (2014)

2.6. Steam-Explosion-Prozess

Während des Steam-Explosion-Prozesses wird das native Material gemeinsam mit gesättigtem Wasserdampf auf Temperaturen zwischen 140 – 260 °C unter entsprechend großem Druck von 0,7 – 5 MPa erhitzt. Diese Vorbehandlungsbedingungen werden für einen bestimmten Zeitraum, der zwischen wenigen Minuten bis zu zwei Stunden liegt, konstant gehalten. Anschließend wird der Druck schlagartig reduziert und die behandelte Biomasse in einen Expansionstank „geschossen“. Während dieses Vorganges findet eine explosive Dekompression statt, die das Wasser in den Poren der Biomasse verdampfen lässt und dadurch mikro-, bzw. makromolekulare Strukturen aufgebrochen werden. Es erhöht sich dem entsprechend die Angriffsfläche für Mikroorganismen (SUN & CHENG, 2002).

Die Effektivität der Steam-Explosion-Vorbehandlung wird vor allem durch die Partikelgröße des eingebrachten Materials, der Verweilzeit im System, und der Prozesstemperatur bestimmt. Bezüglich der Partikelgröße ist auf einen effektiven Wärmeübergang innerhalb des Partikels zu achten. Bei zu großen Partikeln kann sich unter Umständen die Wärme nicht schnell genug verteilen, wodurch es zu einer Überhitzung der Partikeloberfläche kommt, und unerwünschte Stoffe entstehen können. Weiters können Wärme und Wasserdampf nicht bis zum Kern des Partikels vordringen, wodurch ein verschlechterter Aufschluss erzielt wird.

Unter wirtschaftlicher Betrachtung muss hier ein Kompromiss zwischen dem Grad der Zerkleinerung und dem dafür betriebenen Aufwand (Energie, Zeit, Material) gefunden werden (BALLESTEROS ET AL., 2002).

Zur prägnanten Charakterisierung der Behandlungsbedingungen während der SE-Vorbehandlung wird oft ein Faktor aus Verweilzeit und Behandlungstemperatur verwendet, der sogenannte Severity-Faktor. Dieser wird entsprechend Formel 3 berechnet (OVEREND ET AL., 1987) und stellt somit ein Maß für die Gesamtintensität der Vorbehandlung dar.

$$SF = \log \left(t \cdot \exp \left[\frac{T - 100}{14.75} \right] \right)$$

Formel 3: Severity-Faktor

t Verweilzeit in min
T Temperatur in °C

Der Aufschluss des Lignozellulosekomplexes lässt sich unter dem Mikroskop nachvollziehen, wie es THEURETZBACHER (2012) mit Grünschnitt aus einem Milchviehbetrieb durchgeführt hat (Abbildung 8). Bei der unbehandelten Probe erkennt man die kristalline Parallelstruktur der Fibrillen, die von dem Lignozellulosekomplex umschlossen werden. In Abbildung 8 sieht man die

Zerstörung dieser kristallinen Struktur, wodurch die Monosaccharide mikrobiell besser zugänglich werden. THEURETZBACHER (2012) wie GITTINGER (2015) wiesen jedoch auch nach, dass über einem gewissen Severity-Faktor teils erhebliche Methanverluste auftreten können.

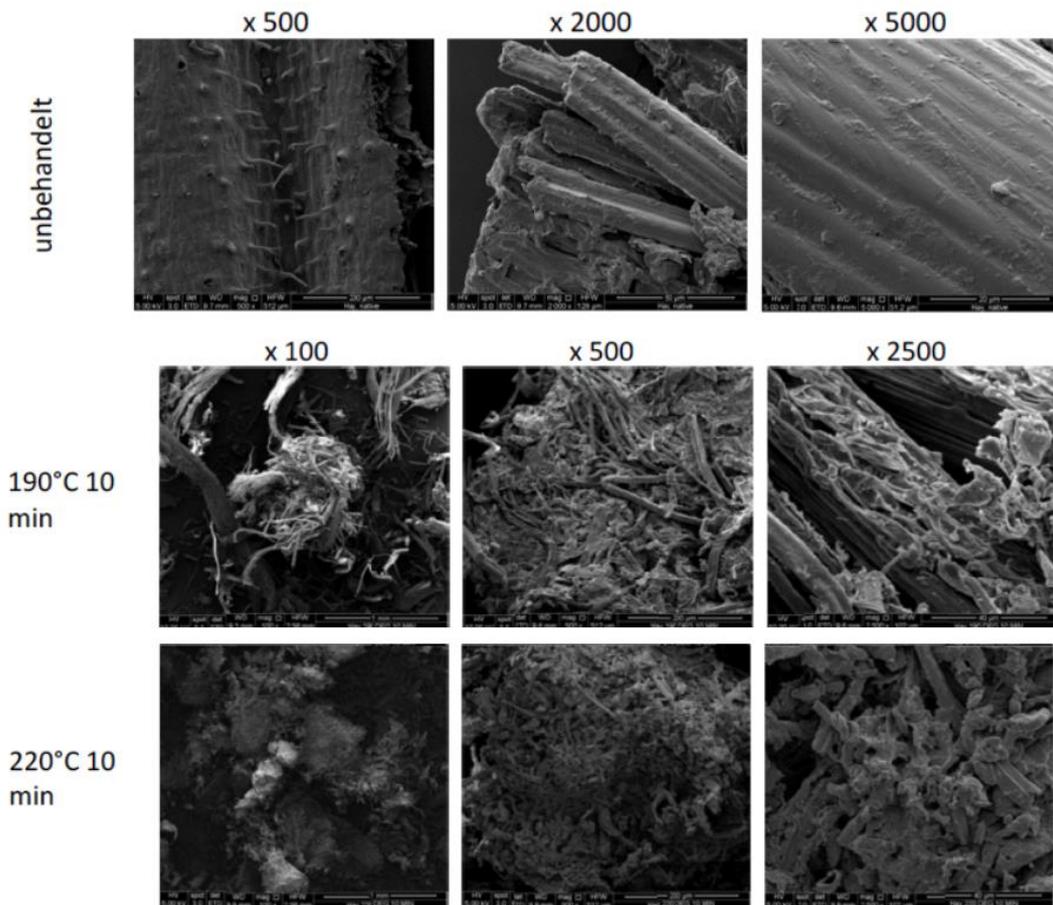


Abbildung 8: Elektronenmikroskop-Aufnahmen von Grünschnitt unbehandelt und nach der SE-Behandlung, nach THEURETZBACHER (2012)

2.7. Biologisches Methanpotential von lignozellulosehaltiger Biomasse

Für die Charakterisierung des Steam-Explosion-Materials ist vor allem der Gasertrag, respektive der Methanertrag von Interesse. Hierzu wurden bereits einige Studien durchgeführt. BAUER ET AL. (2009) beispielsweise hat Gärversuche mit Weizenstroh durchgeführt. Es wurde Material mit Partikelgrößen von 0,5 – 1 mm verwendet, womit ein spezifischer Methanertrag von $276 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM}$ für das native Material gemessen wurde. LIEBENEINER (2010) führte ebenfalls Versuche mit Weizenstroh durch, allerdings wurde das Material hier nur auf eine Partikelgröße von 3 cm zerkleinert. Er fand damit einen etwas niedrigeren Methanertrag von $242 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM}$

für die native Probe. Der niedrigere Ertrag könnte, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, an der höheren Partikelgröße liegen.

LIEBENEINER (2010) und THEURETZBACHER ET AL. (2014b) führten ähnliche Versuche auch mit *Miscanthus giganteus* durch. Während LIEBENEINER (2010) einen spezifischen Methanertrag für das unbehandelte Material von 279 l_N·kg⁻¹ oTM bei einer Partikelgröße von 3 mm fand, konnte THEURETZBACHER (2014b) lediglich einen spezifischen Methanertrag von 84 l_N·kg⁻¹ oTM feststellen. Dieser deutliche Unterschied könnte laut UELLEND AHL ET AL. (2008) auf den Erntezeitpunkt von THEURETZBACHER (2014b) im Winter zurückzuführen sein, da mit fortschreitendem Jahr die Lignifizierung in der Pflanze zunimmt und somit die mikrobielle Abbaubarkeit abnimmt.

Über den spezifischen Methanertrag von Maisstroh finden sich in der Literatur nur wenige Daten. CHANG ET AL. (2012) beispielsweise fand in seinem Versuch einen spezifischen Methanertrag von 101 l_N·kg⁻¹ oTM für Maisstroh mit einer Partikelgröße < 3 mm. Dies liegt im Bereich des, von THEURETZBACHER ET AL., (2014b) ermittelten Wertes für *Miscanthus*. Für Maisstroh fand THEURETZBACHER ET AL., (2014b) allerdings einen deutlich höheren Wert von 253 l_N·kg⁻¹ oTM. Auf Grund der vorhandenen Daten lässt sich keine haltbare Begründung für diesen großen Unterschied finden.

Diese Versuche wurden im Batch-Verfahren durchgeführt. Auf Grund der besseren Praxisnähe ist es sinnvoll, die Eigenschaften des Materials in einem kontinuierlichen Gärverfahren zu untersuchen. Dies wurde, wie der Literatur zu entnehmen ist, noch selten durchgeführt. LIEBENEINER (2010) betrieb einen kontinuierlichen Gärversuch mit unbehandeltem Landschaftspflegematerial. Die Beschickung erfolgte entsprechend den Raumbelastungen 1, 2 und 3 kg oTM·m⁻³·d⁻¹. Weiters wurden parallel zwei verschiedene Temperaturen von 40 °C für die mesophile Betriebsweise, und 55 °C für die thermophile Betriebsweise untersucht. Die Ergebnisse für die (spezifischen) Methanerträge sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Methanertrag von Landschaftspflegematerial bei unterschiedlicher Raumbelastung und Prozessführung

Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	Mesophil			Thermophil		
	CH ₄ -Anteil [%]	Methanertrag [l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	spezifischer Methanertrag [l _N ·kg ⁻¹ oTM]	CH ₄ -Anteil [%]	Methanertrag [l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	spezifischer Methanertrag [l _N ·kg ⁻¹ oTM]
1	54	221	221	53	263	263
2	53	356	178	54	379	190
3	53	617	206	50	534	178

LIEBENEINER (2010)

Hier wird deutlich, dass mit zunehmender Raumbelastung auch der Gesamtmethanertrag pro Tag steigt, während auf Grund der verkürzten hydraulischen Verweilzeit der spezifische Methanertrag pro kg oTM abnimmt. Der Ausreißer unter mesophiler Bedingung bei Raumbelastung $2 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ wird mit mangelhafter Durchmischung begründet (LIEBENEINER, 2010).

Ein weiterer kontinuierlicher Versuch wurde von ALKAYA ET AL. (2010) mit Mischungen aus Rindergülle (70% der oTM) und verschiedenen Reststoffen aus der Landwirtschaft (30% der oTM) durchgeführt. Der Versuch fand unter thermophiler Bedingung mit einer Raumbelastung von $3 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ statt. ALKAYA ET AL. (2010) erzielten einen spezifischen Methanertrag von $181 \text{ l}_N\cdot\text{kg oTM}^{-1}$, welcher leicht unter den Werten von LIEBENEINER (2010) liegt. Dies ist wahrscheinlich auf das unterschiedliche Material zurückzuführen.

2.8. Gärversuche mit Material aus der Steam-Explosion-Behandlung

Für Gärversuche mit Material aus der SE-Vorbehandlung gibt es eine überschaubare Anzahl an Studien, wobei wesentlich öfter Batch-Verfahren angewandt wurden als kontinuierliche.

Wie schon in Kapitel 2.7 erwähnt, führte BAUER ET AL. (2009) Versuche mit SE-Weizenstroh für verschiedene Severity-Faktoren zur Ermittlung des biologischen Methanpotentials durch. Dabei wurde der höchste spezifische Methanertrag bei einem Severity-Faktor von 3,5 (180 °C, 15 min Verweilzeit) bei $331 \text{ l}_N\cdot\text{kg oTM}^{-1}$ festgestellt. Dies stellt gegenüber der nativen, unbehandelten Biomasse eine Steigerung um 20% dar.

THEURETZBACHER ET AL. (2014b) führte ähnliche Versuche mit SE-*Miscanthus giganteus* durch. Er fand den höchsten spezifischen Methanertrag von $345 \text{ l}_N\cdot\text{kg oTM}^{-1}$ bei einem Severity-Faktor von 4,24 (210 °C, 10 min), also bei einer höheren Vorbehandlungsintensität als BAUER ET AL. (2009). Damit konnte er den spezifischen Methanertrag auf das 3,1-fache gegenüber der nativen Biomasse steigern.

In einem weiteren Versuch ermittelte THEURETZBACHER ET AL. (2014a) spezifische Methanerträge für Maisstroh aus SE-Vorbehandlung bei verschiedenen Vorbehandlungsintensitäten von 143 °C, 160 °C und 176 °C bei einer Verweilzeit von 30, 60 und 120 min. Der höchste spezifische Methanertrag lag bei $335 \text{ l}_N\cdot\text{kg oTM}^{-1}$ mit einem Severity-Faktor von 3,24 (200 °C, 2 min), also deutlich unter dem optimalen Severity-Faktor für die Behandlung von *Miscanthus*. Im Vergleich zur nativen Biomasse konnte der spezifische Methanertrag um 32% erhöht werden.

GITTINGER (2015) führte Analysen mit Maisstroh aus Steam-Explosion-Vorbehandlung durch (Tabelle 4).

Tabelle 4: Biologisches Biogas- und Methanpotential für Maisstroh aus Steam-Explosion-Vorbehandlung

Probe	TM	SD	oTM	SD	spezifischer Biogasertrag	SD	spezifischer Methanertrag	SD	Methananteil [%]
	[% FM]		[% TM]		[l _N ·kg ⁻¹ oTM]		[l _N ·kg ⁻¹ oTM]		
unbehandelt	86,0	0,7	94,3	0,1	501	10,2	305	2,9	61
140°C 2 min	45,5	0,1	93,3	0,1	568	x	324	x	57
140°C 5 min	42,7	1,1	92,2	0,2	455	11,7	279	7,7	61
140°C 10 min	33,0	0,1	94,6	0,2	510	26,5	313	14,3	61
140°C 15 min	18,9	0,0	91,8	0,1	594	13,1	362	11,5	61
160°C 2 min	51,1	0,3	91,6	0,3	625	17,9	372	0,9	59
160°C 5 min	43,4	1,3	93,4	0,2	548	19,6	327	14,4	60
160°C 10 min	32,2	0,2	91,5	0,1	519	20,8	314	12,6	60
160°C 15 min	29,2	0,6	94,2	0,1	478	12,1	289	8,2	60
180°C 2 min	51,6	0,7	93,5	0,1	535	12,5	321	8,9	60
180°C 5 min	45,3	0,0	92,4	0,1	505	33,6	303	23,1	60
180°C 10 min	31,6	0,5	92,6	0,1	537	33,4	316	22,3	59
180°C 15 min	22,6	0,4	91,5	0,2	565	9,8	321	5,8	57
200°C 2 min	49,3	0,4	94,0	0,1	578	28	340	8,8	59
200°C 5 min	35,6	0,4	93,6	0,1	525	12,8	300	10,8	57
200°C 10 min	28,0	0,4	92,8	0,1	490	23	281	9,7	57
200°C 15 min	20,3	0,2	91,8	0,0	445	8,5	245	2,1	55
220°C 2 min	37,8	0,2	92,1	0,1	481	3,1	273	0,8	57
220°C 5 min	34,9	0,2	91,2	0,0	405	18,2	237	10,3	59
220°C 10 min	28,7	0,3	91,6	0,0	400	3,1	223	11,9	56
220°C 15 min	24,2	0,2	90,8	0,1	396	11,6	221	7,9	56

GITTINGER (2015)

Die Daten lassen gut erkennen, dass bei niedrigem Severity-Faktor ein Maximum beim spezifischen Biogas- und Methanertrag liegt; konkret bei 160 °C und 2 min Vorbehandlungszeit. Weiters ist zu sehen, dass die Trockenmasse mit zunehmender Behandlungsdauer und generell mit höherem Severity-Faktor abnimmt, was unter anderem auf die erhöhte Menge an eingebrachten Wasserdampf zurückzuführen ist. Allerdings verringert sich auch der spezifische Methanertrag um 40,6% gegenüber dem maximalen Methanertrag und um 27,5% gegenüber dem nativen Material. Auch der Methangehalt im Biogas hat eine leicht abnehmende Tendenz. Ein kontinuierlicher Gärversuch mit Materialien aus der SE-Vorbehandlung wurde von RISBERG ET AL. (2013) durchgeführt. Im Zuge dieses Versuches wurde Rindergülle, in verschiedenen Verhältnissen gemischt mit SE-Weizenstroh, verwendet. Das Weizenstroh wurde mit einem Severity-Faktor von 4,23 (210 °C, 10 min) vorbehandelt und dann entsprechend gemischt. Es

wurden weiters zwei verschiedene Betriebstemperaturen untersucht. Die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Spezifischer Methanertrag von Gülle und SE-Weizenstroh bei unterschiedlicher Prozessführung

Substratmischung	Prozessführung	Raumbelastung	Methananteil	Methanertrag	Spez. Methanertrag
Verhältnis Gülle/ SE Weizenstroh in Prozent (% oTM)		[kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	[%]	[l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	[l _N ·kg ⁻¹ oTM·d ⁻¹]
75/25 (SE)	mesophil	2,5	53-58	450 - 525	180 - 210
78/22 (SE)	thermophil	2,8	51-55	364 - 392	130 - 140

nach RISBERG ET AL. (2013)

Aus den Resultaten kann abgeleitet werden, dass unter der mesophilen Betriebstemperatur trotz leicht niedrigerer Raumbelastung ein höherer volumetrischer als auch spezifischer Gasertrag erzielt wurde.

KRATKY & JIROUT (2015) ermittelten ebenfalls das biologische Methanpotential für Weizenstroh. Sie erzielten einen maximalen spezifischen Methanertrag von 343 l_N·kg⁻¹ oTM bei einer Behandlungstemperatur von 170 °C bei einer Verweilzeit von 20 min, was eine Ertragssteigerung von 41% gegenüber dem nativen Material darstellt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Spezifische Methanerträge für SE-Weizenstroh für verschiedene Behandlungen

Material	spez. Methanertrag [l _N ·kg ⁻¹ oTM]	SD	Erhöhung CH ₄ [%]
nativ	243	49	Referenz
170 °C/20 min	343	23	41
185 °C/40 min	299	29	23
200 °C/60 min	334	43	38

nach KRATKY & JIROUT (2015)

ESTEVEZ ET AL. (2014) führte Versuche mit semi-kontinuierlicher Beschickung durch. Sie verwendete hierfür als Material *Salix viminalis*, ebenfalls mit einem Severity-Faktor von 4,23 (210 °C, 10 min) vorbehandelt. Dies wurde mit Rindergülle im Verhältnis 2:3 auf Basis der oTM gemischt. Als Referenz diente ein Reaktor, welcher ausschließlich mit Gülle beschickt und mit einer Raumbelastung von 2,6 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ bei thermophilen Bedingungen betrieben wurde. Im Zuge dieses Versuches wurde ein maximaler volumetrischer Methanertrag von 482 l_N·m⁻³·d⁻¹ festgestellt. Der höchste spezifische Methanertrag lag bei 185 l_N·kg⁻¹ oTM·d⁻¹, mit einem durchschnittlichen Methangehalt im Biogas von 48 %.

3. Zielsetzung

Maisstroh wird unter anderem als Rohstoff für die Feuerungstechnik verwendet. Durch die Ernte des Strohs werden dem Boden jedoch Kohlenstoff sowie Nährstoffe entzogen. Bei sachgemäßer Bewirtschaftung einer Biogasanlage kann der Gärrest (somit auch Teile des Kohlenstoffs und große Teile der Nährstoffe) auf das Feld rückgeführt werden. Dazwischen kann eine nachhaltige Energieproduktion stattfinden. Die großen Herausforderungen im Betrieb mit Maisstroh sind meist eine schlechte Durchmischung im Fermenter und der langsame Abbau des Maisstrohs. Diese halmgutartige Biomasse besitzt hohe Anteile an Lignin, bzw. starke Lignozellulose-Komplexe. Sie erschweren die mikrobielle Umsetzung während der Fermentation erheblich. Um den Zugang zu den abbaubaren Stoffen zu ermöglichen, muss der Lignozellulose-Komplex aufgebrochen werden, wodurch eine Vorbehandlung notwendig wird. Steam-Explosion stellt eine vielversprechende Vorbehandlungsmethode dar. Diese Vorbehandlungsmethode muss als Resultat einen gesteigerten Methanertrag aufweisen, damit die energetischen Kosten für die Vorbehandlung zumindest kompensiert werden. Dies erfordert die Bestimmung des spezifischen Methanertrags unter verschiedenen Bedingungen.

Da die Erfahrung bezüglich der kontinuierlichen Fermentation von Steam-Explosion-Maisstroh überschaubar ist, soll das Ziel dieser Arbeit das Monitoring eines Durchflussverfahrens inkl. automatischer Fütterung mit besagtem Material sein. Es stellen sich in Anbetracht des Versuches folgende Fragen:

Wie ist das eingebrachte Material charakterisiert?

- Wie hoch ist die TM und oTM des eingebrachten Materials?
- Wie hoch ist der spezifische Biogas- bzw. Methanertrag?
- Wie sehen die chemische Zusammensetzung und das theoretische Methanpotential aus?

Wie verhält sich der Fermentationsprozess bei verschiedenen Raumbelastungen und Temperaturen?

- Wie entwickeln sich Prozessparameter wie TM, oTM, Stickstoff-Gehalt, Ammonium-Gehalt, CSB und elementare Zusammensetzung?
- Welche Unterschiede bestehen bei verschiedenen Raumbelastungen?
- Welche Unterschiede bestehen zwischen meso- und thermophilen Bedingungen?

4. Material und Methode

Der in dieser Arbeit beschriebene Versuch wurde von GITTINGER (2015) aufgebaut und begonnen. Er hat den Versuch mit den Raumbelastungen 1/1,5 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ betrieben und weiter unten beschriebene Daten erhoben. Für eine vollständige Auswertung der Versuchsergebnisse wurden auch die von GITTINGER (2015) erhobenen Daten neu ausgewertet.

4.1. Material

Das verwendete Einbringmaterial wurde in der Steam-Explosion-Anlage von Biogas Systems GmbH in Parndorf aufbereitet. Die Behandlung wird in folgender Weise durchgeführt:

Das Maisstroh wird mittels einer Strohmühle auf eine maximale Partikelgröße von 5 cm zerkleinert. Das zerkleinerte Material wird mit Nutzwasser vermengt und in den Vorkonditionierungstank eingebracht. Hier wird das Gemisch während der Beförderung mittels Förderschnecke mit Wasserdampf vorgewärmt, bis es in den „Feed Tank“ transportiert wird. Diese Kammer wird mit Ventilen geschlossen und mittels Restwärme des verwendeten BHKW beheizt. Durch die Temperaturerhöhung verdampft das Wasser aus dem Gemisch und erhöht den Druck auf 8,5 bar bei 173°C. Bei Erreichen der besagten Bedingung wird die Biomasse über ein Ventil in den Hydrolysetank eingebracht. Dort verweilt sie für 15min. Während des Aufenthalts im Hydrolysetank wird mittels Rührwerk eine homogene Wärmeverteilung in der Biomasse gewährleistet und die Bildung von Schichtungen verhindert. Nach der festgesetzten Haltezeit wird über eine Druckblende der Druck schlagartig auf Atmosphärendruck verringert, wodurch das Wasser in der Biomasse sofort verdampft und einen Aufschluss der Biomasse ermöglicht. Durch diese „Explosion“ gelangt das großteils verflüssigte Material über eine Druckleitung in den Expansionstank und von dort in den „Blow Tank“. Von hier kann das behandelte Material entnommen werden. Für den Versuch wurde das Material in Fässer gefüllt und bei 4°C gelagert.



Abbildung 9: Fass mit Steam-Explosion-Material für den Durchflussversuch

4.2. Durchflussversuch

Der Gärversuch im kontinuierlichen Verfahren wurde ebenfalls nach der VDI Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe“ durchgeführt (VDI 4630). GITTINGER (2015) startete den Versuch und betrieb ihn mit den Raumbelastungen 1/1,5 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹. Die Versuchsanlage bestand aus vier Fermentern mit einem Fassungsvermögen von je 150 Litern (Abbildung 10 zeigt zwei davon) aus rostfreiem Stahl. Zum Start der Versuchsanlage kam Impfschlamm aus den Biogasanlagen in Ziersdorf und Parndorf zum Einsatz. Die Anlage in Parndorf verwendete bereits vorher SE-Maisstroh und war somit mikrobiell an das Material angepasst. Von den vier Fermentern wurden zwei unter mesophilen (40 °C ± 1 °C) und die anderen zwei unter thermophilen (55 °C ± 1 °C) Prozessbedingungen geführt. Durch ein senkrecht mittig platziertes Rührwerk wurde eine gute Durchmischung gewährleistet und die Bildung von Schwimmschichten minimiert. Das Rührwerk wurde automatisch mit einer eingestellten Lauf- und Pausenzeit von jeweils 10 Minuten betrieben.



Abbildung 10: Fermenter (150l) im Durchflussversuch



Abbildung 11: Einbringtrichter (oben) mit Peristaltikpumpe zur Dosierung des Einbringmaterials und Gaszähler

Das täglich einzubringende Material wurde in einen über den Fermentern befindlichen Glastrichter gefüllt, der ebenfalls ein senkrecht platziertes Rührwerk besaß, um die Homogenität des Materials während der Einbringungsintervalle zu gewährleisten. Aus diesen Glasbehältern wurde das Material mittels elektronisch gesteuerten Peristaltikpumpen in die Fermenter eingebracht. Die Intervalle mussten entsprechend dem Trockenmassegehalt des Materials und der Raumbelastung manuell justiert werden. Es wurde jede Stunde einmal eingebracht.

Die Füllstände waren auf den Glastrichtern markiert, um die eingebrachte Menge kontrollieren zu können.

Zur Bestimmung der Beschickungsmenge wurde folgende Formel 4 verwendet:

$$BM = \frac{RB \cdot FV}{TM \cdot oTM}$$

Formel 4: Beschickungsmenge

BM	Beschickungsmenge der Frischmasse in kg·d ⁻¹
RB	Raumbelastung in kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹
FV	Fermentervolumen in m ³
TM	Trockenmasseanteil des Substrats [1]
oTM	organischer Trockenmasseanteil des Substrats [1]

Da sich die hydraulische Verweilzeit mit der Beschickungsmenge veränderte, musste diese jedes Mal mit Formel 5 neu berechnet werden. Sie gibt an, wie lange es dauert, bis sich das Fermentervolumen einmal zur Gänze durch die Beschickungsmenge erneuert hat.

$$HV = \frac{FV}{BM}$$

Formel 5: Hydraulische Verweilzeit

HV	Hydraulische Verweilzeit in Tagen
FV	Fermentervolumen in l
BM	Beschickungsmenge in kg·d ⁻¹

Der Versuch mit den Raumbelastungen 1/1,5 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ wurde von 4.6. 2014 bis 31.10. 2014 und die Raumbelastung von 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ von 10.5. 2015 bis 4.7. 2015 durchgeführt. In der Zwischenzeit wurde die Raumbelastung schrittweise auf den neuen Zielwert erhöht. Eine Auswertung dieser Daten würde die Überwachung der notwendigen Parameter bezüglich der Prozessstabilität verschlechtern. Für die Auswertung wurde daher die stabile Phase der Raumbelastung von 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ an die vorherigen Messphasen angehängt – in weiterer Folge als Versuchszeitraum bezeichnet.

Es wurde dem Fermenterinhalt regelmäßig Harnstoff zugefügt, da Stroh nur ein C/N-Verhältnis von 100:1 besitzt (REINHOLD & FRIEDRICH, 2012), während das Optimum laut FNR (2016) zwischen 10:1 bis 30:1 liegt. Es wurde während der Raumbelastungen 1/1,5 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ ein Zielwert von 1,5 g NH₄-N·l⁻¹ Fermenterinhalt, und während der Raumbelastung von 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ ein Zielwert von 2,5 g NH₄-N·l⁻¹ Fermenterinhalt angestrebt.

4.2.1. Gas-Analyse

Die Gasqualität wurde einmal täglich gemessen. Hierfür wurde jeweils ein leerer, gasdichter Beutel mit offenem Verschlussventil an den Gasauslass der Fermenter angeschlossen und mit

Gas befüllt. Danach wurden alle Beutel verschlossen und der Inhalt mit dem Mehrgas-Messgerät Dräger x-am 7000 der Gehalt an CH₄, CO₂, O₂, H₂S und H₂ gemessen.

4.2.2. pH-Wert

Der pH-Wert im Fermenter wurde mit einem im Fermenter eingebauten pH-Meter gemessen und einmal täglich niedergeschrieben. Alle zwei Wochen wurde mit einem zuvor kalibrierten pH-Meter (C933 multiparameter analyser von Consort) der Wert verifiziert.

4.2.3. Auswertung der Ergebnisse aus den Gärversuchen im Batch- und kontinuierlichen Verfahren

Der Gasertrag wurde mit Trommelgaszählern Typ TG 05 der Firma Ritter kontinuierlich gemessen. Entsprechend der Gastemperatur und dem Differenzdruck zwischen Gas und Atmosphäre wurden die Erträge in Normliter umgerechnet. Einmal täglich wurde der Zählerstand niedergeschrieben.

Die Berechnung der Daten wurde entsprechend dem, in der VDI 4630 festgelegten Weg berechnet. Ziel der Berechnungskette war es, die erhobenen Daten für eine standardisierte Bedingung zu korrigieren und dann auf die oTM zu beziehen.

Im ersten Schritt mussten die erhobenen Gasvolumina auf die Standardbedingung von 273 °K und 1013 hPa Atmosphärendruck, also Normliter [l_N] des trockenen Gases, korrigiert werden. Weiters wurde der Wasserdampf mathematisch entfernt. Zu diesem Zweck wurden vor jeder Messung die Gastemperatur (= Raumtemperatur) und Luftdruck aufgezeichnet. Formel 6 zeigt die entsprechende Korrektur.

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

Formel 6: Volumen des trockenen Gases im Normzustand

V_0^{tr}	Volumen des trockenen Gases im Normzustand in mlN
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; $T_0 = 273 \text{ °K}$
p_0	Normdruck; $p_0 = 1013 \text{ hPa}$
T	Temperatur des Biogases oder des umgebenden Raumes in °K

Für die Berechnung des volumetrischen Methanertrages mussten die beiden Hauptkomponenten des Biogases (Methan und Kohlendioxid) in Summe auf einen volumetrischen Anteil von 100% hochgerechnet werden (Formel 7).

$$C_{korr}^{tr} = C_{CH_4(CO_2)} \cdot \frac{100}{C_{CH_4} + C_{CO_2}}$$

Formel 7: Korrektur des Methangehaltes im trockenen Gas

C_{korr}^{tr} :	korrigierte Konzentration der Biogaskomponente im trockenen Gas in Vol.-%
C_{CH_4/CO_2} :	gemessene Konzentration an Methan (oder Kohlenstoffdioxid) im Gas in Vol.-%
C_{CH_4} :	gemessene Methankonzentration im Gas in Vol.-%
C_{CO_2} :	gemessene Kohlenstoffdioxidkonzentration im Gas in Vol.-%

Der spezifische Biogasertrag wurde in Bezug auf die organische Trockenmasse (oTM) in Normliter [$l_N \cdot kg^{-1}$ oTM] angegeben. Somit ist der Wert unabhängig von Wasser- und Aschegehalt und mit Ergebnissen anderer Messungen vergleichbar. Zur Bestimmung des Gesamtbiogas- und Methanertrags musste die korrigierte spezifische Biogas- bzw. Methanproduktion der einzelnen Zeitabschnitte addiert werden.

4.3. Analysen

4.3.1. Trockenmasse, organische Trockenmasse

Das zu untersuchende Material wurde in dreifacher Wiederholung in Keramiktiegeln über 24 h in einem Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikkator auf Raumtemperatur wurden die Proben gewogen und die Massedifferenz bestimmt, welche die Wassermenge darstellt (DIN, 2001b). Danach wurden die Tiegel im Muffelofen bei 550 °C über 5 h und einer Rampe von 3 h verascht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Exsikkator wurden die Proben gewogen und die Massedifferenz bestimmt. Diese Differenz stellt die Menge der gesamten organischen Verbindungen dar (DIN, 2001a).

4.3.2. Stickstoff-Bestimmung

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffgehalts wurde nach der VDLUFA-Methode durchgeführt (VDLUFA, 2013). Die Analyse wurde jeweils in doppelter Wiederholung durchgeführt und mittels Leerprobe und Acetanilid-Standard validiert. Für die Analyse flüssigen Materials wurden 10 g Probe mit 500 ml destilliertem Wasser verdünnt und jeweils 50 ml der Lösung in einen speziellen 500 ml-Glaskolben pipettiert. Danach wurden zwei Kjeldahl-Tabletten (Zusammensetzung je Tablette: 5 g K_2SO_4 / 0,15 g $CuSO_4$ / 0,15 g TiO_2), Siedesteine und 20 ml 98% H_2SO_4 zugegeben. Die Glaskolben wurden mittels Halterung in den Speed Digester Typ K 439 von Fa. Büchi gestellt, und für 165 min bei 480 °C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der

Kolben in den Destillationsautomat B-324 eingespannt und die Probe unter Zugabe von Natriumhydroxid und Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in einem Erlenmeyer-Kolben, gefüllt mit 60 ml 2% H₂BO₃, aufgefangen. Das Gemisch wurde mit 0,05 molarer Schwefelsäure unter Zuhilfenahme eines Indikators für Ammoniumtitration titriert.

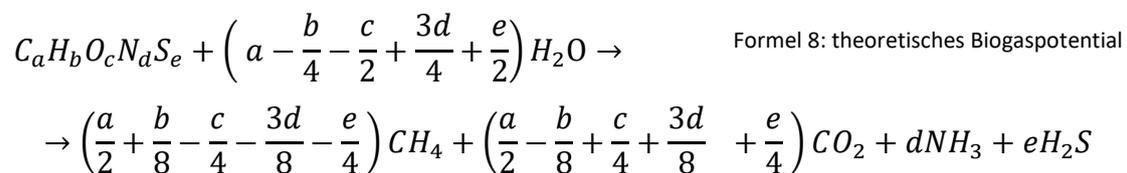
Für die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs wurden ebenfalls 50 ml der verdünnten Probe in 500 ml-Glaskolben pipettiert. Die Proben wurden anschließend ohne Aufschlussvorgang, und dadurch ausschließlich der gelöste Stickstoff, destilliert.

4.3.3. Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung (C, H, N, S) wurde von dem mikroanalytischen Labor der Universität Wien durchgeführt (THEINER, 2016). Zu diesem Zweck wurden die Proben bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf eine Partikelgröße < 1 mm gemahlen. Der Sauerstoffanteil wurde als Rest von C, H, N und S angenommen.

4.4. Theoretisches Biogaspotential

Aufgrund der Elementaranalyse wurde mittels Formel 8 das theoretische Biogas- und Methanpotential errechnet (BOYLE, 1977).



4.4.1. Restgaspotential

Zur Bestimmung des Restgaspotentials wurden aus jedem Fermenter eine Probe gezogen und 400 ml davon in eine Glasflasche eingewogen. Diese wurde anschließend in ein Wasserbad mit der äquivalenten Temperatur zum Fermenter (37 °C / 55 °C) eingesetzt und luftdicht mit einem Eudiometer verbunden. Die produzierte Menge an Biogas wurde regelmäßig notiert und die Gasqualität mit dem Mehrgas-Messgerät Dräger x-am 7000 gemessen. Die Ergebnisse wurden wie in Kapitel 4.2.3 berechnet.

4.4.2. Bestimmung des Zellulose-, Hemizellulose- und Ligningehalts mittels Säurehydrolyse

Die Zellulose, Hemizellulose- und Ligningehalte wurden durch Säurehydrolyse entsprechend der NREL-Methode TP-510-42618 bestimmt (SLUITER ET AL., 2008).

Als erster Schritt wurden die Proben im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und anschließend mittels Messermühle auf eine Partikelgröße < 1 mm gemahlen. Vom so erhaltenen Pulver wurde jeweils 0,3 g in ein hitze- und druckbeständiges Glasgefäß eingewogen und mit 3 ml 72%iger Schwefelsäure versetzt. Danach wurden die Glasgefäße in ein Wasserbecken mit 30 °C eingesetzt und für 1 h kontinuierlich mit Glasstäbchen gerührt, um eine optimale Imprägnierung der Partikel zu gewährleisten. Dann wurden in jedes Gefäß 84 ml doppelt destilliertes Wasser gefüllt, die Schwefelsäure somit auf 4% verdünnt. Anschließend wurden die Glasgefäße mit Schraubverschlüssen abgedichtet und im Autoklaven bei 121 °C für eine Stunde gekocht. Da bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Zuckerverluste auftreten, wurden Standards mit D-(+)Glucose, D-(+)Mannose, D-(+)Galactose, D-(+)Xylose und L-(+)Arabinose erstellt, um den Zuckerrückgewinnungsfaktor berechnen zu können. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben durch Keramik-Glasfilter mittels Vakuum filtriert, wobei Teile der filtrierten Flüssigkeit aufgefangen und für die HPLC-Analyse verwendet wurden. Nach der Filtrierung wurde der Inhalt des Filters mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Exsikkator gewogen. Dann wurden die Glasfilter in einen Muffelofen gestellt, mit einer Rampe von 3 h auf 500 °C erhitzt und über 5 h trocken oxidiert. Nach erneutem Abkühlen unter Atmosphärenabschluss wurde durch Wiegen der Aschegehalt bestimmt. Das Klason-Lignin ließ sich nun aus der Differenz zwischen Trockenmasse und Asche berechnen. Die flüssige Phase des Filtratrückstandes wurde mit einem isokratischen Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC) des Typs Dionex UltiMate 3000 analysiert. Hierbei sollten die Gehalte an Glukose, Mannose, Galactose, Xylose und Arabinose festgestellt werden, aus welchen wiederum Zellulose- und Hemizellulosegehalte errechnet werden konnten. Die Analysen wurden bei einer Temperatur von 80 °C und mit einer 300 x 7.8 mm Rezex™ ROA-Organic Acid H⁺ (8%) Säule der Firma Phenomenex durchgeführt. Als Eluent wurde 5 mM Schwefelsäure bei einer Flussrate von 0,4 ml·min⁻¹ eingesetzt. Für die Kalibrierung des Systems wurden aus den oben erwähnten Monosacchariden jeweils ein Standard erstellt und analysiert. Damit konnte die absolute Messgenauigkeit für die einzelnen Zucker validiert werden. Über die Retentionszeit in der Säule

konnte der Einfachzucker und dessen Menge identifiziert werden. Die gewonnenen Daten wurden mit der Software Chromeleon 6.8 der Firma Dionex ausgewertet.

4.4.3. Chemischer Sauerstoffbedarf

Die Probe wurde mittels einem Ultra-Turrax der Firma IKA homogenisiert und im Verhältnis 1:4 mit deionisiertem Wasser verdünnt. Dies war vonnöten, da die benutzten Küvetten einen Messbereich von 5 – 60 g·l⁻¹ O₂ besaßen, die unverdünnten Proben jedoch deutlich über dem ausgewiesenen Bereich lagen. Im nächsten Schritt wurden 0,2 ml der verdünnten Probe in die Küvette eingebracht und anschließend bei 148 °C für 2 h gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Küvetten in einem zugehörigen Photometer der Firma Hach-Lange analysiert. Das Photometer erkannte anhand des Strichcodes auf der Küvette die benötigte Messkonfiguration. Der erhaltene Wert wurde anschließend mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert, um den finalen CSB zu erhalten.

4.5. Statistische Auswertung und Darstellung

Die statistische Auswertung erfolgte mit dem Programm SPSS V12.

Für die Berechnung wurden die Daten der jeweils letzten Woche der Messperiode verwendet. Die Rohdaten der Raumbelastungen 1/1,5 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ wurden von GITTINGER (2015) übernommen und zusammen mit den neu erhobenen Daten der Raumbelastung 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ ausgewertet. Es sollen signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Raumbelastungen und den beiden Betriebstemperaturen mesophil (40 ± 1 °C) und thermophil (55 ± 1 °C) hinsichtlich der untersuchten Parameter festgestellt werden.

Um signifikante Unterschiede zwischen den Raumbelastungen festzustellen, wurde – getrennt nach Betriebstemperatur – eine einfaktorielle Analyse der Varianzen (ANOVA) durchgeführt. Da eine wesentliche Voraussetzung für ANOVA-Tests die Varianzhomogenität innerhalb der Gruppen ist, wurde als erster Schritt ein Levene-Test mit einem Konfidenzintervall von 95% durchgeführt. Da entsprechend des Levene-Tests manche Variablen eine Inhomogenität der Varianzen aufwiesen, wurde ein Post-Hoc-Test nach SCHEFFE (1947) durchgeführt. Mit diesem Test konnten trotz Varianzhomogenität signifikante Unterschiede zwischen Gruppenpaaren dargestellt werden.

Um signifikante Unterschiede zwischen den beiden Betriebstemperaturen festzustellen, wurde – getrennt nach Raumbelastung – ein t-Test für unabhängige Stichproben durchgeführt. Diesem Test ging ebenfalls eine Levene-Prüfung auf Varianzhomogenität voraus, wonach entschieden

werden konnte, ob die Ergebnisse des t-Tests entweder mit oder ohne Varianzhomogenität ausgewählt werden sollen (es wurden beide t-Werte berechnet).

Für die Zusammenfassung der kumulierten Daten aus dem Gärversuch im Batchverfahren wurden aus den einzelnen Mittelwerten der Fermenter ein kumulierter Mittelwert gebildet und die Standardabweichung mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung errechnet.

Für die Darstellungen über den Messzeitraum (wie vor allem in Kapitel 5.2.3) wurden gesondert mittels SPSS die Wochenmittelwerte mit entsprechenden Standardabweichungen errechnet. Diese wurden jedoch nicht für die sonstigen statistischen Analysen verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Physikalische und chemische Analysen für das eingebrachte Material

In Abbildung 12 und 13 sind die TM [% FM] und oTM [% TM] des Einbringmaterials zu den Zeitpunkten der Anlieferung angegeben. Es sind bei beiden Parametern erhebliche Schwankungen zu sehen. Die Trockenmasse schwankt zwischen min = 12% und max = 28%. Der Durchschnitt liegt bei 22,3% mit SD = 3,9%. Die oTM beträgt im Mittel 63,2% [% TM] mit einer SD = 9% mit einem Minimalwert von 51,1% und einem Maximalwert von 74,9%.

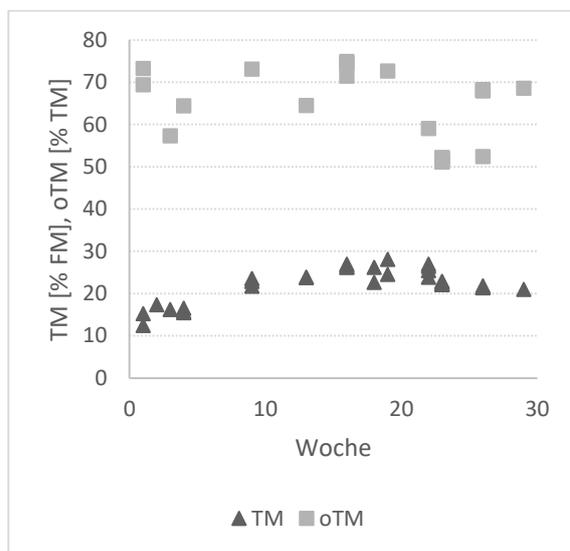


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der TM [% FM] und oTM [% TM] zu den Zeitpunkten der Anlieferung

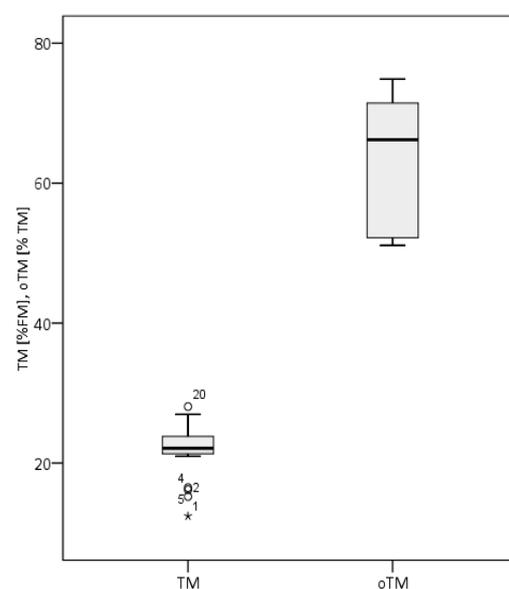


Abbildung 13: Boxplot der TM und oTM des gelieferten Einbringmaterials (n = 22)

In Tabelle 7 ist das eingebrachte Material charakterisiert, wie es für die einzelnen Raumbelastungen verwendet wurde. Der Trockenmassegehalt des Materials schwankt stark zwischen 19 und 28%. Auch bei der organischen Trockenmasse ist eine Schwankung von relativ 20% feststellbar. Dies könnte auf eine erhöhte Sandbelastung im späteren Versuchsverlauf zurückzuführen sein, worauf auch der dementsprechend hohe Ascheanteil hindeutet. In Tabelle 8 ist das Ergebnis der Säurehydrolyse und des Batch-Versuches dargestellt.

In Tabelle 9 sind die elementare Zusammensetzung, das C/N-Verhältnis sowie der theoretische Methanertrag des eingebrachten Materials bei der Raumbelastung 2,5 und 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ dargestellt. Der Kohlenstoffanteil ist mit 56,5% Masseanteil um absolut 10,3% höher, als es

THEURETZBACHER (2012) mit 46,2% bei SE-Heu festgestellt hat. Der von ihm festgestellte Stickstoffgehalt von 1,55% oTM stimmt sehr genau mit dem hier festgestellten überein. Mit 0,09% Schwefelgehalt liegt THEURETZBACHER (2012) leicht unter dem hier festgestellten Wert von 0,13%.

Tabelle 7: Eigenschaften des eingebrachten Materials (Teil A, * erhoben von GITTINGER (2015), CSB wurde zur Vergleichbarkeit auf TM bezogen)

Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	TM		oTM		XA		TKN		CSB
	[% FM]	SD	[% TM]	SD	[% TM]	SD	[% TM]	SD	[g·l ⁻¹ O ₂]
1*	19,1	0,4	68,8	1,2	31,3	1,2	1,2	0,2	123,2
1,5*	25,0	0,3	69,7	0,5	30,3	0,5	1,5	0,4	126,1
2,5*	28,1	0,1	72,6	0,2	27,4	0,2	1,8	0,2	123,6
3,5	22,2	1,2	57,8	8,3	42,2	8,3	1,5	0,2	111,9

Tabelle 8: Eigenschaften des eingebrachten Materials (Teil B, * erhoben von GITTINGER (2015))

Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	Zell.		H-Zell.		Lignin		Spezifischer Biogasertrag		Spezifischer Methanertrag	
	[% TM]	SD	[% TM]	SD	[% TM]	SD	[l _N ·kg ⁻¹ oTM]	SD	[l _N ·kg ⁻¹ oTM]	SD
1*	24,9	1,0	3,3	0,3	31,6	0,7	348,0	9,5	201,5	5,8
1,5*	24,0	0,2	3,2	0,2	33,7	0,4	355,5	14,5	190,5	23,9
2,5*	20,2	1,0	2,4	0,3	40,3	0,4	325,0	0,0	186,0	0,0
3,5	24,8	0,9	2,9	0,1	30,6	0,4	364,1	2,8	209,6	4,9

Tabelle 9: Eigenschaften des eingebrachten Materials (Teil C, Für Raumbelastung 1 u. 1,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ keine Daten verfügbar)

Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	C	H	N	S	O	C/N	theoretischer Methanertrag
	[% oTM]	[1]	[l _N ·kg ⁻¹ oTM]				
2,5	56,4	6,4	2,4	0,3	34,5	23	634,0
3,5	56,5	6,4	1,5	0,1	35,4	37	637,3
3,5	55,6	6,3	1,6	0,1	36,5	35	622,2

Die elementare Zusammensetzung zeigt über den betrachteten Zeitraum ein konstantes Bild. Der Kohlenstoff ist mit rund 56% oTM sehr stabil, während der Stickstoffgehalt leicht zwischen 1,6 und 2,4% oTM schwankt. THEURETZBACHER (2012) stellte für unbehandeltes Heu einen Kohlenstoffgehalt von 46% fest, was mit 10% Unterschied deutlich unter dem hier festgestellten liegt. DE PAOLI ET AL. (2011) führte Elementaranalysen mit Zuckerrohr-Stroh durch und blieb mit 51-53% Kohlenstoffanteil ebenfalls hinter den hier gemessenen Werten zurück. Bezüglich des

Stickstoffgehaltes stellte THEURETZBACHER (2012) einen Wert von 1,55% bzw. DE PAOLI ET AL. (2011) einen Wert zwischen 0,88 und 1,53% fest. In beiden Arbeiten wurde ein niedrigerer Gehalt an Stickstoff festgestellt als in dieser. Damit kann davon ausgegangen werden, dass Maisstroh eine etwas bessere Stickstoffversorgung des Systems gewährleistet. Entsprechend der elementaren Zusammensetzung wurde das theoretische Biogaspotential berechnet und liegt zwischen 622 und $637 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM}$. Verglichen mit den Werten von THEURETZBACHER (2012, $440 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM}$) und DE PAOLI ET AL. (2011, $512\text{-}531 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM}$) liegen die hier festgestellten darüber. Dies ist auf den höheren Kohlenstoffanteil zurückzuführen. Aus den Messdaten wird ersichtlich, dass ein hohes chemisches Potential für die Umsetzung zu Biogas vorhanden ist. Das angelieferte Material wurde bei Bedarf mit Wasser verdünnt. Bei den Raumbelastungen $1/1,5$ und $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ war der Zielwert 10%, bei der Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ war der Zielwert 20% Trockenmasse. In Abbildung 14 ist der TM-Gehalt des eingebrachten Materials über die Versuchsdauer zu sehen. Es ist zu erkennen, dass bei den Raumbelastungen 1 bis $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ein TM-Gehalt von 10-13% eingestellt wurde, bei der Raumbelastung von $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 21-23%. Die Erhöhung der Raumbelastung wurde durchgeführt, um die hydraulische Verweilzeit bei höherer Raumbelastung nicht weiter zu senken. Damit sollte eine bessere Ausnützung des verfügbaren Methanpotentials gewährleistet werden.

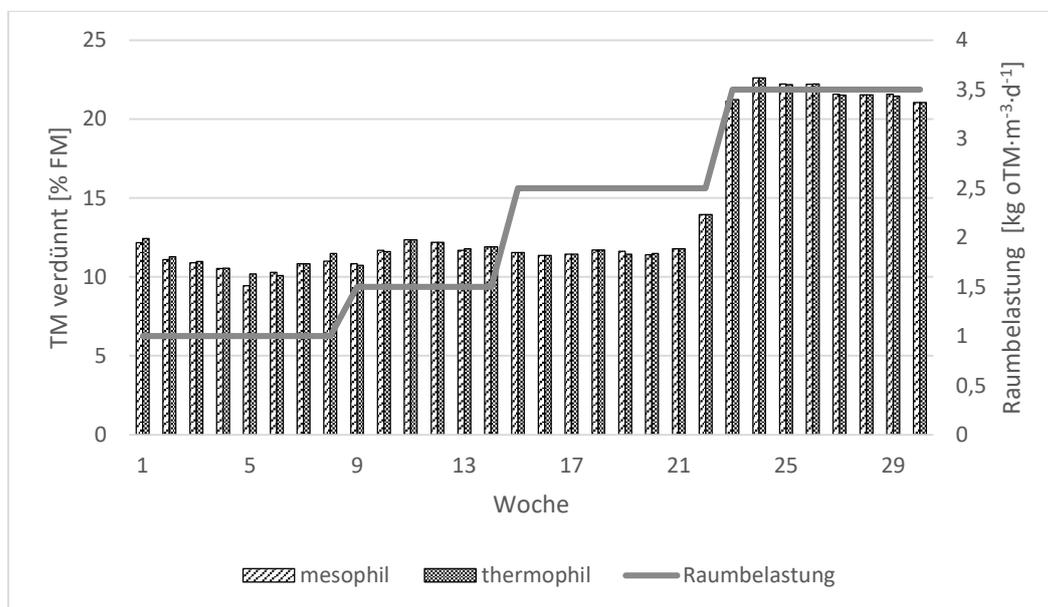


Abbildung 14: TM des verdünnten Einbringmaterials über die Versuchsdauer mit den entsprechenden Raumbelastungen

5.2. Physikalische und chemische Analysen für den kontinuierlichen Gärversuch

Im folgenden Kapitel wird auf die Unterschiede zwischen den verschiedenen Betriebstemperaturen eingegangen. In Tabelle 10 ist die deskriptive Statistik für die gemessenen Prozessparameter in Abhängigkeit zur Raumbelastung und Betriebstemperatur aufgeführt.

Tabelle 10: Mittelwerte mit Standardabweichung und Stichprobenumfang für die beobachteten Prozessparameter in Abhängigkeit zur Raumbelastung

Parameter	Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	mesophil			thermophil		
		n	Mittelwert	SD	n	Mittelwert	SD
Biogasertrag [l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	1	10	341	31	10	432	23
	1,5	10	455	77	10	510	73
	2,5	14	847	66	14	833	67
	3,5	14	1166	233	14	1269	245
Methanertrag [l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	1	10	207	17	10	240	11
	1,5	10	254	38	10	278	38
	2,5	14	464	43	14	451	42
	3,5	14	600	121	14	637	128
spez. Biogasertrag [l _N ·kg oTM·d ⁻¹]	1	10	341	31	10	432	23
	1,5	10	303	52	10	340	49
	2,5	14	339	26	14	333	27
	3,5	14	333	67	14	363	70
spez. Methanertrag [l _N ·kg oTM·d ⁻¹]	1	10	207	17	10	240	11
	1,5	10	169	26	10	185	26
	2,5	14	186	17	14	180	17
	3,5	14	171	34	14	182	36
CH ₄ -Anteil [%]	1	10	61	0	10	56	0
	1,5	10	56	0	10	55	0
	2,5	14	55	0	14	54	0
	3,5	14	51	0	14	52	0
H ₂ S- Konzentration [ppm]	1	10	15	11	10	11	8
	1,5	10	10	7	10	16	21
	2,5	14	17	5	14	26	17
	3,5	0	-	-	0	-	-
H ₂ - Konzentration [ppm]	1	10	96	45	10	80	39
	1,5	10	61	32	10	68	69
	2,5	14	112	23	14	146	75
	3,5	6	273	26	0	-	-
Hydraulische Verweilzeit [d]	1	10	68	1	10	68	0
	1,5	10	59	0	10	59	0
	2,5	14	35	1	14	35	1
	3,5	12	41	0	12	41	0

5.2.1. Einfluss der Raumbelastung auf den mesophilen Fermentationsprozess

Es wurden innerhalb der Betriebstemperatur „mesophil“ die gemessenen Parameter auf signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Raumbelastungen getestet. Die statistische Auswertung wird im Folgenden näher beschrieben.

Volumetrische Gaserträge [$l_N \cdot m^{-3}$ Fermentervolumen $\cdot d^{-1}$]

Die Gaserträge pro Fermentervolumen in [$l_N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$] weisen einen signifikanten Unterschied zwischen den Raumbelastungen auf [$F_{\text{Biogas}}(3, 44) = 90,388$; $p < .001$]. Hier ist allerdings zu beachten, dass der Levene-Test eine Varianzheterogenität mit $p < .001$ aufzeigt. Der Post-Hoc-Test nach Scheffé zeigt signifikante Unterschiede paarweise zwischen den einzelnen Raumbelastungen mit $p < .001$. Allein zwischen der RB^1 und $RB^{1,5}$ kann kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($p = .338$). Die Gaserträge steigen mit zunehmender Raumbelastung, womit sich der von GITTINGER (2015) festgestellte Trend fortsetzt. Das gleiche Bild zeigt sich bei der Betrachtung der Methanerträge pro Fermentervolumen über die einzelnen Raumbelastungen ($F_{\text{Methan}}(3, 44) = 77,076$, $p < .001$), wobei auch hier eine Varianzheterogenität mit $p < .001$ vorliegt. Es können zwischen allen Raumbelastungen signifikante Unterschiede mit $p < .001$ festgestellt werden, außer zwischen den Raumbelastungen 1 und $1,5 \text{ kg oTM} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ ($p = .556$).

Die Ergebnisse zeigen ein ähnliches Bild verglichen mit den Versuchen von LIEBENEINER (2010), der kontinuierliche Gärversuche mit Landschaftspflegematerial bei den Raumbelastungen 1, 2 und $3 \text{ kg oTM} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ durchführte. Auch hier konnte ein zunehmender Methanertrag mit steigender Raumbelastung festgestellt werden. Auffällig ist hierbei, dass LIEBENEINER (2010) meist höhere Erträge mit der alleinigen Verwendung von geschnittenem Landschaftspflegematerial erzielte. Bei der Raumbelastung $1 \text{ kg oTM} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ erreichte er einen um $16,51 l_N$ höheren Methanertrag als im gegenständlichen Versuch. Die weiteren Raumbelastungen unterscheiden sich zwischen den beiden Versuchen, wodurch sie sich nicht direkt vergleichen lassen. Es lässt sich aber feststellen, dass LIEBENEINER (2010) bei der Raumbelastung von $3 \text{ kg oTM} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ mit einem Ertrag von $617 l_N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ um $16,8 l_N$ mehr erzielte, als in diesem Versuch bei $3,5 \text{ kg oTM} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ Raumbelastung. RISBERG ET AL. (2013), welcher eine Mischung von Weizenstroh aus Steam-Explosion Vorbehandlung mit Rindergülle verwendete, stellte bei der Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTM} \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ einen Methanertrag zwischen 450 und $525 l_N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ fest. Der in diesem Versuch erzielte Methanertrag bei der gleichen Raumbelastung liegt bei $464 l_N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ und damit

im von RISBERG ET AL. (2013) festgestellten Bereich. ESTEVEZ ET AL. (2014) stellte bei einer Raumbelastung von $2,6 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ mit einer Mischung aus SE-Salix und Gülle einen Methanertrag von $556 \text{ l}_N\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ fest und liegt mit 92 l_N Unterschied deutlich über dem in diesem Versuch festgestellten Methanertrag.

Spezifische Gaserträge [$\text{l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{oTM}\cdot\text{d}^{-1}$]

Betrachtet man die Biogaserträge pro kg organischer Trockenmasse, zeigt sich entsprechend Tabelle 10 eine abnehmende Tendenz (nur bei Raumbelastung $1,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ist ein Ausreißer zu erkennen). Dies wurde auch bei Versuchen von LIEBENEINER (2010) festgestellt, welcher bei zunehmender Raumbelastung einen kontinuierlich abnehmenden spezifischen Methanertrag erzielte.

Entsprechend der statistischen Analyse können jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Raumbelastungen festgestellt werden ($F_{\text{Biogas}}(3, 44) = 1,407$; $p = .253$). Auch der Post-Hoc-Test nach Scheffé zeigt keinerlei signifikante Unterschiede. Dies ist unter Umständen auch der hydraulischen Verweilzeit zuzurechnen, da der spezifische Methanertrag von ihr abhängt und sie sich über den Versuchszeitraum geändert hat.

Ein anderes Bild zeigt sich bei Betrachtung des spezifischen Methanertrages. Hier kann bei Varianzhomogenität ein signifikanter Unterschied zwischen den Raumbelastungen festgestellt werden ($F_{\text{Methan}}(3, 44) = 5,204$; $p < .05$). Entsprechend des Post-Hoc-Tests liegt ein signifikanter Unterschied zwischen der Raumbelastung von 1 und 1,5 sowie zwischen 1 und 3,5 $\text{kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ vor (RB^1 und $\text{RB}^{1,5}$: $p < .05$; RB^1 und $\text{RB}^{3,5}$: $p < .05$). Die Raumbelastung von 2,5 $\text{kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ weist keinen signifikanten Unterschied zu anderen Raumbelastungen auf (p jeweils $< .001$).

Der Vergleich des spezifischen Gasertrags mit anderen Arbeiten erweist sich als schwierig, da er stark von der hydraulischen Verweilzeit abhängt, diese aber zwischen den verschiedenen Versuchen nicht gleich ist. RISBERG ET AL. (2013) fand für SE-Weizenstroh bei einer hydraulischen Verweilzeit von 25 Tagen und einer Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ einen spezifischen Methanertrag von 180 bis $210 \text{ l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{oTM}\cdot\text{d}^{-1}$, während in diesem Versuch bei einer höheren Verweilzeit von 35 Tagen ein sehr ähnlicher Methanertrag von $185 \text{ l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{oTM}\cdot\text{d}^{-1}$ erzielt wurde. ESTEVEZ ET AL. (2014) fand bei einer Raumbelastung von $2,6 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ und einer hydraulischen Verweilzeit von 30 Tagen den gleichen Methanertrag.

Gaszusammensetzung (CH_4 [%], H_2S [ppm], H_2 [ppm])

In diesem Abschnitt wird auf die gemessene Gaszusammensetzung eingegangen. Es werden die Gaskomponenten Methan, Schwefelwasserstoff und elementarer Wasserstoff betrachtet. Der Vergleich der Mittelwerte des Methangehaltes zeigt entgegen der von GITTINGER (2015) ermittelten Tendenz einen signifikanten Unterschied zwischen den einzelnen Raumbelastungen ($F_{CH_4} (3,44) = 38,175$; $p < .001$), wobei jedoch eine Varianzheterogenität mit $p < .001$ vorliegt. Entsprechend dem Post-Hoc-Test können signifikante Unterschiede mit $p < .001$ zwischen allen Raumbelastungen festgestellt werden, mit Ausnahme zwischen 1,5 und 2,5 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$. Bei einer Raumbelastung von 1 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ wurde ein Methangehalt von 61% festgestellt, welcher um 7,4% höher liegt, als der von LIEBENEINER (2010) bei gleicher Raumbelastung festgestellte. Bei einer Raumbelastung von 2,5 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ fand RISBERG ET AL. (2013) einen Methangehalt zwischen 53-58%, welcher auch um 3-8% niedriger lag, als der in diesem Experiment festgestellte. Auch KRATKY & JIROUT (2015) stellten bei der Vergärung von SE-Weizenstroh in kontinuierlichen Versuchen mit 55-57% einen niedrigeren Methangehalt fest. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff weist bei vorhandener Varianzhomogenität keinen signifikanten Unterschied zwischen den Raumbelastungen auf ($F_{H_2S} (3, 31) = 2,162$; $p = .132$). Es ist festzuhalten, dass bei der Raumbelastung von 3,5 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ eine stark erhöhte Konzentration an Schwefelwasserstoff zu beobachten war, welche über den verfügbaren Messbereich von 1000 ppm hinausging und somit die einzige signifikante Änderung darstellt, wobei auf Grund der nicht verfügbaren Daten keine statistische Auswertung erfolgen konnte. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff kann laut DLZ (2007) zwischen 500 und 3000 ppm liegen, wobei FNR (2013) einen wesentlich größeren Bereich von 20 bis 20000 ppm ansetzt. Wegen der fehlenden Daten lässt sich nur feststellen, dass im gegenständlichen Versuch die Schwefelwasserstoff-Konzentration nicht am unteren Bereich der Skala liegt.

Der Gehalt an Wasserstoff weist bei Varianzhomogenität signifikante Unterschiede zwischen den Raumbelastungen auf ($F_{H_2} (3, 36) = 57,197$; $p < .001$), wodurch die von GITTINGER (2015) beobachtete Tendenz bestätigt wird. Kein signifikanter Unterschied kann lediglich zwischen den Raumbelastungen 1 und 1,5 sowie 2,5 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ festgestellt werden (RB^1 und $RB^{1,5}$: $p = .151$; RB^1 und $RB^{2,5}$: $p = .699$). Gegenüber dem Gehalt bei der Raumbelastung von 1 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ erhöhte sich der Gehalt an Wasserstoff gegenüber dem Maximum bei 3,5 $kg\ oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ um das 2,84-fache. FNR (2013) gibt einen Bereich $< 1\ Vol.\%$ an, was mit beobachteten Daten übereinstimmt.

Hydraulische Verweilzeit [d]

Die hydraulische Verweilzeit ist abhängig von der eingebrachten Menge an Material. Dem entsprechend können zwischen den verschiedenen Raumbelastungen signifikante Unterschiede festgestellt werden ($F_{\text{HRT}}(3, 42) = 5092,863$; $p < .001$). Der Post-Hoc-Test zeigt signifikante Unterschiede zwischen allen Raumbelastungen mit $p < .001$. Durch die sinkende hydraulische Verweilzeit kann weniger Biomasse in Gas umgesetzt werden, womit wiederum abnehmende spezifische Methanerträge einhergehen (siehe Tabelle 10 bzw. Kapitel 5.2.3).

Da die hydraulische Verweilzeit im mesophilen und thermophilen Betrieb sehr ähnlich war, wird darauf in Kapitel 5.2.2 nicht gesondert eingegangen.

5.2.2. Einfluss der Raumbelastung auf den thermophilen Fermentationsprozess

Es wurden innerhalb der Betriebstemperatur „thermophil“ die gemessenen Parameter auf signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Raumbelastungen getestet. Die statistische Auswertung wird im Folgenden näher beschrieben.

Volumetrische Gaserträge [$\text{I}_\text{N}\cdot\text{m}^3\text{Fermentervolumen}\cdot\text{d}^{-1}$]

Die Gaserträge pro Fermentervolumen in [$\text{I}_\text{N}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$] weisen einen signifikanten Unterschied zwischen den Raumbelastungen auf [$F_{\text{Biogas}}(3, 44) = 86,806$; $p < .001$]. Auch hier ist zu beachten, dass der Levene-Test eine Varianzheterogenität mit $p < .001$ aufzeigt. Der Post-Hoc-Test nach Scheffé zeigt signifikante Unterschiede paarweise zwischen den einzelnen Raumbelastungen mit $p < .001$. Wie auch unter mesophiler Bedingung kann nur zwischen der RB^1 und $\text{RB}^{1,5}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($p = .682$). Die Gaserträge stiegen mit zunehmender Raumbelastung, womit sich der von GITTINGER (2015) festgestellte Trend fortsetzt. Das gleiche Bild zeigt sich bei der Betrachtung der Methanerträge pro Fermentervolumen über die einzelnen Raumbelastungen ($F_{\text{Methan}}(3, 44) = 70,618$, $p < .001$), wobei auch hier eine Varianzheterogenität mit $p < .001$ vorliegt. Es können zwischen allen Raumbelastungen signifikante Unterschiede mit $p < .001$ festgestellt werden, außer zwischen den Raumbelastungen 1 und $1,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ ($p = .734$). LIEBENEINER (2010) erzielte unter thermophiler Bedingung für Landschaftspflegematerial bei einer Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ einen Methanertrag von $263 \text{ I}_\text{N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, was um $23 \text{ I}_\text{N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ mehr ist als der in diesem Versuch erzielte. RISBERG ET AL. (2013) stellte bei einer Raumbelastung von $2,8 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ einen Methanertrag zwischen 364 und $392 \text{ I}_\text{N}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ fest. Dies bedeutet trotz

höherer Raumbelastung gegenüber der Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ in diesem Versuch einen im Durchschnitt 18,6 % niedrigeren Ertrag.

Spezifische Gaserträge ($\text{I}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ oTM}\cdot\text{d}^{-1}$)

Betrachtet man die Biogaserträge pro kg organischer Trockenmasse, zeigt sich entsprechend Tabelle 10 eine abnehmende Tendenz, wie es bereits im vorangehenden Versuchsabschnitt durch GITTINGER (2015) beobachtet wurde.

Anders als beim mesophilen Betrieb kann beim thermophilen Betrieb ein signifikanter Unterschied zwischen den Raumbelastungen festgestellt werden ($F_{\text{Biogas}}(3, 44) = 9,594$; $p < .001$). Betrachtet man die Ergebnisse des Post-Hoc-Tests, lassen sich signifikante Unterschiede allerdings nur zwischen der Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ und den anderen Raumbelastungen feststellen. Zwischen den höheren Raumbelastungen lassen sich trotz leicht abnehmender Tendenz keine signifikanten Unterschiede feststellen.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei Betrachtung des spezifischen Methanertrages. Hier kann bei Varianzinhomogenität ein signifikanter Unterschied zwischen den Raumbelastungen festgestellt werden ($F_{\text{Methan}}(3, 44) = 13,78$; $p < .001$). Entsprechend dem Post-Hoc-Test liegt auch hier nur ein signifikanter Unterschied zwischen der Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ und den anderen Raumbelastungen. Zwischen den höheren Raumbelastungen lassen sich trotz leicht abnehmender Tendenz keine signifikanten Unterschiede feststellen.

Gaszusammensetzung (% CH₄, ppm H₂S, ppm H₂)

In diesem Abschnitt wird die gemessene Gaszusammensetzung unter thermophiler Bedingung besprochen. Der Vergleich der Mittelwerte des Methangehaltes zeigt, auch hier entgegen der von GITTINGER (2015) ermittelten Werte, einen signifikanten Unterschied zwischen den einzelnen Raumbelastungen ($F_{\text{CH}_4}(3, 44) = 17,329$; $p < .001$), wobei jedoch eine Varianzheterogenität mit $p = .001$ vorliegt. Entsprechend dem Post-Hoc-Test können signifikante Unterschiede nur zwischen der Raumbelastung von $3,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ und den anderen Raumbelastungen mit $p < .001$ festgestellt werden. Zwischen den höheren Raumbelastungen gibt es keine signifikanten Unterschiede. Entsprechend Tabelle 10 ist unter Umständen eine leicht abnehmende Tendenz bei zunehmender Raumbelastung zu beobachten.

Bei einer Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ stellte LIEBENEINER (2010) einen Methangehalt von 53 % fest, was um 3 % niedriger ist als der in diesem Versuch beobachtete. RISBERG ET AL. (2013) erzielte bei einer Raumbelastung von $2,8 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ einen Methananteil zwischen 51 und

55 %, womit sowohl die Raumbelastung von 2,5 sowie auch 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ in diesen Bereich fällt.

Der Gehalt an Schwefelwasserstoff weist bei Varianzheterogenität keinen signifikanten Unterschied zwischen den Raumbelastungen auf ($F_{\text{H}_2\text{S}}(2, 31) = 2,683$; $p = .084$). Wie auch beim mesophilen Betrieb ist hier festzuhalten, dass bei der Raumbelastung von 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ eine stark erhöhte Konzentration an Schwefelwasserstoff zu beobachten ist, welche über den verfügbaren Messbereich von 1000 ppm hinausgeht und somit die einzige signifikante Änderung darstellt, wobei auf Grund der nicht verfügbaren Daten keine statistische Auswertung erfolgen kann.

Der Gehalt an Wasserstoff weist bei Varianzhomogenität signifikante Unterschiede zwischen den Raumbelastungen auf ($F_{\text{H}_2}(2, 31) = 5,237$; $p < .05$), womit wiederum die von GITTINGER (2015) beobachtete Tendenz nachvollzogen werden kann. Da auch im thermophilen Betrieb der Wasserstoffgehalt bei der Raumbelastung von 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ sprunghaft über den verfügbaren Messbereich anstieg, wird ein signifikanter Unterschied nur zwischen dieser Raumbelastung und den anderen festgestellt.

5.2.3. Einfluss der Prozesstemperatur auf den Fermentationsprozess

In den folgenden Abschnitten werden die Unterschiede zwischen der mesophilen und thermophilen Betriebsweise besprochen.

Volumetrische Gaserträge [l_N·m⁻³·d⁻¹]

Vergleicht man die Ergebnisse der volumetrischen Gaserträge zwischen den beiden Betriebstemperaturen, erhält man unterschiedliche Ergebnisse im Vergleich der Raumbelastungen. Bei einer Raumbelastung von 1 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ besteht zwischen den Mittelwerten ein signifikanter Unterschied. Unter thermophilen Bedingungen wurde mit $432 \pm 22,7$ l_N·m⁻³·d⁻¹ um $90,9$ l_N·m⁻³·d⁻¹, also um 11%, mehr Biogas produziert als unter mesophilen Bedingungen mit $341 \pm 31,4$ l_N·m⁻³·d⁻¹ ($t(18) = 7,411$; $p < .001$).

Dies änderte sich bei den höheren Raumbelastungen. Bei der Raumbelastung von 1,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ kann entgegen der Beobachtung von GITTINGER (2015) zwischen den Mittelwerten von mesophil = $455 \pm 77,3$ und thermophil = $510 \pm 73,3$ l_N·m⁻³·d⁻¹ kein signifikanter Unterschied

festgestellt werden ($t(18) = -1,634$; $p = .120$). Auch bei der Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kann zwischen den Mittelwerten von mesophil = 848 ± 66 und thermophil = $833 \pm 67,4 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($t(26) = .557$; $p = .882$). Dies gilt auch bei der Raumbelastung von $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ mit den Mittelwerten mesophil = $1166 \pm 233,4$ und thermophil = $1268 \pm 245,1 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ($t(26) = -1,138$; $p = .266$). In allen Fällen liegt Varianzhomogenität vor.

Betrachtet man den volumetrischen Methanertrag, lässt sich das gleiche Ergebnis feststellen. Bei $1 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ besteht ein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten mesophil = $207 \pm 16,8$ und thermophil = $239 \pm 11 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ von $32,2 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ($t(18) = -5,082$; $p < .001$). Unter thermophiler Bedingung konnte somit ein um 13,5% höherer Ertrag als unter mesophiler erzielt werden. Bei der Raumbelastung von $1,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ besteht zwischen den Mittelwerten mesophil = $254 \pm 38,5$ und thermophil = $277 \pm 38,3 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied ($t(18) = -1,383$; $p = .184$). Bei der Raumbelastung $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ist zwischen den Mittelwerten mesophil = $464 \pm 42,6$ und thermophil = $451 \pm 42 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied festzustellen ($t(26) = .826$; $p = .416$). Letztlich kann auch bei Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ mit den Mittelwerten mesophil = $600 \pm 120,6$ und thermophil = $637 \pm 127,7 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($t(26) = .786$; $p = .439$).

Bei einer Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kann die selbe Tendenz wie bei LIEBENEINER (2010) nachvollzogen werden. Er erzielte unter thermophilen Bedingungen einen um $42 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ höheren Ertrag, wobei im gegenständlichen Versuch ein Mehrertrag von $90,9 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ erzielt wurde. Weiters stellte LIEBENEINER (2010) fest, dass der Unterschied mit steigender Raumbelastung abnahm. Bei der Raumbelastung von $3 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ war die Methanproduktion unter mesophiler Bedingung um $83 \text{ l}_N \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ höher als unter thermophiler. In Abbildung 15 ist der Methanertrag pro Volumen über die Versuchsdauer und die entsprechenden Raumbelastungen abgebildet. Hier lässt sich die steigende Tendenz des Gasertrages optisch nachvollziehen, wie sie schon GITTINGER (2015) festgestellt hat.

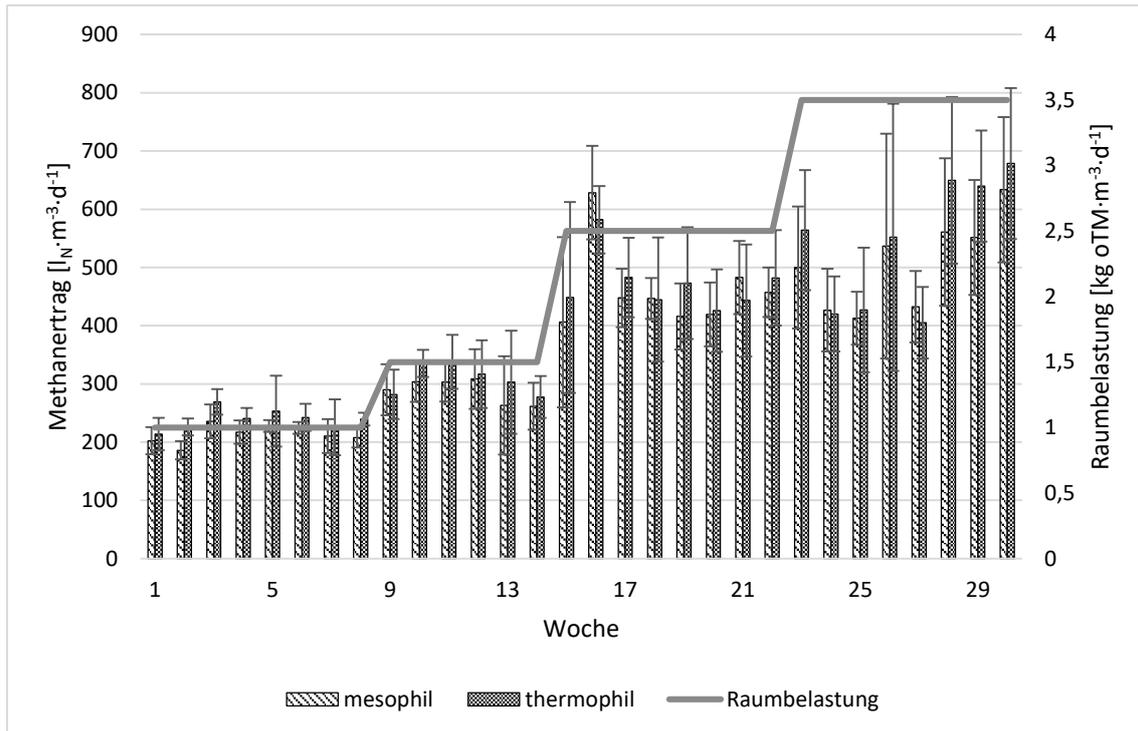


Abbildung 15: Volumetrischer Methanertrag über den Versuchszeitraum mit entsprechender Raumbelastung

Spezifische Gaserträge [$l_N \cdot kg^{-1} oTM \cdot d^{-1}$]

Bei Betrachtung der spezifischen Biogaserträge zeigt sich das gleiche Bild, wie bei den volumetrischen Erträgen. Bei der Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ist bei den Mittelwerten mesophil = $341 \pm 31,4$ und thermophil = $432 \pm 22,7 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ ein signifikanter Unterschied festzustellen ($t(18) = -7,411$; $p < .001$). Bei der Raumbelastung von $1,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ besteht zwischen den Mittelwerten mesophil = $303 \pm 51,5$ und thermophil = $340 \pm 48,9 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied ($t(18) = -1,634$; $p = .120$). Auch bei der Raumbelastung $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kann zwischen den Mittelwerten mesophil = $339 \pm 26,4$ und thermophil = $333 \pm 27 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($t(26) = .826$; $p = .416$). So verhält es sich auch bei der Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ zwischen den Mittelwerten mesophil = $333 \pm 66,7$ und thermophil = $362 \pm 70 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ ($t(26) = -1,138$; $p = .266$).

Gleich gestalten sich die Erkenntnisse beim spezifischen Methanertrag. Ein signifikanter Unterschied kann bei der Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ zwischen den Mittelwerten mesophil = $208 \pm 16,8$ und thermophil = $240 \pm 11 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ festgestellt werden ($t(18) = -5,082$; $p < .001$). Bei der Raumbelastung von $1,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kann zwischen den Mittelwerten mesophil = $169 \pm 25,6$ und thermophil = $185 \pm 25,5 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($t(18) = -1,383$; $p = .184$). Auch bei Raumbelastung $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ kann kein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten mesophil = $186 \pm$

17,1 und thermophil = $180 \pm 16,8 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ festgestellt werden ($t(26) = .825$; $p = .416$). Letztlich kann auch bei Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ zwischen den Mittelwerten mesophil = $171 \pm 34,4$ und thermophil = $182 \pm 36,5 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ kein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($t(26) = -.786$; $p = .439$).

Statistisch signifikant ist dem entsprechend nur die Differenz zwischen den Betriebstemperaturen bei Raumbelastung $1 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, wo unter thermophilen Bedingungen ein Mehrertrag von $90,9 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ gegenüber mesophiler Bedingung erzielt wurde. LIEBENEINER (2010) erzielte bei gleicher Raumbelastung nur einen Mehrertrag von $42 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oTM} \cdot \text{d}^{-1}$ unter thermophiler Bedingung.

In Abbildung 16 ist der spezifische Methanertrag und der Verlauf der hydraulischen Verweilzeit über den Versuchszeitraum mit den entsprechenden Raumbelastungen dargestellt. Hier lässt sich ansatzweise der Zusammenhang zwischen hydraulischer Verweilzeit und spezifischem Methanertrag nachvollziehen, wie ihn schon GITTINGER (2015) beobachtete. Bei zunehmender Raumbelastung nahm der spezifische Methanertrag ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Mikroorganismen weniger Zeit haben, das Material umzusetzen, bevor es wieder aus dem System ausgebracht wird.

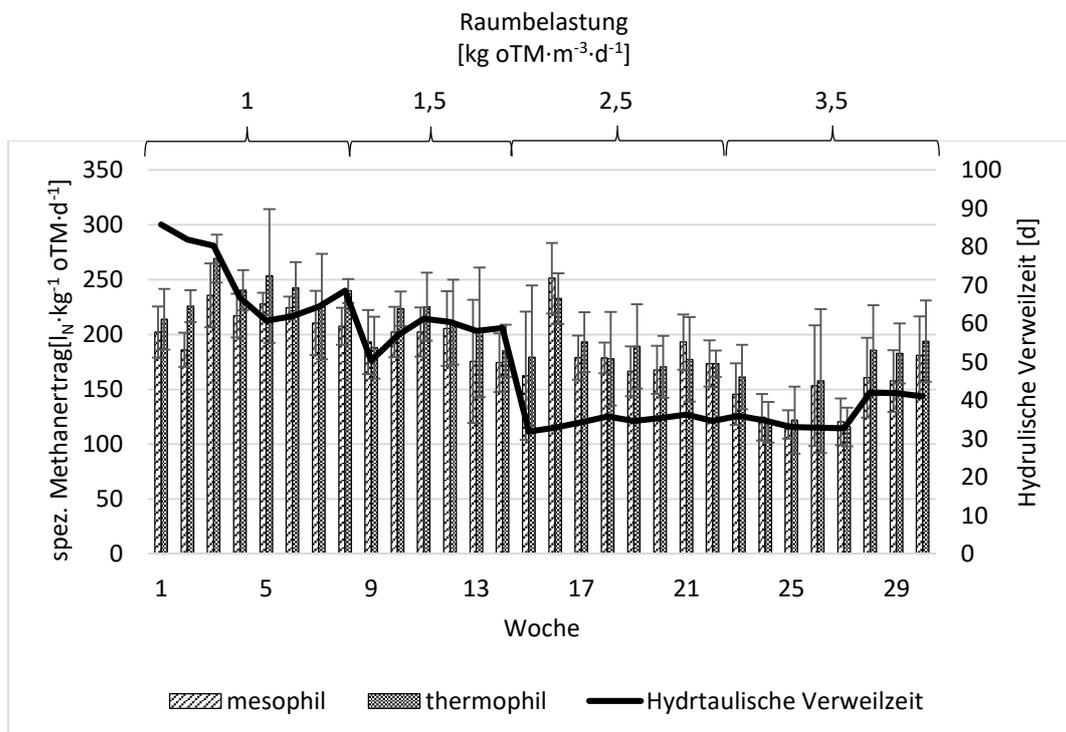


Abbildung 16: spezifischer Methanertrag und hydraulische Verweilzeit über den Versuchszeitraum mit den entsprechenden Raumbelastungen

Gaszusammensetzung (CH₄ [%], H₂S [ppm], H₂ [ppm])

Die Ergebnisse des t-Tests für die einzelnen Gaskomponenten sind in Tabelle 11 dargestellt. Es kann nur ein signifikanter Unterschied zwischen den Temperaturen im Methangehalt bei Raumbelastung 1 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ festgestellt werden (t (18) = 4,408; p < .001), was sich mit der Beobachtung von GITTINGER (2015) deckt. Unter mesophiler Bedingung konnte ein Methangehalt von 61% erzielt werden, während unter thermophiler Bedingung nur ein Methangehalt von 56 % erreicht wurde. LIEBENEINER (2010) erzielte mit SE-Landschaftspflegematerial unter einer Raumbelastung von 1 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ einen Methanertrag von rund 53%, wobei die Differenz zwischen mesophiler und thermophiler Betriebstemperatur nur 0,6% ausmacht. Es scheint sich mit zunehmender Raumbelastung der Methangehalt zu reduzieren. Bei Raumbelastung 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ überschritten die Werte von H₂S und H₂ die verfügbare Messskala und sind daher nicht in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11: Ergebnisse des t-Tests für die Gaskomponenten CH₄, H₂S und H₂ zwischen den beiden Betriebstemperaturen gegliedert nach Raumbelastung (Temperatur: m = mesophil, t = thermophil)

Gas	Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	Temp.	n	Mittelwert	SD	t	df	p
CH ₄ [%]	1	m	10	.61	.04	4,408	18	.000
		t	10	.56	.01			
	1,5	m	10	.56	.02	1,590	18	.129
		t	10	.55	.02			
	2,5	m	14	.55	.02	1,045	26	.306
		t	14	.54	.01			
	3,5	m	14	.52	.01	-.217	26	.830
		t	14	.52	.01			
H ₂ S [ppm]	1	m	10	15	10,77	1,048	18	.308
		t	10	10	8,00			
	1,5	m	10	10	7,38	-,827	18	.419
		t	10	16	21,25			
	2,5	m	14	16	4,53	-1,987	26	.058
		t	14	26	17,04			
	3,5	m	0	-	-	-	-	-
		t	0	-	-	-	-	-
H ₂ [ppm]	1	m	10	95	45,37	.851	18	.406
		t	10	79	38,62			
	1,5	m	10	61	32,03	-.286	18	.778
		t	10	68	68,69			
	2,5	m	14	111	22,92	-1,636	26	.114
		t	14	146	75,13			
	3,5	m	6	272	25,84	-	-	-
		t	0	-	-	-	-	-

5.3. Restgasertrag

Der Restgasertrag bietet einen Anhaltspunkt für die nach der Fermentation verbliebene Gasmenge und stellt somit auch einen Indikator für die Effizienz des Vergärungsprozesses dar. Um diesen Parameter zu bestimmen, wurden am Ende jeder Raumbelastung Proben entnommen und im Batchverfahren ausgegärt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 12.

Tabelle 12: Mittelwert mit Standardabweichung und Stichprobenumfang für den spezifischer Biogas- bzw. Methanertrag für die einzelnen Raumbelastungen und Betriebstemperaturen (normiert auf 30 Tage Laufzeit)

Parameter	Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	mesophil		thermophil			
		n	Mittelwert	SD	n	Mittelwert	SD
Spezifischer Biogasertrag [l _N ·kg ⁻¹ oTM]	1	6	29	3,2	6	24	10,4
	1,5	6	41	7,5	6	38	8,2
	2,5	6	43	9,8	6	37	10,9
	3,5	6	33	1,2	6	24	1,0
Spezifischer Methanertrag [l _N ·kg ⁻¹ oTM]	1	6	17	1,8	6	16	8,1
	1,5	6	23	4,8	6	21	5,0
	2,5	6	24	6,1	6	20	6,3
	3,5	6	19	1,9	6	13	0,7

Grundsätzlich ist zwischen den Raumbelastungen 1 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ eine steigende Tendenz bei den Gaserträgen zu beobachten, während bei der Raumbelastungen 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ eine Abnahme zu beobachten ist. Dies kann damit begründet werden, dass zwischen 1 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ die hydraulische Verweilzeit sank, während sie bei Raumbelastung 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ wieder leicht zunahm. Damit geht zuerst eine Reduktion der Biomasseumsetzung und dann eine Erhöhung derselben einher (MENARDO ET AL., 2011). Bei Betrachtung der spezifischen Biogaserträge ist weiters festzustellen, dass unter mesophiler Bedingung höhere Werte auftraten als bei der thermophilen, womit sich die von GITTINGER (2015) beobachtete Tendenz bestätigt. Der relative Unterschied betrug minimal 8% bei Raumbelastung 1,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ und 29,5% bei 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹. Vergleicht man den spezifischen Methanertrag des Fermenters mit dem des Gärrests (Abbildung 17), machen die spezifischen Restmethanerträge steigend nach den Raumbelastungen 5,1%, 7,4%, 7,6% und 6,0% gegenüber der Gesamtmenge an produziertem Gas aus. RICO ET AL. (2011) stellte für die Raumbelastungen 2 und 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ einen Anteil von 4,2% bzw. 16,8% fest. Somit stellte er ein wesentlich höheres Restmethanpotential bei höherer Raumbelastung fest. Diese Tendenz konnte nicht nachgewiesen werden.

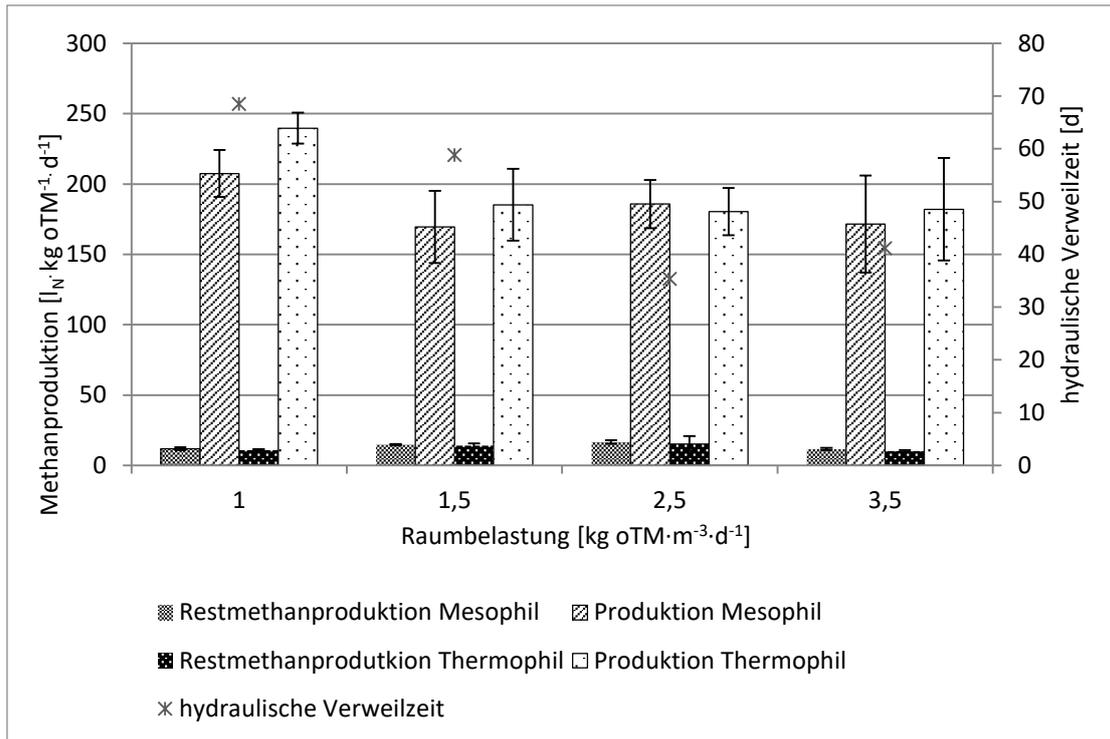


Abbildung 17: Gegenüberstellung des spezifischen Gasertrages aus dem Durchflussversuch mit dem Restgaspotential für die einzelnen Raumbelastungen (normiert auf 30 Tage Laufzeit)

Um diese Daten mit dem volumetrischen Gesamtertrag des kontinuierlichen Gärversuches vergleichbar zu machen, wurde der spezifische Methanertrag aus dem Batch-Experiment [$l_N \cdot kg^{-1} oTM$] auf einen absoluten Gasertrag pro Tag [$l_N \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$] umgerechnet. Hierfür wurde angenommen, dass entsprechend der Massebilanz im geschlossenen System als Menge des Gärrests die Masse des eingebrachten Materials abzüglich der Gasmasse gilt. Diese wurde anhand der prozentualen Gaszusammensetzung (CH_4 , CO_2) und molarer Masse unter Voraussetzung eines idealen Gases berechnet (Tabelle 13). Hier zeigt sich wiederum deutlich, dass zwischen 1 und 2,5 $kg oTM \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$ eine steigende Tendenz bzgl. Restmethanertrag besteht. Während der höchsten Raumbelastung wurde durch die Erhöhung der Trockenmasse das Potential relativ konstant gehalten.

Tabelle 13: volumetrische Methanerträge des Gärrests pro Tag (normiert auf 30 Tage Laufzeit)

Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	Mesophil [l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	SD	Thermophil [l _N ·m ⁻³ ·d ⁻¹]	SD
1	11,8	0,98	10,9	0,75
1,5	22,1	0,54	21,1	2,32
2,5	41,6	3,28	39,1	13,08
3,5	40,6	2,69	35,5	2,64

5.4. Physikalische bzw. chemische Analyse des Gärversuchs

Es wurden Proben aus dem Fermenter gezogen und physikalischen bzw. chemischen Analysen unterzogen, deren Ergebnisse hier besprochen werden. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 14 zu finden.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der physikalischen und chemischen Analysen

Parameter	Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	mesophil		thermophil	
		Mittelwert	SD	Mittelwert	SD
TM [% FM]	1	6,8	0,32	6,3	0,50
	1,5	6,8	0,32	7,1	0,45
	2,5	7,6	0,50	8,8	0,51
	3,5	15,1	0,36	16,2	0,88
oTM [% TM]	1	69,7	0,74	70,2	0,89
	1,5	71,8	1,68	71,7	1,55
	2,5	71,3	2,86	71,3	3,31
	3,5	57,3	0,72	59,6	1,19
TKN [g·kg ⁻¹]	1	3,6	0,57	3,6	0,78
	1,5	3,5	0,23	3,4	0,24
	2,5	3,8	0,31	3,6	0,79
	3,5	2,9	0,48	2,8	0,45
NH ₄ -N [g·kg ⁻¹]	1	1,4	0,40	1,2	0,32
	1,5	1,9	0,21	1,8	0,23
	2,5	1,8	0,16	1,6	0,18
	3,5	1,3	0,23	1,2	0,23
CSB [g·l ⁻¹ O ₂]	1	81	3,30	74	8,08
	1,5	89	3,58	97	5,08
	2,5	94	12,62	111	10,04
	3,5	162	9,62	168	18,38
C [%TM]	1	55	0,37	56	0,14
	1,5	57	0,10	57	0,88
	2,5	62	0,72	61	0,10
	3,5	59	0,60	57	0,75
N [%TM]	1	4	0,02	4	0,03
	1,5	3	0,04	3	0,01
	2,5	3	0,00	3	0,12
	3,5	4	0,03	3	0,08
C/N-Verhältnis [1]	1	14	-	14	-
	1,5	18	-	20	-
	2,5	20	-	20	-
	3,5	17	-	18	-

5.4.1. Trockenmasse und organische Trockenmasse

Bei den Raumbelastungen 1/1,5 und 2,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ lag der durchschnittliche Trockenmassegehalt bei 7%, während er bei der Raumbelastung von 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ bei 15,1% lag. Diese Erhöhung ist darauf zurückzuführen, dass der Trockenmassegehalt des eingebrachten Materials während dieser Phase auf rund 20% gesteigert wurde. Dadurch erhöht sich bei konstanter hydraulischer Verweilzeit der TM-Gehalt im Fermenter (Abbildung 18). Es ist auch zu erkennen, dass bei der Raumbelastung von 1 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ unter mesophilen Bedingungen der TM-Gehalt um 7% höher lag als der thermophile. Bei höherer Raumbelastung war es genau umgekehrt mit ebenfalls 7% relativem Unterschied.

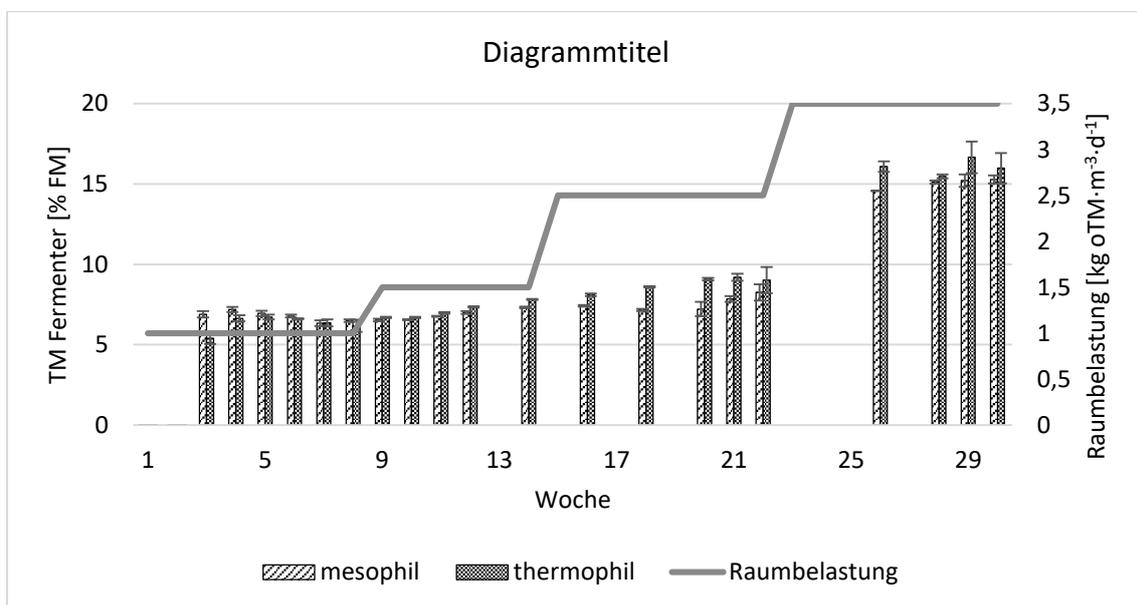


Abbildung 18: Trockenmasse des Fermenterinhalt mit entsprechender Raumbelastung bei den verschiedenen Prozesstemperaturen

Auch RISBERG ET AL. (2013) konnte bei seinem Versuch mit SE-Weizenstroh, gemischt mit rund 75% Rinder-Gülle, bei Raumbelastungen von 2,5 bzw. 2,8 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ einen leichten Unterschied zwischen den Prozesstemperaturen feststellen. Unter thermophiler Bedingung wurde ein um absolut 2% höherer Trockenmassegehalt gemessen. Dies liegt im Bereich von dem in diesem Experiment festgestellten absoluten Unterschied von rund 1,5%.

Bei der organischen Trockenmasse (Abbildung 19) zeigt sich ein anderes Bild auf Grund der Unabhängigkeit vom Wassergehalt. Während zwischen den Raumbelastungen 1 und 2,5 kg oTM m⁻³·d⁻¹ eine leicht steigende Tendenz zu sehen ist, nimmt die oTM bei Raumbelastung 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹ sprunghaft ab. Während bei niedrigerer Raumbelastung kein Unterschied zwischen den beiden Betriebstemperaturen festzustellen ist, wurde bei der höchsten Raumbelastung unter thermophiler Bedingung ein um 6% höherer oTM-Gehalt festgestellt.

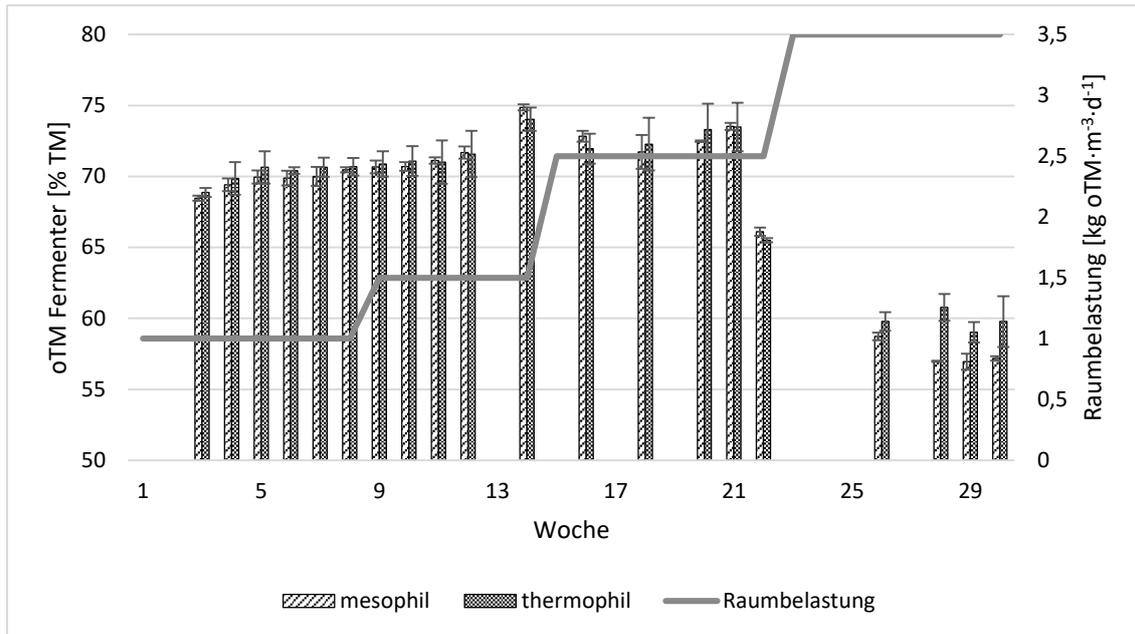


Abbildung 19: organische Trockenmasse des Fermenterinhalt mit entsprechender Raumbelastung bei den verschiedenen Prozesstemperaturen

Die Abnahme des oTM Gehaltes bei höherer Raumbelastung ist vermutlich auf den wesentlich höheren Sand- und somit Aschegehalt des eingebrachten Materials zurückzuführen, was auch den gleichen Parameter im Fermenter beeinflusst.

5.4.2. pH-Wert

Der pH-Wert war entsprechend Abbildung 20 sehr stabil. Auffällig ist, dass bei niedrigeren Raumbelastungen ein Unterschied zwischen mesophiler und thermophiler Betriebstemperatur von bis zu 0,35 bestand. Dieser Unterschied verschwand bei der Raumbelastung 3,5 kg oTM·m⁻³·d⁻¹, wo unter beiden Temperaturen ein ähnlicher pH-Wert festgestellt wird. Der stabile pH-Wert, gemeinsam mit der stetigen Zunahme des Gasertrags (siehe Kapitel 5.2.3) deutet laut FNR (2013) auf stabile Prozessbedingungen hin. RISBERG ET AL. (2013) fand unter thermophilen Bedingungen einen um bis zu 0,3 höheren pH-Wert, welcher in diesem Versuch nicht beobachtet werden konnte.

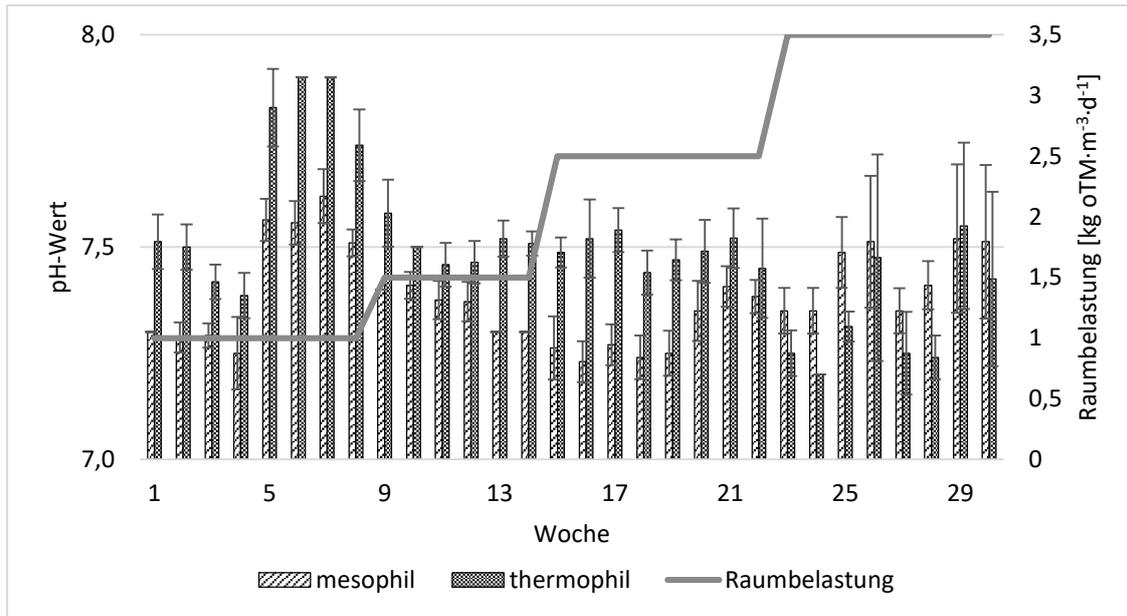


Abbildung 20: Der pH-Wert im Fermenter mit entsprechender Raumbelastung über den Versuchszeitraum für die beiden Betriebstemperaturen

5.4.3. TKN- und Ammoniumstickstoffgehalt

In Abbildung 21 sind der gemessene Gesamtstickstoff nach Kjeldahl und der Ammoniumstickstoff über die Versuchsdauer für die mesophile und thermophile Betriebstemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zwischen mesophiler und thermophiler Bedingung kein wesentlicher Unterschied besteht. Dies unterscheidet sich allerdings von den Beobachtungen von GUERRERO ET AL. (1999), der auch bei höherer Raumbelastung einen höheren Stickstoffgehalt unter thermophiler Bedingung gefunden hat.

Weiters kann kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Raumbelastungen festgestellt werden. Während sich der Gesamtstickstoffgehalt innerhalb der Raumbelastung $1 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ erhöhte, nahm er bei Raumbelastung $1,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ wieder ab. Nach einer weiteren Erhöhung während der Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ auf den Maximalwert von $4,85 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ nahm der TKN-Gehalt während der Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ die niedrigsten Werte von $1,8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ an.

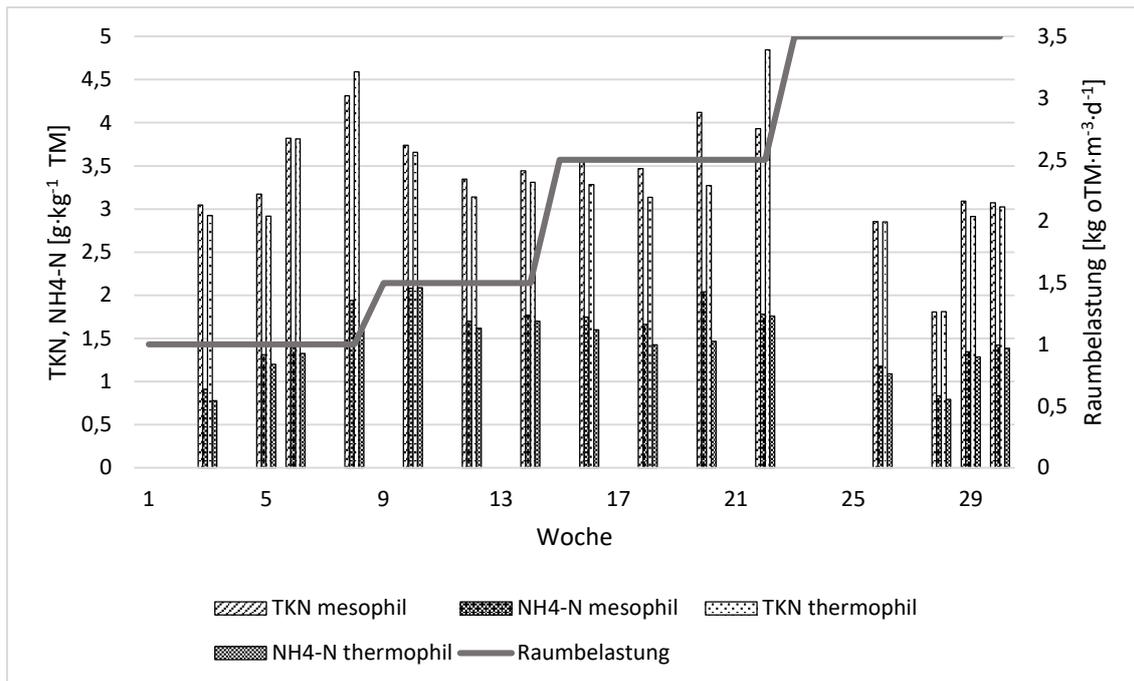


Abbildung 21: Kjeldahl- und Ammonium-Stickstoff über den Versuchszeitraum mit entsprechender Raumbelastung für die beiden Betriebstemperaturen

ESTEVEZ ET AL. (2014) fand in ihrem Experiment mit SE-Salix Gesamtstickstoffwerte von 1,2 bis $3,2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$. Die in diesem Experiment festgestellten Werte bei Raumbelastung 1 bis $2,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ überstiegen ESTEVEZ ET AL. (2014) Werte im maximalen Wochendurchschnitt um 18%, während sich der Gesamtstickstoffgehalt bei der Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ mit $2,87 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$ in dem von ihr festgestellten Bereich befand.

Aus Abbildung 21 ist ebenfalls zu erkennen, dass der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt in der Tendenz dem Gesamtstickstoffgehalt folgt. Bei Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ lag der durchschnittliche Ammoniumgehalt bei $1,31 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$, der bei Raumbelastung $1,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ mit $1,83 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$ sein Maximum erreichte und dann auf ein Minimum von $1,24 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$ bei Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ sank. ESTEVEZ ET AL. (2014) fand in ihrem Experiment Werte um rund $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ TM}$ für Ammoniumstickstoff.

5.4.4. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

In Abbildung 22 ist der chemische Sauerstoffbedarf über die Versuchsdauer für die beiden Betriebstemperaturen mit zugehöriger Raumbelastung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der CSB mit steigender Raumbelastung zunimmt. Der Sprung bei Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ kann auf die Erhöhung der Trockenmasse im eingebrachten Material und damit auch auf die Erhöhung der Trockenmasse in den Fermentern zurückgeführt werden. Die Tendenz deckt sich

jedenfalls mit den Ergebnissen von JEONG ET AL. (2014), wo ebenfalls mit steigender Raumbelastung eine Steigerung des CSB beobachtet wurde. GITTINGER (2015) stellte einen ähnlichen Sachverhalt fest. Es konnte von JEONG ET AL. (2014) auch nachgewiesen werden, dass mit steigender Raumbelastung eine verbesserte Umsetzungsrate beim CSB einhergeht. Dieser Schluss ist aus den vorhandenen Daten auf Grund der Schwankungen in der Qualität des Einbringmaterials, sowie der unterschiedlichen Trockenmassegehalte im Fermenter über den Versuchszeitraum nicht möglich.

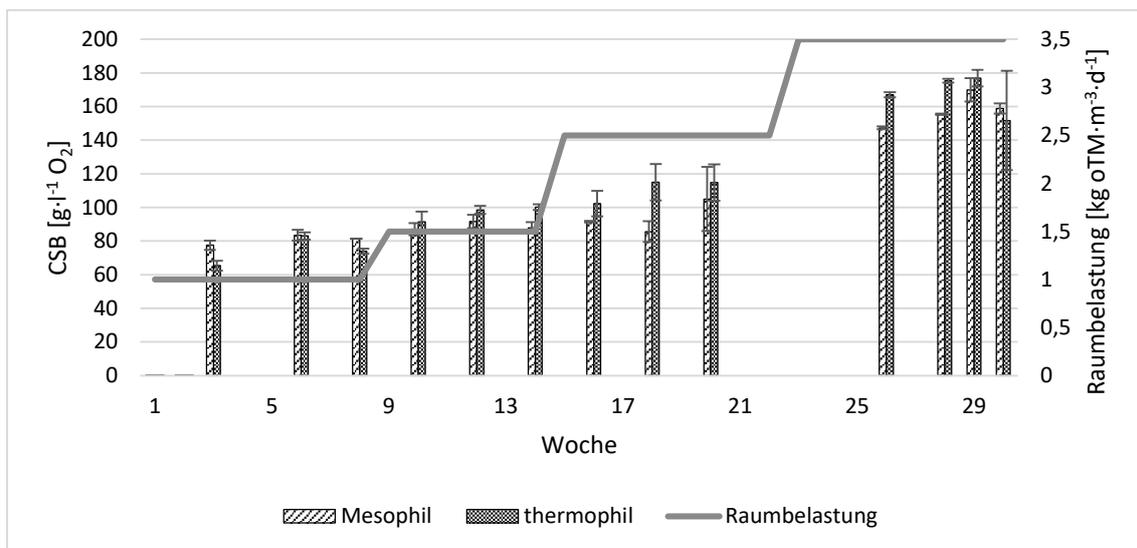


Abbildung 22: Chemischer Sauerstoffbedarf mit entsprechender Raumbelastung über den Messzeitraum für die beiden Betriebstemperaturen

5.4.5. Elementaranalyse

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse und das entsprechende Biogaspotential für den Fermenterinhalt und die beiden Betriebstemperaturen zusammengefasst.

Tabelle 15: Elementaranalysen des Fermenterinhalt und das entsprechende theoretische Methanpotential (Temperatur: m = mesophil, t = thermophil)

Raumbelastung [kg oTM·m ⁻³ ·d ⁻¹]	Temp.	C [% TM]	H [% TM]	N [% TM]	S [% TM]	O [% TM]	theo. Methanpotential [l _N ·kg ⁻¹ oTM]
1	m	55,2	6,1	3,9	0,5	34,3	608
	t	55,7	6,1	4,0	0,5	33,7	614
1,5	m	56,8	5,8	3,1	0,5	33,8	619
	t	57,4	6,0	2,9	0,4	33,2	631
2,5	m	61,8	6,1	3,1	0,3	28,7	682
	t	60,5	6,0	3,1	0,3	30,1	678
3,5	m	58,8	6,0	3,5	0,2	31,6	646
	t	57,3	5,8	3,1	0,2	33,5	626

Vergleicht man die Ergebnisse mit denen des eingebrachten Materials, zeigt sich eine leichte Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes. Das theoretische Methanpotential bleibt gleich bzw. erhöht sich teilweise sogar. Die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts und theoretischen Methanpotentials könnte auf eine leichte Akkumulation von Lignin hindeuten. Es wird in der Elementaranalyse miterfasst, ist allerdings mikrobiell sehr schlecht abbaubar (siehe Kapitel 2.4).

Entsprechend der Elementaranalyse lässt sich das C/N-Verhältnis ableiten. Bei der Raumbelastung von $1 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ bestand ein C/N-Verhältnis von 14, welches sich bis zu der Raumbelastung von $2,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ auf 19,6 erhöhte und dann wieder leicht auf 17 bei Raumbelastung $3,5 \text{ kg oTM}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ abfiel (Abbildung 22). Nach FNR (2013) liegt das optimale C/N-Verhältnis für einen ungestörten Prozessablauf zwischen 10 und 30. Somit liegen die im Versuch gemessenen Verhältnisse im Optimalbereich.

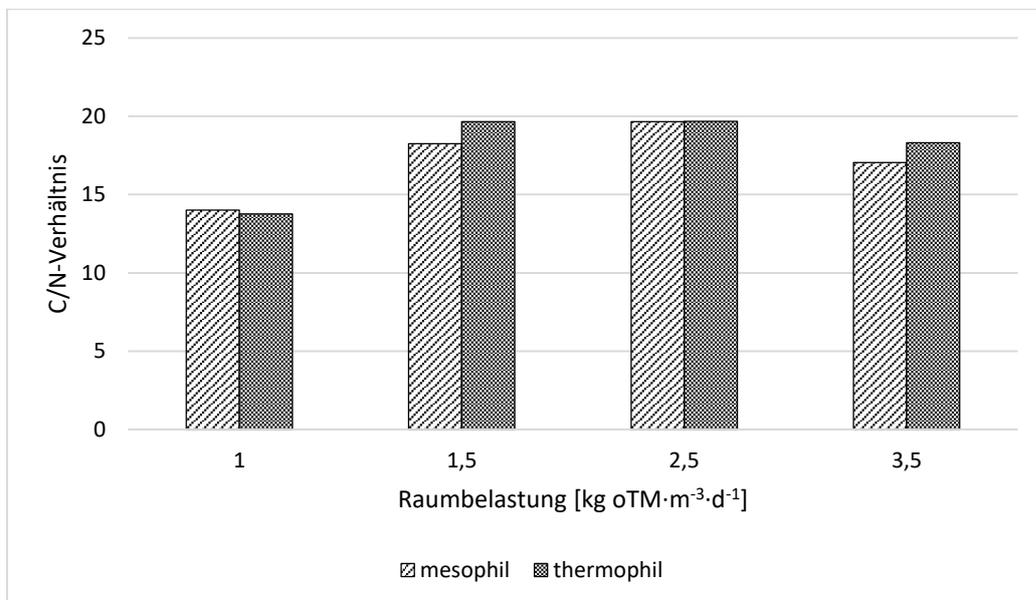


Abbildung 23: C/N-Verhältnis für die mesophilen und thermophilen Verhältnisse nach den Raumbelastungen

6. Schlussfolgerungen und weiterführende Arbeiten

Die Verwendung von Maisstroh zur Nutzung im Biogasprozess stellt eine interessante Möglichkeit zur nachhaltigen Energieproduktion dar. Es ist für die Verbrennung auf Grund des relativ hohen Wassergehaltes bei der Ernte und des niedrigen Ascheerweichungspunkts nur schlecht geeignet. Auch die Belassung auf dem Feld kann Probleme wie Schädlingsvermehrung verursachen. Bei Maisstroh handelt es sich um lignozellulosehaltige Biomasse, die im Fermentationsprozess nur schwer abbaubar ist. Dies macht eine Vorbehandlung notwendig. Hier bietet sich die Steam-Explosion-Vorbehandlung an, da hierfür keine Chemikalien verwendet werden müssen, und die Wärme für den Vorgang von der Biogasanlage selbst erzeugt werden kann. Hier müssten zukünftig noch Studien über technische Umsetzung und vor allem zur Maximierung des Wirkungsgrades der Vorbehandlung gemacht werden. Zu den Auswirkungen der Vorbehandlung wurden bereits Studien gemacht, allerdings variieren diese stark mit dem verwendeten Material. Daher sollte die Steam-Explosion-Vorbehandlung mit verschiedensten Materialien durchgeführt und beleuchtet werden. In weiterer Folge ist der Methanertrag nach Vorbehandlung für eine wirtschaftlich sinnvolle Nutzung wesentlich. In dieser Arbeit konnte sowohl unter mesophiler, als auch thermophiler Bedingung ein steigender volumetrischer Gasertrag mit steigender Raumbelastung festgestellt werden. Dies ist mit der steigenden Menge an mikrobiell umsetzbarem Material zu begründen.

Während dieser Zeit sank jedoch der spezifische Methanertrag. Die Umsetzung von organischer Masse in Biogas erfolgt in mehreren Stufen. Daran sind viele verschiedene Mikroorganismen beteiligt. Die Geschwindigkeit der Umsetzung wird daher maßgeblich durch die Wachstumsrate der einzelnen Organismen bestimmt. Es wurde durch Studien festgestellt, dass methanogene Archaeen, aufgrund der geringen Energiegewinne bei der Stoffumsetzung, geringe Wachstumsraten aufweisen. Bei Erhöhung der Raumbelastung sinkt zwangsläufig die hydraulische Verweilzeit (*ceteris paribus*), wodurch Mikroorganismen vermehrt „ausgewaschen“ werden. Wenn die Wachstumsrate der, bei der Methanbildung essenziellen, Organismengruppen dies nicht durch ihr Wachstum ausgleichen können, sinkt der spezifische Methanertrag.

Weiters ist zu beachten, dass im eingebrachten Material, trotz Vorbehandlung, Fraktionen an mittelmäßig, bis schwer abbaubaren Komponenten vorhanden waren. Die Ergebnisse der Säurehydrolyse mit anschließender HPLC lassen auf einen hohen Anteil an schwer abbaubarem Lignin rückschließen. Die Hydrolyse des Materials während der Fermentation läuft im Verhältnis

zu den nachfolgenden Stufen langsam ab, daher bräuchte die Umsetzung zu kurzkettigen Verbindungen umso mehr Zeit. Eine verringerte hydraulische Verweilzeit wirkt dem negativ entgegen. Diesen Umständen entsprechend steigt die Menge an verbliebenen organischen Material, und somit auch das Restgaspotential des Gärrests.

Der Einfluss dieser Faktoren ist so stark, dass sie sowohl auf mesophile, als auch thermophile Lebensgemeinschaften einen wesentlichen Einfluss haben. Deswegen konnte zwischen den beiden Betriebstemperaturen oft kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Um die Wachstumsraten der Mikroorganismen zu unterstützen, ist auf eine entsprechende Nährstoffversorgung zu achten. Da Stickstoff essenziell für die Proteinbildung ist, stellt es ein wichtiges Element dar. Das eingebrachte Material besaß einen leichten Mangel an Stickstoff, worauf im Versuch mit der Zugabe von Harnstoff reagiert wurde. Das recht konstante C/N-Verhältnis lag im optimalen Bereich von 10:1 – 30:1, was auf eine gute Versorgung der Organismen hinweist. Dies gilt sowohl für mesophile als auch thermophile Lebensgemeinschaften, weshalb hier auch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden konnte. Gemeinsam mit dem konstanten pH deutet dies auf stabile Prozessbedingungen im Versuchsverlauf hin.

Als wesentliches Problem stellte sich die Schaumbildung heraus. Hier könnte mehr Licht auf die Einflussfaktoren zur Bildung und deren Steuerung geworfen werden.

Eine weiterführende Arbeit könnte im Zuge des Durchflussverfahrens bei sehr hoher Raumbelastung Augenmerk auf die kurzkettigen Fettsäuren legen. Bei hoher Raumbelastung droht, wegen der langsamen Methanogenese, eine Akkumulation von bestimmten organischen Säuren, was zu einem Erliegen des Prozesses führen kann. Deshalb sollten Einflussfaktoren auf die Bildung und Abbau dieser Säuren untersucht werden.

Bei der Steam-Explosion-Vorbehandlung können größere Mengen an Furfural und Hydroxyfurfural entstehen. Von diesen Verbindungen sollten die toxische Wirkung, Akkumulationen und inhibitorische Effekte näher untersucht werden.

7. Literaturverzeichnis

- AEBIOM 2010. Bioenergy 2030: European energy issues and the development of bioenergy towards 2030. Brüssel: European Biomass Association.
- ALKAYA, E., ERGUDER, T. H. & DEMIRER, G. N. 2010. Effect of operational parameters on anaerobic co-digestion of dairy cattle manure and agricultural residues: A case study for the Kahramanmaraş region in Turkey. *Engineering in Life Sciences*, 10, 552-559.
- BALLESTEROS, I., OLIVA, J. M., NEGRO, M. J., MANZANARES, P. & BALLESTEROS, M. 2002. Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes. *Process Biochemistry*, 38, 187-192.
- BAUER, A., BÖSCH, P., FRIEDL, A. & AMON, T. 2009. Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production. *Journal of Biotechnology*, 142, 50-55.
- BAXTER, D., SCARLAT, N., GIUNTOLI, J. & MORO, A. 2014. Bioenergy – power and heat. In: PARLAMENT, E. (ed.) *Technology Map of the European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan)*. Luxemburg: Publications Office of the European Union.
- BENTSEN, N. S., JACK, M. W., FELBY, C. & THORSEN, B. J. 2014. Allocation of biomass resources for minimising energy system greenhouse gas emissions. *Energy*, 69, 506-515.
- BOYLE, W.C., 1976. Energy recovery from sanitary landfills – a review. In: SCHLEGEL, H.G., BARNEA, J. (ed.), *Microbial Energy Conversion*. Pergamon Press, Oxford, pp. 119–138.
- CHANG, J., CHENG, W., YIN, Q., ZUO, R., SONG, A., ZHENG, Q., WANG, P., WANG, X. & LIU, J. 2012. Effect of steam explosion and microbial fermentation on cellulose and lignin degradation of corn stover. *Bioresource Technology*, 104, 587-592.
- 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 2001a. Charakterisierung von Schlämmen: Bestimmung des Glühverlustes und der Trockenmasse. *DIN EN 12880:2000*. Berlin: Deutsches Institut für Normung eV.
- DIN 2001b. Charakterisierung von Schlämmen: Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts. *DIN EN 12880:2000*. Berlin: Deutsches Institut für Normung.
- DLZ. 2007. Der Schwefel muss raus. *dlz Agrarmagazin*.
- EC 2009. Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG. Luxemburg: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Union.
- EEA 2006. How much bioenergy can Europe produce without harming the environment? Luxemburg: Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union.
- ELBERSEN, B., STARTISKY, I., HENGEVELD, G., SCHELHAAS, M.-J. & NAEFF, H. 2012. Atlas of EU biomass potentials: Spatially detailed and quantified overview of EU biomass potential taking into account the main criteria determining biomass availability from different sources.

- ENERGIE-SOLAIRE.OVH.ORG. 2016. *Premiere partie* [Online]. Verfügbar: <http://www.energie-solaire.ovh.org/Premiere%20partie/Premiere%20partie.htm> [Zugriff 24.9.2016 2016].
- ESTEVEZ, M. M., SAPCI, Z., LINJORDET, R., SCHNÜRER, A. & MORKEN, J. 2014. Semi-continuous anaerobic co-digestion of cow manure and steam-exploded *Salix* with recirculation of liquid digestate. *Journal of Environmental Management*, 136, 9-15.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION 2011. *Energiefahrplan 2050*. Brüssel: Europäische Kommission,.
- EUROSTAT. 2016. *Eurostat - Data Explorer* [Online]. Brüssel: Eurostat. Verfügbar: [http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg_ind_335a\(=en](http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg_ind_335a(=en) [Zugriff 24.9.2016 2016].
- FAO. 2016. *FAOSTAT* [Online]. Verfügbar: <http://faostat3.fao.org/home/E> [Zugriff 18.9.2016 2016].
- FNR. 2013. *Leitfaden Biogas* [Online]. Gülzow: FNR. Verfügbar: http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_208-leitfaden_biogas_2010_neu.pdf [Zugriff 15.12.2015].
- FNR 2015. *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2015*. Rostock: Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V.
- FNR. 2016. *FNR - Biogas: Prozessgrößen* [Online]. Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V. Verfügbar: <http://biogas.fnr.de/gewinnung/gaerbiologie/prozessgroessen/> [Zugriff 28.9.16 2016].
- GITTINGER, J. 2015. *Entwicklung einer effektiven Aufbereitung von verholzter Biomasse mittels modifizierter Steam-Explosion für Biogasanlagen*, Masterarbeit, Universität für Bodenkultur Wien.
- GUERRERO, L., OMIL, F., MÉNDEZ, R. & LEMA, J. M. 1999. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Research*, 33, 3281-3290.
- GÄNZ, P. 2011. *Kulturpflanze Mais: Ökologische Kleinbauernwirtschaft als Beitrag zur Ernährungssicherheit in Mexiko* [Online]. Mexiko: Naturland e.V. Verfügbar: http://www.naturland.de/images/Naturland/Publikationen/International/PDFs/PFD1_Studie3.pdf [Zugriff 2.9.2016 2016].
- HARTMANN, H. 2001. Die energetische Nutzung von Stroh und strohähnlichen Brennstoffen in Kleinanlagen. In: FNR (ed.). Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
- JEONG, J.-Y., SON, S.-M., PYON, J.-H. & PARK, J.-Y. 2014. Performance comparison between mesophilic and thermophilic anaerobic reactors for treatment of palm oil mill effluent. *Bioresource Technology*, 165, 122-128.
- KALTSCHMITT, M. & WIESE, A. 1993. *Energieproduktion auf pflanzlicher Basis*, Berlin, Springer Verlag.
- KETTNER, C., KÖPPL, D., SCHLEICHER, A., KOLLER, S. LEOPOLD, S. C., REINSBERGER, A., STEININGER, K., SCHNITZER, K. W., KARNER, H., LANG, A., RNAKICENOVIC, R., NEBOJSA RESCH, G. 2010. *Nationaler Aktionsplan 2010 für erneuerbare Energien für Österreich*, Wien: Österreichisches Institut für Wirtschaftsforschung.
- KRATKY, L. & JIROUT, T. 2015. The effect of process parameters during the thermal-expansive pretreatment of wheat straw on hydrolysate quality and on biogas yield. *Renewable Energy*, 77, 250-258.

- KRETSCHMER, B., ALLEN, B. & HART, K. 2012. Mobilising Cereal Straw in the EU to feed Advanced Biofuel Production: Report produced for Novozymes. London-Brüssel: Institute for European Environmental Policy (IEEP).
- LIEBENEINER, R. 2010. *Leistungsfähigkeit der Trockenvergärung von nachwachsenden Rohstoffen unter thermophiler und mesophiler Prozessführung*. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina.
- LIZASOAIN, J. 2012. *Miscanthus as an alternative biomass source for biogas production*. Masterarbeit, Universität für Bodenkultur.
- MENARDO, S., GIOELLI, F. & BALSARI, P. 2011. The methane yield of digestate: Effect of organic loading rate, hydraulic retention time, and plant feeding. *Bioresource Technology*, 102, 2348-2351.
- MONFORTI, F., BÓDIS, K., SCARLAT, N. & DALLEMAND, J. F. 2013. The possible contribution of agricultural crop residues to renewable energy targets in Europe: A spatially explicit study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 666-677.
- MÜNCH, J. 2008. Nachhaltig nutzbares Getreidestroh in Deutschland: ein Positionspapier. Heidelberg: Institut für Energie-und Umweltforschung Heidelberg (IFEU).
- OVEREND, R. P., CHORNET, E. & GASCOIGNE, J. A. 1987. Fractionation of Lignocellulosics by Steam-Aqueous Pretreatments [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 321, 523-536.
- RAMOS, L. P. 2003. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quimica Nova*, 26, 863-871.
- REINHOLD, G. & FRIEDRICH, E. 2012. Vergärung von Stroh: Stand und Perspektiven. Berlin: Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft.
- RICO, C., RICO, J. L., TEJERO, I., MUÑOZ, N. & GÓMEZ, B. 2011. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Management*, 31, 2167-2173.
- RISBERG, K., SUN, L., LEVÉN, L., HORN, S. J. & SCHNÜRER, A. 2013. Biogas production from wheat straw and manure – Impact of pretreatment and process operating parameters. *Bioresource Technology*, 149, 232-237.
- SCARLAT, N., MARTINOV, M. & DALLEMAND, J.-F. 2010. Assessment of the availability of agricultural crop residues in the European Union: Potential and limitations for bioenergy use. *Waste Management*, 30, 1889-1897.
- SCHEFFE, H. 1947. A Useful Convergence Theorem for Probability Distributions. 434-438.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. & CROCKER, D. 2008. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). Überarbeitete Version Juli 2012. Golden: National Renewable Energy Laboratory.
- STAMATELATOU, K., ANTONOPOULOU, G., NTAIKOU, I. & LYBERATOS, G. 2012. The effect of physical, chemical, and biological pretreatments of biomass on its anaerobic digestibility and biogas production. In: MUNDHOO, A. (ed.) *Biogas production*. Salem: Scrivener Publishing.
- STATISTIK AUSTRIA 2016. Energiedaten Österreich 2014. Wien: Bundesanstalt Statistik Österreich.

- STEINMÜLLER, H. & LINDORFER, J. 2010. Kombination von Bioraffinerien. In: BUNDESMINISTERIUM FÜR VERKEHR, I. U. T. (ed.) *Highlights der Bioenergieforschung. 4. Highlightveranstaltung*. Wien: BMVIT.
- SUN, Y. & CHENG, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.
- SZABÓ, M. & MONFORTI-FERRARIO, F. 2011. Energy from biomass in the European Union. In: JÄGER-WALDAU, A., SZABÓ, M., MONFORTI-FERRARIO, F., BLOEM, H., HULD, T. & LACAL ARANTEGUI, R. (eds.) *Renewable Energy Snapshots 2011*. Luxemburg: European Commission, Joint Research Centre
- TAHERZADEH, J. M. & KARIMI, K. 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 9.
- THEINER, J. 2016. *chns* [Online]. Wien: Universität Wien. <https://www.univie.ac.at/Mikrolabor/chns.htm> [Zugriff 29.9.16].
- THEURETZBACHER, F. 2012. *Erzeugung von Biogas aus extensiv produzierter Grünlandbiomasse - Vorbehandlung durch Steam Explosion und Optimierung der Zeit-Temperaturkombination*, Masterarbeit, Universität für Bodenkultur.
- THEURETZBACHER, F., LIZASOAIN, J., ENGUIDANOS, R., WERFRING, V., KLIETZ, L., FRÜHAUF, S., GRONAUER, A. & BAUER, A. 2014a. Endbericht EconomizerSE. Wien: Universität für Bodenkultur Wien.
- THEURETZBACHER, F., LIZASOAIN, J., MENARDO, S., NILSEN, P. J., GRONAUER, A. & BAUER, A. 2014b. Effect of steam explosion pretreatment on the specific methane yield of *Miscanthus x giganteus*. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 19- 22.
- THRÄN, D. & KALTSCHMITT, M. 2001. Stroh als biogener Festbrennstoff in Europa. In: E.V., F. F. N. R. (ed.) *Energetische Nutzung von Stroh, Ganzpflanzengetreide und weiterer halmgutartiger Biomasse*. Gülzow: FNR.
- UELLEND AHL, H., WANG, G., MØLLER, H. B., JØRGENSEN, U., SKIADAS, I. V., GAVALA, H. N. & AHRING, B. K. 2008. Energy balance and cost-benefit analysis of biogas production from perennial energy crops pretreated by wet oxidation. *Water Science and Technology*, 58, 1841.
- VDI 4630 Vergärung organischer Stoffe: Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Berlin: Verein deutscher Ingenieure – Gesellschaft Energietechnik.
- VDLUFA 2013. Band II.1 - Die Untersuchung von Düngemitteln. *Eine Dokumentation*. Darmstadt: VDLUFA-Verlag.
- ZHENG, Y., ZHAO, J., XU, F. & LI, Y. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42, 35-53.

8. Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle aus ungedruckten Quellen, gedruckter Literatur oder aus dem Internet im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt übernommenen Formulierungen und Konzepte gemäß den Richtlinien wissenschaftlicher Arbeiten zitiert, durch Fußnoten gekennzeichnet bzw. mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Wien, am 20.10. 2016

Unterschrift

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Andreas Gronauer und Dr. rer. nat Doris Schieder bedanken, welche die entsprechenden Rahmenbedingungen und Vorgaben für eine erfolgreiche Arbeit zur Verfügung gestellt und die wissenschaftliche Methode angeleitet haben. Mein besonderer und tiefer Dank gilt Dipl.-Ing Dr. Alexander Bauer, der mit Geduld und Empathie, aber vor allem auch seiner fachlichen Expertise diese Arbeit maßgeblich mitgetragen hat. Meine Kollegen – allen voran Javier Lizasoain, MSc – sind mir immer mit Rat zur Seite gestanden.

Ohne den unumstößlichen Rückhalt und der allumfassenden Unterstützung meiner Familie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Meine Freunde haben mich durch schwierige Zeiten getragen – ein großer Dank dafür.

„Nicht die Glücklichen sind dankbar. Es sind die Dankbaren, die glücklich sind.“

Francis Bacon