

Projekt 2015-11

## Anorganische Zuschlagstoffe in Biogasanlagen

Abschlussbericht



Projektleiter:  
Dr.-Ing. Andreas Wilke  
Projektmitarbeiterin:  
Katja Stahl, M.Sc.

Erstellungsdatum  
30. Juni 2018

1	Zusammenfassung.....	5
2	Projektüberblick .....	7
2.1	Ausgangslage .....	7
2.1.1	Der Biogasprozess .....	7
2.1.2	Einflussfaktoren auf den Biogasprozess .....	9
2.1.3	Maßnahmen zur Sicherung der Prozessstabilität des Biogasprozesses .....	13
2.1.4	Anorganische Zuschlagstoffe.....	16
2.2	Wissenschaftliche und technische Ziele.....	18
2.3	Herausforderungen // Chancen und Risiken des Vorhabens .....	20
3	Material und Methoden .....	21
3.1	Untersuchte anorganische Zuschlagstoffe .....	21
3.2	Verwendete Materialien .....	22
3.3	Etablierung wichtiger Analytikmethoden.....	22
3.3.1	Analytik der flüchtigen organischen Säuren.....	22
3.3.2	Analytik der D-Galactose/Lactose .....	22
3.4	Charakterisierung der anorganischen Zuschlagstoffe .....	23
3.5	Untersuchte Biogassubstrate und ihre Wirkung auf den Biogasbatchprozess .....	25
3.5.1	Auswahl der verschiedenen Substrate für den Batchprozess.....	25
3.5.2	Versuchsdurchführungen .....	27
3.6	Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im Biogasbatchprozess .....	31
3.6.1	Aufbau und Funktion des Biogasgärteteststandes .....	31
3.6.2	Wirkung von Bentonit StabiSil P7 im Biogasgärteteststand .....	31
3.6.3	Wirkung von Braunkohlekoks C-85 im Biogasgärteteststand.....	31
3.6.4	Wirkung von Biokohle im Biogasgärteteststand.....	32
3.6.5	Wirkung von Zeolith ZeoSorb ZC50 im Biogasgärteteststand .....	33
3.7	Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im kontinuierlichen Biogasprozess .....	33
3.7.1	Aufbau und Funktion des kontinuierlichen Biogasreaktors .....	33
3.7.2	Wirkung der anorganischen Zuschlagsstoffe im kontinuierlichen Biogasprozess .....	33
3.8	Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger .....	34
3.8.1	Lichtmikroskopische Untersuchung von Molke und Inokulum .....	34
3.8.2	Probenaufarbeitungsprotokoll biologischer Proben für die verschiedenen bildgebenden Verfahren .....	34

4	Ergebnisse.....	35
4.1	Etablierung wichtiger Analytikmethoden.....	35
4.1.1	Analytik der flüchtigen organischen Säuren (FOS) .....	35
4.1.2	Analytik der D-Galactose/Lactose .....	35
4.2	Charakterisierung der anorganischen Zuschlagstoffe .....	35
4.2.1	Einfluss auf die Viskosität .....	35
4.2.2	Abrasivität .....	35
4.2.3	Innere Oberfläche.....	36
4.2.4	Sedimentationsverhalten .....	36
4.2.5	Quellungsverhalten .....	42
4.2.6	Austauschkapazität/ Adsorptionsvermögen ausgewählter Zuschlagstoffe .....	44
4.2.7	Pufferkapazität der verschiedenen Zuschlagstoffe .....	46
4.3	Untersuchte Biogassubstrate und ihre Wirkung auf den Batchbiogasprozess .....	48
4.3.1	Ziegenmolke .....	48
4.3.2	Fermentationsrückstände der Vitaminherstellung .....	53
4.3.3	Nicht inhibierende Biogassubstrate .....	53
4.4	Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im Biogasbatchprozess .....	55
4.4.1	Wirkung von Bentonit StabiSil P7 im Biogasgärteststand .....	55
4.4.2	Wirkung von Braunkohlenkoksstaub C-85 im Biogasgärteststand .....	62
4.4.3	Wirkung von Biokohle im Biogasgärteststand.....	63
4.4.4	Wirkung von Zeolith ZeoSorb ZC50 im Biogasgärteststand .....	66
4.5	Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im kontinuierlichen Biogasprozess .....	68
4.5.1	Wirkung von Bentonit StabiSil P7 im kontinuierlichen Biogasprozess.....	68
4.5.2	Wirkung von Braunkohlenkoksstaub C-85 im kontinuierlichen Biogasprozess .....	75
4.6	Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger .....	78
4.6.1	Lichtmikroskopische Untersuchung von Molke, Bentonit und Inokulum [29].....	78
4.6.2	Probenaufarbeitungsprotokoll für die verschiedenen bildgebenden Verfahren.....	83
5	Diskussion.....	85
5.1	Charakterisierung der anorganischen Zuschlagstoffe .....	85
5.2	Biogassubstrate mit potentiell hemmender Wirkung auf den Batchbiogasprozess.....	87
5.3	Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im Biogasbatchprozess .....	88

5.4	Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im kontinuierlichen Biogasprozess .....	91
5.5	Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger .....	94
5.6	Anlagenbetrieb Monte Ziego .....	94
6	Ausblick.....	96
7	Literaturverzeichnis.....	97
8	Öffentlichkeitsarbeit.....	105
8.1	Beiträge in Tagungsbänden .....	105
8.2	Poster .....	105
8.3	Vorträge.....	105
8.4	Betreuute Projekt- und Abschlussarbeiten .....	105
8.5	Veröffentlichungen in sonstigen Medien.....	105
8.6	Eigene Handouts.....	106
9	Projekterkenntnisse .....	107

## 1 Zusammenfassung

Im durchgeführten Forschungsprojekt wurden verschiedene anorganische Zuschlagstoffe auf ihre Wirkung im Biogasprozess untersucht. Positive Wirkung auf die Biogasbildung zeigten die untersuchten Bentonite (StabilSil P7, StabilSil P10, Braunkohlenkoksstaub C-85 und Biokohle). Keine oder nur geringe Auswirkungen auf den Biogasprozess haben das Zeolith ZC50, Bentonit FG7, Kieselgur AFA, Kieselgur Celite 503 M und Kieselgur Celite 512 M (Kapitel 3.1).

Die Wirkmechanismen beruhen im Wesentlichen auf deren Austauschkapazitäten (z.B. Bentonit P7) oder deren Adsorptionsvermögen (z.B. C-85, Biokohle). Diese Aussage konnte durch Messungen der Austauschkapazitäten, Aufnahme von Adsorptionsisothermen, Bestimmung von inneren Oberflächen und Messung der hohen Pufferkapazitäten gestützt werden (Kapitel 4.2).

Für einen technischen Einsatz eines anorganischen Zuschlagstoffes ist das Quellverhalten und Sedimentationsverhalten von großer Bedeutung. Sie geben dem Anwender Hinweise hinsichtlich Einsatzkonzentration und Auswaschverhalten in einer kontinuierlichen Biogasanlage. In dem Projekt wurden starke Unterschiede im Quellverhalten der untersuchten Bentonite festgestellt. Aufgrund der geringeren Quellung von StabilSil P7 (Quellfaktor: 180%) gegenüber StabilSil P10 (Quellfaktor: 320 %) wurde dieser Bentonit zunächst in der Biogasanlage Monte Ziego eingesetzt (Kapitel 4.2).

Die geringere Quellung bedingt gleichermaßen ein verbessertes Sedimentationsverhalten. Mithilfe der modellierten Sedimentationskurven konnte dem Anwender ein Werkzeug an die Hand gegeben werden, die Sedimentationsvolumina bei verschiedenen Einsatzkonzentrationen vorherzusagen. Hierdurch können dann in der Folge Umpumpzyklen oder Rührzyklen im Biogasreaktor ausgelegt werden und somit Kosten für elektrische Antriebe optimiert werden.

Im Verlauf des Projekts wurden verschiedene problematische Biogassubstrate in die Untersuchungen einbezogen. Die Biogasbatchversuche wurden nach Richtlinie VDI 4630 durchgeführt, d.h. mit geringen Biogassubstrat/Inokulum-Verhältnis ( $F < 0,5$ ). Unter diesen Bedingungen zeigten nur wenige Substrate ein ausgeprägtes Hemmverhalten wie zum Beispiel Sauermolke der Fa. Monte Ziego (Kapitel 4.3.1) oder Fermentationsrückstände der biotechnologischen Vitaminherstellung (Kapitel 4.3.2). Bei anderen potentiell inhibierenden bzw. versäuernden Biogassubstraten (vgl. Kapitel 4.3.2) zeigten sich dagegen keine oder nur geringe Inhibierungen. Es bleibt jedoch zu erwähnen, dass die Batchversuche nach VDI 4630 nur sehr eingeschränkt eine Aussage auf das Hemmverhalten im realen kontinuierlichen Prozess erlauben. Dies ist vor allem durch die vergleichsweise geringen Einsatzkonzentrationen der Biogassubstrate und das instationäre Verhalten eines Batchreaktors im Gegensatz zum stationären Verhalten eines kontinuierlich beschickten Biogasreaktors begründet. Eine Überprüfung aller Substrate im kontinuierlichen Biogasreaktor konnte aus Zeitgründen in diesem Projekt nicht durchgeführt werden und beschränkte sich auf die bei der Fa. Monte Ziego eingesetzten Zuschlagstoffe Bentonit StabilSil P7 und C-85.

Aus den Biogasbatchversuchen mit Bentonit StabilSil P7 und C-85 hat sich gezeigt, dass bereits sehr geringe Konzentrationen des Zuschlagstoffes von 0,1 % eine positive Wirkung auf die Kinetik des Biogasprozesses ausüben (Kapitel 4.4.1 und 4.4.2). Eine zu hohe Einsatzkonzentration kann jedoch zu verminderten Biogasproduktion führen und sollte deshalb unterbleiben. In kontinuierlichen Biogasversuchen haben sich die Zugabe im Fall von Bentonit (0,2 %) und C-85 (1,0 %) bezogen auf die Substratzugabe als geeignete Einsatzkonzentrationen erwiesen (Kapitel 4.5).

Durch eine Maßstabsverkleinerung der Biogasanlage Monte Ziego in den Labormaßstab konnten die Grenzen der hydraulischen Belastung bei Verwendung des anorganischen Zuschlagstoffes C-85 geprüft werden. Der Zusammenhang zwischen Feedrate, Biogasertrag und Biogasproduktivität kann dem Anwender helfen in angemessener Weise auf schwankende Mengen an Sauermolke durch Variation der Verweilzeit zu reagieren, um die Anlage wirtschaftlich zu betreiben. Dies ist besonders vor dem Hintergrund der chargenweisen Käseproduktion und somit auch chargenweiser Anfall der Sauermolke im Betrieb Monte Ziego zu diskutieren (Kapitel 4.5.2).

Anhand der mikroskopischen Aufnahmen im Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop kann festgestellt werden, dass die verwendeten anorganischen Zuschlagstoffe eine Agglomeration (Flockenbildung) der beteiligten Biogasbakterien unterstützt. Eine Immobilisierung der Biogasbakterien auf den Oberflächen der anorganischen Zuschlagstoffe zwecks Konzentrierung der Bakterien und Verkleinerung der Biogasreaktoren konnte jedoch nicht festgestellt werden (Kapitel 4.6).

## 2 Projektüberblick

Die Vergärung von Abfallbiomasse in Biogasanlagen birgt verschiedene Probleme. Aufgrund der leicht verstoffwechselbaren Substrate kann es zu einer Versäuerung des Biogasprozesses kommen und der Prozess kommt zum Erliegen. Um dieser Versäuerung entgegenzuwirken können anorganische Zuschlagstoffe in Biogasanlagen eingesetzt werden.

Das vorliegende Projekt beschäftigt sich mit folgenden Fragestellungen:

- Welche anorganischen Zuschlagstoffe können technisch eingesetzt werden?
- Bei welchen Biogassubstraten zeigen anorganische Zuschlagstoffe welche Wirkung?
- Wie sind die Einsatzparameter in einen technischen Prozess zu bewerten?

### 2.1 Ausgangslage

#### 2.1.1 Der Biogasprozess

Der Biogasprozess ist ein komplexes Zusammenspiel von Mikroorganismen verschiedener Arten und Gattungen. Er beschreibt den Abbau von organischen Substanzen zu Methan und Kohlenstoffdioxid, welche den Hauptanteil am Biogas ausmachen. Der Prozess kann nur unter anaeroben Bedingungen ablaufen. Aufgrund der Vielfalt an Mikroorganismen eignet sich eine große Auswahl an organischen Substanzen als Substrat für den Biogasprozess. Der anaerobe Abbau lässt sich grob in vier Schritte einteilen: Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese. Diese sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

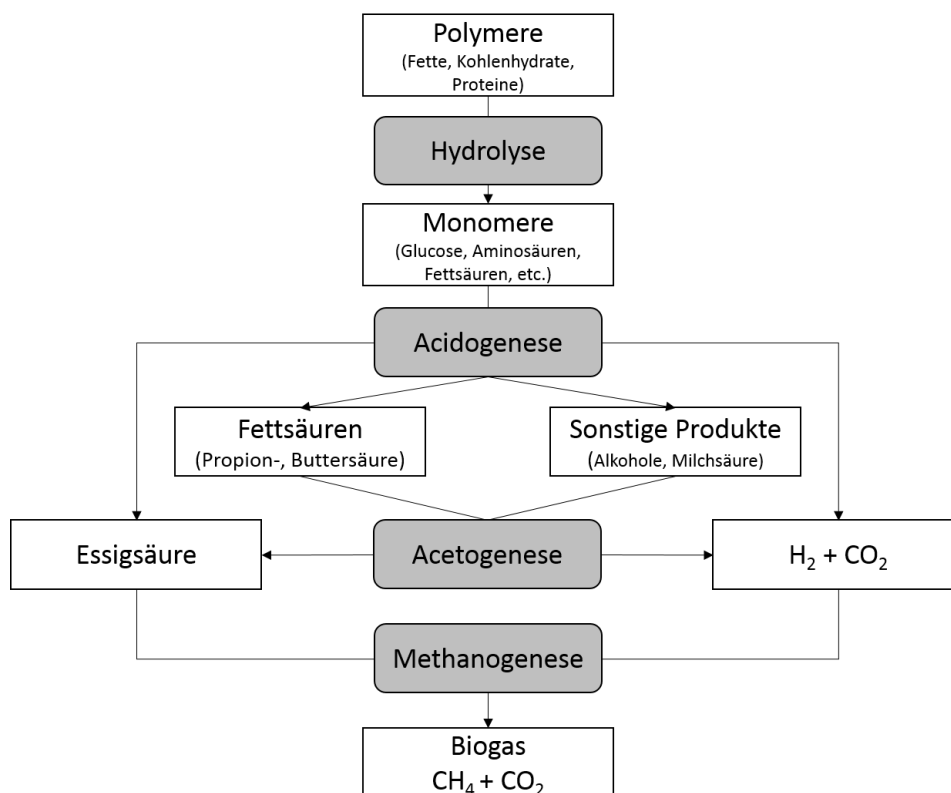


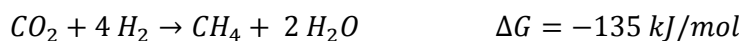
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses [1]

In der Hydrolysephase werden die langkettigen, organischen Ausgangsprodukte, also Kohlenhydrate, Fette und Proteine in deren Monomere: Monohydrate, Fettsäuren und Aminosäuren umgesetzt.

Die Monomere werden im nächsten Schritt, der Acidogenese zu niederen Fettsäuren, also Essig-, Propion-, und Buttersäure abgebaut. In diesem Schritt entsteht außerdem Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff, sowie eine geringe Menge Milchsäure und Alkohole.

In der Acetogenese werden Alkohole und längere Carbonsäuren zu Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt. Die acetogenen Bakterien erfordern einen niedrigen  $H_2$ -Partialdruck, sind jedoch selbst  $H_2$ -Produzenten. Der gebildete Wasserstoff muss also schnell wieder abgeführt werden. Die acetogenen Bakterien gehen daher eine Symbiose mit methanbildenden Archaeen ein, welche den Wasserstoff verbrauchen. [2]

Im letzten Schritt des Biogasprozesses, der Methanogenese bilden methanogene Archaeen Biogas. Hier gibt es zwei unterschiedliche Abbaumöglichkeiten. Alle methanbildenden Mikroorganismen sind in der Lage, Biogas aus  $CO_2$  und  $H_2$  zu bilden. Nur wenige Spezies können dagegen aus Essigsäure Biogas produzieren [3]. Die Biogasbildung im letzten Schritt findet nach folgenden Reaktionen statt [4]:



Zu beachten ist hierbei, dass trotz der energetisch günstigeren Biogasproduktion aus  $CO_2$  und  $H_2$  etwa 70 % der Biogasproduktion durch die Spaltung von Essigsäure gewonnen wird [5]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung und der Transfer von  $H_2$  zwischen Acetogenese und Methanogenese einen geschwindigkeitslimitierenden Faktor darstellt [6].

Der geschwindigkeitslimitierende Schritt des gesamten Prozesses ist abhängig von der Zusammensetzung des Substrates. Die Hydrolyse kann bei hohem Feststoffgehalt, oder fett- und proteinhaltigen Substraten geschwindigkeitslimitierend sein [2]. Dazu gehören auch Cellulose und Lignin, die während der Hydrolyse nur unzureichend abgebaut werden. Bei leicht verstoffwechselbaren Substraten, etwa monomere Kohlenhydraten ist der Abbau organischer Säuren durch Methanogenese und Acetogenese limitierend. Die Abbaugeschwindigkeit ist eng gekoppelt an den optimalen pH-Bereich der Mikroorganismen aus den verschiedenen Phasen. Für die Methanbildung liegt der optimale pH-Wert bei 7,0 bis 7,5 [5]. Eine Methanbildung ist auch noch in einem engen Toleranzbereich darüber und darunter möglich, dennoch muss der Prozess auf die methanogenen Archaeen und acetogene Bakterien ausgerichtet sein, da diese am empfindlichsten sind. Hydrolysierende Bakterien besitzen ein pH-Optimum von 5,0 bis 6,5 [5], sind aber im Allgemeinen toleranter, wodurch die mikrobiellen Abbauvorgänge im gleichen Behälter ablaufen können. Ist die Hydrolyse der geschwindigkeitshemmende Schritt, ist es möglich, die Hydrolyse räumlich abzutrennen und diese in einem weiteren Behälter und niedrigerem pH-Wert zweistufig ablaufen zu lassen [2].

Die am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismen lassen sich anhand der Temperatur unterscheiden, bei denen sie optimale Lebensbedingungen zeigen. Psychrophile Bakterien arbeiten bei einem Temperaturbereich bis etwa 25 °C. Im mesophilen Bereich besitzen Bakterien ein Temperaturoptimum von 35-43 °C. Thermophile Stämme arbeiten bei einer Temperatur um 57 °C [5]. Beim anaeroben Abbauprozess entsteht kaum Wärme, wodurch Biogasanlagen auf diese Temperaturen beheizt werden müssen. Da die Geschwindigkeit von Abbauvorgängen generell mit steigender Temperatur zunimmt, kommen für den technischen Maßstab vor allem der mesophile und der thermophile Betrieb in Frage. Zu beachten ist, dass auch die Heizkosten für die Anlage mit steigender Betriebstemperatur zunehmen. Es finden sich daher nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten

für thermophil betriebene Anlagen. Die dort eingesetzten Substrate besitzen in der Regel einen deutlich höheren Feststoffgehalt, da sich dadurch die erforderlichen Heizkosten senken. Auch bei Industrieabwässern, bei denen die Reststoffe schon aufgrund der Produktionsvorgänge mit einer höheren Temperatur anfallen, wie bei der Papierproduktion, ergibt der Betrieb unter thermophilen Bedingungen Sinn. Es gibt jedoch nur eine begrenzte Anzahl an Stämmen, die den anaeroben Abbau bei thermophilen Bedingungen gewährleisten, dadurch sinkt die Adaptionsfähigkeit und folglich die Prozessstabilität des Biogasprozesses. Biogasanlagen werden am häufigsten im mesophilen Bereich betrieben, da es hier die größte Vielfalt an methanproduzierenden Bakterien gibt und somit eine größere Adaptionsfähigkeit an das Substrat gegeben ist. Das sich bildende Biogas hat außerdem einen niedrigeren CO<sub>2</sub>-Gehalt, da sich dieses bei niedrigeren Temperaturen besser in der Flüssigkeit löst. [2]

### 2.1.2 Einflussfaktoren auf den Biogasprozess

Prozessstörungen bei Biogasanlagen können viele Ursachen haben. Diese sind häufig mit der Zusammensetzung des Substrates verknüpft. Aufgrund des Selektionsdrucks kann die Biozönose mit sehr unterschiedlichen Substraten und Stoffkonzentrationen von potenziell hemmenden Stoffen zurechtkommen, eine Adaption ist aber langandauernd. Kommt es zu schnellen Änderungen in der Substratzusammensetzung, kann eine Hemmwirkung eintreten. Eine standardisierte Ursachenforschung für eine eingetretene Prozessstörung ist deshalb nicht möglich. Die Untersuchung für einen Einzelfall kann sich auch als schwierig gestalten, da der Anreicherung eines Stoffes oft ein anderer Hemmstoff zu Grunde liegt.

#### pH-Wert

Ein optimaler pH-Wert ist ein wesentlicher Faktor für die ungestörte Entwicklung von Mikroorganismen. Mikroorganismen besitzen häufig ein pH-Optimum im neutralen Bereich, bei dem deren Enzymaktivität am höchsten ist. Jedoch gibt es auch Mikroorganismen, welche sich in deutlich sauren oder alkalischen Milieus „wohl fühlen“. Im Biogasprozess sollte der pH-Wert im optimalen Bereich der methanbildenden Archaeen liegen, um eine ungestörte Methanisierung zu gewährleisten.

Der pH-Wert kann durch unterschiedliche Stoffe und Vorgänge während des Betriebs einer Biogasanlage beeinflusst werden. Unterschieden werden Stoffe, die schon im Substrat enthalten sind und Metaboliten, die sich während des Abbauvorgangs bilden.

Das beim Biogasprozess gebildete CO<sub>2</sub> kann aufgrund des geschlossenen anaerob betriebenen Fermenters nicht sofort austreten. Der Partialdruck von CO<sub>2</sub> ist daher erhöht, wodurch es zur Bildung von Kohlensäure in der flüssigen Phase kommt und der pH-Wert abgesenkt wird. Ammonium, was bei Gülle oder der Monovergärung von Grassilage in größeren Mengen zu erwarten ist, erhöht den pH-Wert. Die während der Acidogenese gebildeten organischen Säuren senken den pH-Wert maßgeblich und müssen daher in einer ausreichenden Geschwindigkeit wieder abgebaut werden.

#### Organische Säuren

Organische Säuren entstehen, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, während der Acidogenese aus organischen Monomeren. Während der Acetogenese werden vor allem Propion- und Buttersäure zu Essigsäure umgewandelt. Bei einem stabil ablaufenden Prozess bleibt die Konzentration an organischen Säuren vernachlässigbar gering. Werden die Metabolite der Acetogenese nicht in

ausreichender Geschwindigkeit von den Methanbildnern zu Biogas umgesetzt, steigt der  $H_2$ -Partialdruck, wodurch auch die acetogenen Bakterien ihre Funktionalität verlieren. Es kommt folglich zu einer Anreicherung von organischen Säuren, wofür vor allem der erhöhte Gehalt an Propionsäure ein Indikator ist [7]. Eintreten kann dieses Phänomen, wenn in der Versäuerungsphase zu viele Säuren gebildet werden, also zu viel Substrat hinzugegeben wurde und die Methanogenese folglich überlastet ist. Umgekehrt kann es auch der Fall sein, dass die Methanogenese aufgrund eines Hemmstoffs verlangsamt abläuft.

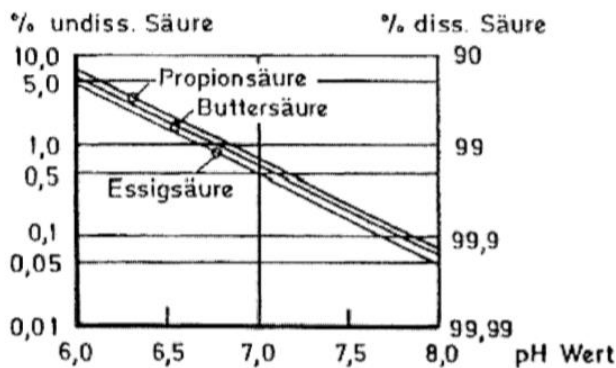


Abbildung 2.2: Dissoziationsgrad von Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes [3]

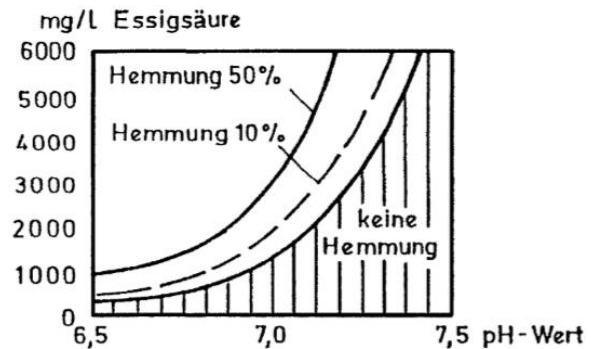


Abbildung 2.3: Prozentuale Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration und des pH-Wertes [3]

Bei einer Anreicherung von organischen Säuren verschiebt sich der pH-Wert in den sauren Bereich außerhalb des pH-Optimums, wodurch die Enzymaktivität absinkt und der Prozess zum Erliegen kommt. Gleichzeitig geht auch eine Hemmung aufgrund des Gehalts organischer Säuren aus. Kroiss und Svardal, [4] gehen davon aus, dass der undissoziierte Anteil der Säuren für die Hemmwirkung verantwortlich ist. Der Dissoziationsgrad der organischen Säuren sinkt mit fallendem pH-Wert. Kommt es also zu einer Versäuerung des Reaktors, steigt die Menge an undissoziierten organischen Säuren an, wodurch ein sich selbst verstärkender Prozess in Gang gesetzt wird. Der Dissoziationsgrad für Essig-, Propion-, und Buttersäure wird in Abbildung 2.2 gezeigt. Für Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure bestehen unterschiedliche Toleranzbereiche, bei denen noch ein ungestörter Ablauf des anaeroben Abbaus zu erwarten ist.

Abbildung 2.3 zeigt die Hemmung der Methanproduktion in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration und des pH-Wertes. Abbildung 2.4 zeigt die prozentuale Hemmung der Methanproduktion aufgrund der Menge undissoziierter Propionsäure. Liegen in einem Reaktor beispielsweise 5 mg/L undissoziierte Propionsäure vor, kommt es nach Abbildung 2.4 zu einer 50%igen Hemmung der Methanproduktion. Dazu müsste die Gesamtkonzentration von Propionsäure bei einem pH-Wert von 7,0 laut Abbildung 2.4 also bei etwa 800 mg/L liegen. Vergleicht man diesen Wert mit der Essigsäurekonzentration, die nötig wäre um eine 50%ige Hemmung hervorzurufen, liegt diese bei etwa 3000 mg/L bei einem pH-Wert von 7,0 (vgl. Abbildung 2.3). Die Hemmwirkung durch Propionsäure ist also sehr viel kritischer zu betrachten.

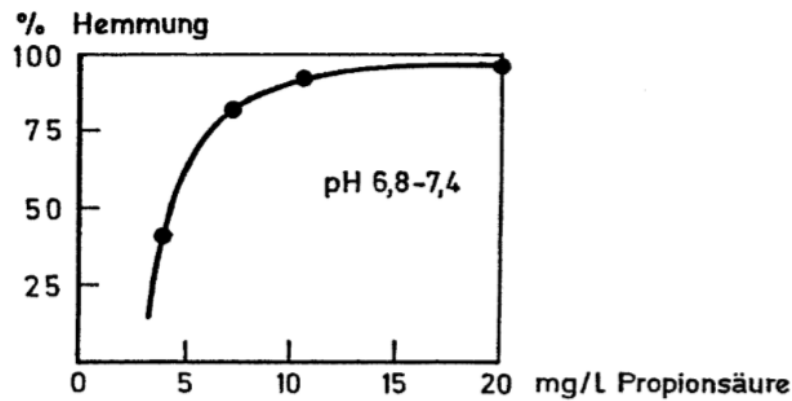


Abbildung 2.4: Prozentuale Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierter Propionsäure [3]

### Ammonium

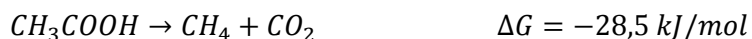
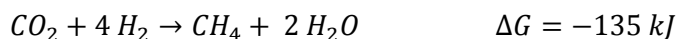
Ein hoher Gehalt an Ammonium kann eine Hemmung der Methanproduktion verursachen. Der Hemmeffekt ist wiederum auf den undissoziierten Anteil an  $\text{NH}_3$  zurückzuführen. Eine Hemmung aufgrund eines zu hohen Ammoniumgehalts ist nur bei Substraten mit hoher Stickstofffracht zu erwarten. Kritische Substrate sind dabei vor allem Grassilagen, oder besonders proteinhaltige Substanzen [4] [8]. Der Biogasprozess besitzt eine gute Adaptionsfähigkeit an hohe Ammoniumkonzentrationen. Bei unangepassten Systemen tritt eine Hemmung bereits ab einer Konzentration von 1,7 g/L bis 4,0 g/L Ammonium ein. Bei angepassten Systemen sind auch noch Konzentrationen von 8,0 g/L bis 9,0 g/L Ammonium ohne größere Inhibierungseffekte denkbar, erst bei etwa 11 g/L tritt hier eine Hemmwirkung ein [9]. Bei einer Hemmung der Methanproduktion aufgrund von Ammonium reichern sich organische Säuren vor allem in Form von Propionsäure und Buttersäure an. Bei sinkendem pH-Wert liegt weniger Ammonium in Form von Ammoniak vor. Die Bildung der Säuren, was eine Absenkung des pH-Wertes zur Folge hat, wirkt sich daher stabilisierend auf den Prozess aus, womit die weiten Toleranzbereiche zu erklären sind [4]. Das Vorhandensein hoher Konzentrationen an Ammonium und organischen Säuren macht sich aber an einem Rückgang des Methangehalts bemerkbar [10]. Geringe Konzentrationen von etwa 200 mg/L Ammonium wirken sich positiv auf die Biogasproduktion aus, da Stickstoff zu den überlebenswichtigen Nährstoffen gehört. Außerdem stabilisiert die Anwesenheit von Ammonium pH-Wert-Senkungen, die sich aufgrund der Versäuerungsphase auftun [4] [7].

### Schwefelverbindungen

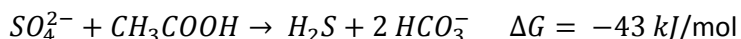
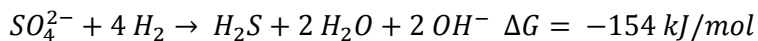
Schwefel ist ein wichtiger Bestandteil aller Lebensformen und übernimmt als Makronährstoff viele verschiedene Aufgaben. Es kommt unter anderem in der Form von Sulfat, Schwefelwasserstoff, oder elementarem Schwefel vor. Bei Substraten mit hohen Schwefelkonzentrationen, was vor allem bei bestimmten industriellen Abwässern der Fall ist, kann mit einer Hemmwirkung auf den Biogasprozess gerechnet werden. Eine Beeinträchtigung des Biogasprozesses durch Schwefel kann aufgrund unterschiedlicher Effekte eintreten. Zum einen konkurrieren schwefelreduzierende Bakterien mit den Methanbildnern um den während der Acetogenese entstehenden Wasserstoff, zum anderen kann sich der bei dem Abbau schwefelhaltiger Substrate gebildete Schwefelwasserstoff toxisch auf den Biogasprozess auswirken. [7] [4] [9]

Schwefelreduzierende Bakterien verbrauchen die gleichen Substrate, die auch in der Methanogenese metabolisiert werden und konkurrieren mit diesen. Die beiden Abbauvorgänge verlaufen wie folgt:

Methanbildung [4]:

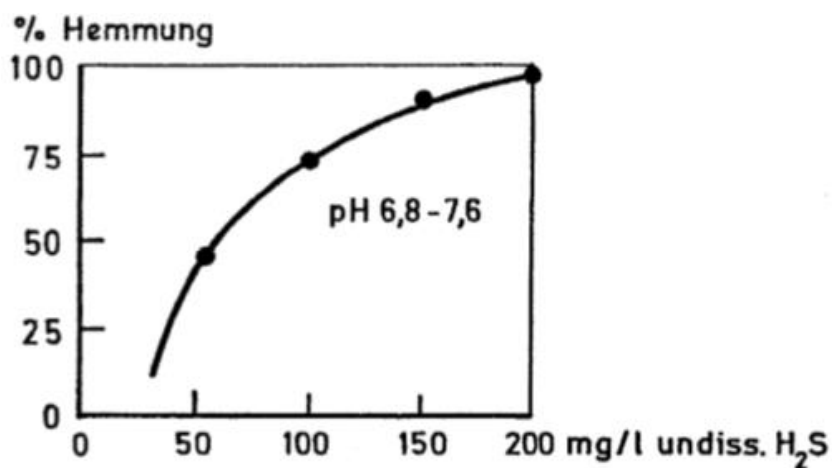


Sulfatreduktion [4]:



Die Energiebilanzen zeigen, dass die Reaktion der schwefelreduzierenden Bakterien bevorzugt abläuft. Bei hohem Schwefelgehalt kommt es also zu einer kompetitiven Hemmung der Methanogenese.

Die toxische Wirkung von Schwefelwasserstoff ist, wie auch bei anderen Hemmstoffen, auf den undissoziierten Anteil zurückzuführen [4]. Bei sinkendem pH-Wert steigt der Anteil an



undissoziiertem H<sub>2</sub>S und damit auch dessen Hemmeffekt.

Abbildung 2.5 zeigt die Hemmung der Methanbildung auf Grundlage des Anteils an undissoziiertem Schwefelwasserstoff. Die Versuche wurden unter mesophilen Bedingungen durchgeführt und zeigen die prozentuale Hemmwirkung bezogen auf die maximale Aktivität

Abbildung 2.5: Prozentuale Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziiertem Schwefelwasserstoff [4]

der acetoclastischen Methanbildner [4]. Laut Scholwin et al., 2009 [5] ist der undissoziierte Anteil von H<sub>2</sub>S bis zu einem pH-Bereich von 7,2 maßgeblich für die Hemmwirkung verantwortlich, über diesem Wert ist die gesamte Konzentration von H<sub>2</sub>S ausschlaggebend. Dahingegen gibt Kroiss et al., 2005 [4] einen pH-Bereich von 6,8 bis 7,6 für die Hemmwirkung von undissoziiertem Schwefelwasserstoff vor.

### Schwermetalle und Spurenelemente

Schwermetalle können sich toxisch auf die Enzymaktivität auswirken. Bei der industriellen und gewerblichen Abwasserreinigung sind je nach Anwendung Toxizitätsprobleme aufgrund von Schwermetallen zu erwarten. Die Schwermetalle reichern sich bei den vorherigen Reinigungsstufen im Schlamm an und werden somit in die Biogasanlage eingetragen. Relevante Schwermetalle sind Kupfer, Nickel, Chrom, Quecksilber, Blei und Zink [4]. Für jedes Schwermetall gibt es eigene Toleranzbereiche, bei denen eine Hemmung eintritt.

Schwermetalle in geringen Konzentrationen können sich durchaus positiv auf den Biogasprozess auswirken. Dies ist der Fall, wenn sie zu den Spurenelementen gehören, welche als Mikronährstoffe dienen. Diese dienen zum Beispiel als Bestandteile von Enzymen und sind für den Stoffwechsel unentbehrlich. Zu den wichtigsten Spurenelementen gehören Eisen, Kobalt, Molybdän, Nickel, Selen,

Chrom, Mangan und Blei. Auch Stickstoff, Phosphor oder Schwefel gehören zu den Spurenelementen. [4]

#### Sonstige Einflussfaktoren

Je nach Anwendung können noch andere Hemmstoffe von Bedeutung sein. Dazu zählen Cyanide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Desinfektionsmittel oder Biozide. Diese Stoffe können schon in geringen Dosen toxisch sein [4]. Substrate mit schwer abbaubaren Stoffen, wie Cellulose oder Lignin bedürfen häufig einer Vorbehandlung durch Enzyme, da sie sich ansonsten geschwindigkeitshemmend auf die Hydrolyse auswirken. [4] [9]

Neben chemischen Einflussfaktoren können auch noch physikalische und technische Probleme zum Eintreten einer Prozessstörung führen. Dazu gehören Temperaturschwankungen, welche durch eine defekte Heizung oder defekte Temperaturmessfühler hervorgerufen werden. Auch Fehler in der Durchmischung, zum Beispiel durch Erhöhung der Viskosität im Reaktor können zu einer Prozessstörung führen [11].

### **2.1.3 Maßnahmen zur Sicherung der Prozessstabilität des Biogasprozesses**

#### Prozessüberwachung des anaeroben Abbaus

Um auf eintretende Prozessstörungen reagieren zu können, muss der Biogasprozess online überwacht werden. Unter Messgrößen, die online überwachbar sind fallen unter anderem das gebildete Gasvolumen, Methan- und Kohlenstoffdioxidgehalt im Biogas, Schwefelwasserstoffgehalt, pH-Wert, Druck, Temperatur und die Durchflussrate. [5]

Für wichtige Messgrößen sind allerdings keine Onlinemesstechniken vorhanden, beziehungsweise nicht Stand der Technik. Darunter fallen die Menge und Zusammensetzung organischer Säuren, der Gehalt an Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), die Pufferkapazität und der FOS/TAC-Wert [5]. Schwankungen des pH-Wertes oder Rückgang des gebildeten Biogas – und Methanvolumens können auf eine Änderung des Prozesszustandes hindeuten. Eine genauere Bewertung wird aber erst durch Messung des FOS/TAC-Wertes ersichtlich.

#### **FOS/TAC-Bestimmung**

Der FOS/TAC-Wert ist der Faktor zwischen flüchtiger organischer Säuren und dem totalen anorganischen Carbonat. Der TAC beschreibt die Menge an Carbonat, welcher den pH-Wert im Biogasreaktor im Normalfall konstant hält. FOS beschreibt die Menge flüchtiger organischer Säuren. Der FOS/TAC-Wert wird durch Titration mit einer Säure bestimmt. TAC ergibt sich aus der titrierten Menge bis pH=5, FOS aus der Titration von pH 5 bis 4,4. Im Regelbetrieb liegt der FOS/TAC-Wert unter 0,3. Wird ein höherer Wert gemessen deutet dies auf einen aufkommenden Störfall durch Versäuerung hin. Der FOS/TAC-Wert wird über den Abzug einer Probe offline im Labor und damit zeitlich versetzt analysiert. [11]

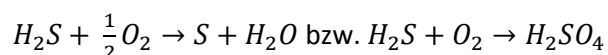
#### Sicherung der Prozessstabilität des Biogasprozesses

Aufkommende Prozessstörungen können je nach Ursache durch verschiedene Vorgehensweisen bekämpft werden.

### **Beseitigung von Schwefelwasserstoff und Schwermetallen**

Der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas lässt sich online in der Gasphase messen. Ausgehend von dem Messwert und anliegendem Druck und Temperatur lassen sich Rückschlüsse auf die in der flüssigen Phase herrschende Konzentration ziehen. Zur Bewertung der gemessenen Konzentration ist außerdem die Betrachtung des pH-Werts notwendig, da dieser die Toxizität von Schwefelwasserstoff beeinflusst.

In der Literatur werden unterschiedliche Ansätze zur Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration erklärt. Als die gängigste Methode wird der Eintrag von Luftsauerstoff in den Gasraum des Gärfermenters beschrieben. Dabei verwerten schwefelreduzierende Mikroorganismen den Schwefelwasserstoff nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Wird Schwefelwasserstoff auf diese Weise aus dem Gasraum entfernt, stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen dem Gehalt in Flüssig- und Gasphase ein, wodurch der gelöste Anteil reduziert wird. Der Luftvolumenstrom muss auf ein Minimum eingestellt werden, da sich ansonsten aerobe Bereiche im Fermenter auftun würden. Außerdem steigt die Explosionsgefahr mit höherem Sauerstoffgehalt. Um ein Rücklösen des Schwefels in die Gärflüssigkeit zu verhindern wird diese Aufreinigung oft in separaten Tropfkolonnen durchgeführt. Primäres Ziel dabei ist die Aufreinigung von Biogas für die weitere Verwertung. [4]

Eine weitere Möglichkeit der Entschwefelung liegt in der Zugabe von Eisensalzen. Dabei wird der Schwefel als unlösliches FeS gefällt und wird mit dem anfallenden Gärrest ausgetragen. [1]

Im Umkehrschluss lassen sich Schwermetalle auch durch die Zugabe von Sulfat fällen und somit über den Gärrest beseitigen. [4]

### **Erhöhung der Pufferkapazität**

Eine Onlinemesstechnik zum direkten Messen des FOS/TAC-Wert und dem Gehalt an organischen Säuren und Ammonium ist nicht verfügbar, beziehungsweise nicht Stand der Technik. Daher muss die Bewertung des Prozesszustandes zunächst über die Messung des pH-Wertes geschehen. Von einer Änderung des pH-Wertes lässt sich zwar die Erhöhung der Konzentration an organischen Säuren oder Ammonium feststellen, dieser gibt jedoch keinen Aufschluss auf die genaue Konzentration. Dies liegt daran, dass der Ammoniumgehalt der Senkung des pH-Werts durch organische Säuren entgegenwirkt. Der pH-Wert gilt daher nur als Indikator für eine Änderung des Prozesszustands. Es ist möglich, dass eine aufkommende Prozessstörung erst mit der Bestimmung des FOS/TAC-Wertes erkannt wird. [4]

Zur Regelung können Neutralisationsmittel zum Einsatz kommen. Bei schlecht gepufferten Systemen kann die Pufferkapazität durch Zugabe von  $Ca(OH)_2$ , oder  $NaCO_3$  angehoben werden. Eine Erhöhung der Pufferkapazität beseitigt das Problem allerdings nicht zwangsläufig, da sich weiter organische Säuren anreichern können. [4]

### **Rücknahme der Raumbelastung**

Eine weitere Möglichkeit ist das Verdünnen des Fermenterinhalts, dies ist vor allem bei hoher Belastung des Fermenters sinnvoll. Dabei ist zu beachten, dass auch die Pufferkapazität durch die Verdünnung abnimmt und gegebenenfalls ausgeglichen werden muss. Bei einer geringeren Raumbelastung des Fermenters sinken automatisch die Hemmstoffkonzentrationen. Eine Verdünnung des Fermenterinhalts verringert jedoch die Biogausausbeute. [4]

### Einsatz von Zuschlagstoffen in Biogasanlagen

Der Markt bietet eine Vielzahl sogenannter Gärhilfsstoffe, welche laut Herstellerangaben unterschiedliche Wirkungen erzielen sollen. In der Literatur werden diese Stoffe nach ihrer Wirkungsweise unterschieden. Durch Zugabe von Spurenelementen soll die Versorgung durch Mikronährstoffe gewährleistet werden. Ionentauscher vermindern die Konzentration potenziell hemmender und toxischer Stoffe und geben diese bei Mangel wieder frei. Durch Zugabe von speziellen Mikroorganismen soll der Prozess optimiert werden, sodass sich die Biozönose beispielsweise schneller an Änderungen der Substratzusammensetzung gewöhnen kann. Die Zugabe von Enzymen, wie der Cellulase soll die Abbaugeschwindigkeit von schwer verwertbaren Substraten verbessern. [12]

Eine genaue Abgrenzung der Wirkungsweise ist oft nicht möglich, da die angebotenen Stoffe häufig mehrere Eigenschaften aufweisen. So kann ein mit Spurenstoffen dotierter Ionentauscher nötige Spurenelemente liefern und gleichzeitig hemmende Stoffe binden. Mit welcher Eigenschaft eine positive Entwicklung einhergeht ist daher nur schwer rekonstruierbar. So wird von zwei Quellen beschrieben, wie die Zugabe von mit Mikronährstoffen dotiertem Zeolith die Monovergärung von Grassilage verbessert hat. Im Substrat waren hohe Ammoniumkonzentrationen vorhanden. Mit Zugabe des Zeoliths nahm die Konzentration an organischen Säuren und Ammonium kontinuierlich ab [13] [8]. Jedoch ist zu beachten, dass die vom Hersteller versprochene Wirkung der Zuschlagstoffe in der Praxis teilweise auch nicht, oder nicht merklich eintreten kann [14]. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Notwendigkeit dieser Stoffe anlagenspezifisch ist.

### **Ionenaustausch**

Der Ionenaustausch beschreibt die unspezifische Adsorption von Ionen an Oberflächen entgegengesetzter Ladung. Die Ionen werden vor allem über Coulombkräfte gebunden, was im Gegensatz zur Physisorption steht, bei denen Stoffe in erster Linie aufgrund von Van-der-Waals-Kräften gebunden werden. Die Bindung ist abhängig von der Elektronegativität und der vorliegenden Konzentration der Ionen. Die Bindung der Ionen ist reversibel, das heißt Ionen können leicht durch andere vorliegende Ionen ausgetauscht werden. Als Ankergruppen bezeichnet man die geladenen Molekülgruppen auf der Oberfläche von Ionenaustauschern, an denen gegensätzlich geladene Ionen binden können. Man unterscheidet zwischen Kationen- und Anionenaustauschern. Ankergruppen, bei denen ein Kationenaustausch stattfindet sind negativ geladen und binden daher Kationen. Der Kationenaustausch ist ein wichtiger Vorgang für die Bodenökologie, dabei können neben Metallionen auch Ammonium gebunden werden. Auch ein Ionentausch mit  $H^+$  ist denkbar. Anionenaustauscher sind nur bei bestimmten Böden von Bedeutung und tragen daher eine untergeordnete Rolle. [15]

### 2.1.4 Anorganische Zuschlagstoffe

#### Was sind anorganische Zuschlagstoffe?

Zuschlagstoffe werden in kleinen Mengen zu anderen Stoffen, in diesem Fall einer Biogasanlage, zugegeben, um den Biogasprozess in positiver Weise zu beeinflussen. Bei anorganischen Zuschlagstoffen handelt es sich zumeist um natürliche Mineralien. Beispielhafte Vertreter sind:

**Bentonite:** Ein Gestein, das eine Mischung aus verschiedenen Tonmineralien ist und als wichtigsten Bestandteil Montmorillonit (60 % - 80 %) enthält, was seine starke Wasseraufnahme- und Quellfähigkeit erklärt. Weitere Begleitmineralien sind Quarz, Glimmer, Feldspat, Pyrit und auch Calcit. Es entsteht durch Verwitterung aus vulkanischer Asche.

**Vermiculite:** Vermiculit ist ein eher selten vorkommendes Mineral aus der Mittelebene der Silikate und der Ordnung der Schichtsilikate. Vermiculit gehört zu den Tonmineralen, die durch ihre Ionenaustauschfähigkeit maßgeblich zur Bodenfruchtbarkeit beitragen.

**Perlite:** Perlit (vulkanisches Glas) ist hydratisiertes Kalium-Natrium-Aluminium-Silikat, das auch andere Elemente enthält. Im technologischen Verfahren wird das Perlit einem Glühprozess bei einer Temperatur von 850 °C bis 1150 °C unterzogen. Das in den einzelnen Erzkörnern enthaltene Wasser führt zur Blähung und Erhöhung des Volumens auf das fünfzehnfache des Ursprungsvolumens. Dieses Verfahren wird Expandieren genannt und der auf diese Weise erhaltene Perlit wird als expandierter Perlit bezeichnet. In der Literatur wurden bereits erfolgreich Adsorptionsversuche von Zink an Perliten durchgeführt [16].

**Kieselgur:** Kieselgur ist eine weißliche, pulverförmige Substanz, die hauptsächlich aus den Siliciumdioxidschalen fossiler Kieselalgen (Diatomeen) besteht. Die Schalen bestehen zum größten Teil aus amorphem (nicht-kristallinem) Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und weisen eine sehr poröse Struktur auf. In der Literatur werden vielfach die adsorptiven Eigenschaften unterschiedlicher Kieselgure beschrieben [17] [18].

**Zeolithe:** Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die in zahlreichen Modifikationen in der Natur vorkommen, aber auch synthetisch hergestellt werden können. Bei der Anwendung werden zwei Eigenschaften der Zeolithe genutzt: Der Ionenaustausch, das heißt die Fähigkeit der Zeolithe, ihre freien Kationen gegen andere auszutauschen und die Adsorptionskapazität, das heißt das Einlagern neutraler Verbindungen in die Mikroporen der Kristallstruktur.

An dieser Stelle ist zu betonen, dass es sich bei den anorganischen Zuschlagstoffen **nicht** um anorganische Medienkomponenten oder Substratzusätze handelt, die von den Biogasbakterien aufgenommen werden und zur Aufrechterhaltung des Stoffwechsels notwendig sind, wie zum Beispiel Magnesium, Kalium oder Phosphatsalze. Diese sind vielfach untersucht und kommerziell verfügbar. Die in diesem Projekt verwendeten Zuschlagstoffe wirken außerhalb der Mikroorganismen in der Biogasbrühe und werden nicht von den Biogasbakterien aufgenommen oder verstoffwechselt. Diese sind jedoch auch kommerziell und in skalierbarem Maßstab erhältlich. Der preisliche Rahmen für z.B. Bentonite liegt bei ca. 0,40 € pro kg.

#### Bei welchen Biogassubstraten kommt der beschriebene Wirkmechanismus zum tragen?

Als mögliche, problematische Stoffwechselprodukte kommen im Falle der Molke vor allem leicht flüchtige Fettsäuren in Frage, die zu einer Reduzierung des pH-Werts und zu einer Inhibierung der methanogenen Bakterien, dem letzten biologischen Glied der Biogasbildung, führen können. Falls

dieser Wirkungsmechanismus zutreffen sollte, ist eine ähnliche Verbesserung der Biogasbildung vor allem bei Substraten zu erwarten, die sehr leicht zur Säurebildung führen. Dies sind vorrangig Biogassubstrate mit einem hohen Gehalt an leicht verstoffwechselbaren Zuckern und Fettsäuren und gleichzeitig verhältnismäßig geringen Anteil an langkettigen Kohlenhydraten wie Cellulose. Beispielhaft seien an dieser Stelle Abfall biomasse wie Molke, Fett, Speisereste, Zuckerreststoffe aus der Lebensmittelindustrie, Altbrot, Backabfälle oder Schlachtabfälle genannt. Ein geringerer Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe ist dagegen bei Energiepflanzen, wie zum Beispiel bei Mais, zu erwarten, da diese vorrangig aus langkettigeren Kohlenhydrate aufgebaut sind. Der Abbau dieser Moleküle benötigt mehr Zeit. Eine schnelle, wachstumshemmende Säureproduktion ist demnach hier nicht zu erwarten.

Legt man den beschriebenen Wirkmechanismus zugrunde, könnten auch andere inhibierende Stoffe durch die anorganischen Zuschlagstoffe gebunden werden. Typische wachstumshemmende Stoffe sind:

- Ammonium
- Schwermetalle (Cu, Zn, Cr)
- Antibiotika/Pestizide/Desinfektionsmittel
- Schwefelwasserstoff

Als potentielle Biogassubstrate sind an dieser Stelle folgende Biogassubstrate genannt:

Schweine- und Rindergülle [19], proteinreiche Destillationsrückstände [20] oder zinkhaltige, organische Abwässer der Automobilherstellung [21].

Jiménez et al. (2015) hat Schweinegülle, Reisstroh und Tonrückstand auf die Adsorptionseigenschaft von Ammoniumstickstoff und auf die Methanproduktion im mesophilen und thermophilen Temperaturbereich getestet. Durch die Covergärung aller drei Substrate wurde eine Steigerung der Methanproduktion festgestellt. Ebenfalls konnte festgestellt werden, dass der inhibierende Effekt von Schweinegülle durch das Tonmineral reduziert werden konnte. Reisstroh hatte in diesem Bezug einen geringeren Einfluss auf die Methanproduktion als das Tonmineral. Durch die Freundlich-Isotherme wurde festgestellt, dass der anorganische Zuschlagstoff durch den Mineralgehalt und die Adsorptionseigenschaft für N-reiche Schlammeigenschaften einen positiven Effekt hat. [22]

Wang et al. (2015) nutzte Schilfrohr (*P. australis*), Fäkalien und Küchenabfälle in Addition mit Clinoptilolite (eine Art Zeolith). Der anorganische Zuschlagstoff wurde 10 %ig (v/v) eingesetzt. Die Zugabe dieser Zeolithart führte zu einer besseren Stabilisierung der Biogasproduktion als durch Zugabe von Bentonit und Kieselgur. Clinoptilite verhinderte nicht nur die Versäuerung sondern verbesserte auch den Abbau der flüchtigen organischen Säuren. [23]

Xu et al. (2018) hat in einem Review-Paper zusammengefasst, welche Auswirkungen die Co-fermentation, Addition von Mikronährstoffen, Schaumkontrollierung und das Prozess Design haben. [24] Phun Chien Bong et al. (2018) haben Lebensmittelabfälle als einstufige Anlage und als Co-Fermentation mit anderen Biogassubstraten untersucht. Sie haben die Nährstoffbilanz, mechanische und thermische Vorbehandlung und den 2-stufigen Aufbau diskutiert. [25]

Für die wissenschaftliche Begleitung von Monte Ziego war es wichtig, den Einfluss von anorganischen Zuschlagstoffen auf Sauermolke zu untersuchen. In der Literatur konnte diesbezüglich keine Anwendungen gefunden werden.

Welche weiteren prozesstechnischen Vorteile sind durch den Einsatz der anorganischen Zuschlagstoffe zu erwarten?

Der Einsatz von anorganischen Zuschlagstoffen kann, neben den bindenden Eigenschaften von wachstumshemmenden Inhaltsstoffen der Biogassubstrate, noch weitere positive Prozesseigenschaften aufweisen. Das langsame Wachstum der Biogasbakterien (Generationszeiten von bis zu 120 Tagen und länger) führen zu einer hohen Verweilzeit der verwendeten Biogassubstrate in der Biogasanlage. Hohe Verweilzeiten lassen sich bei gegebenem Abwasservolumenstrom aber nur durch eine entsprechend große Behälterdimension erzielen, die wiederum mit einem großen Platzbedarf verbunden ist. Um dieses Problem zu lösen müssen Möglichkeiten geschaffen werden, die Biogasbakterien trotz geringer Verweilzeit (= hohe Pumprate) in den Biogasbehältern zurückzuhalten. Ein möglicher Ansatz ist der Einsatz von geeigneten Aufwuchsträgern zur Immobilisierung von Biogasbakterien, auf denen sich Biogasbakterien festsetzen können. Diese sollten:

- eine hohe innere Oberfläche für die anwachsenden Biogasbakterien bieten,
- chemisch inert sein, um keine negativen Einflüsse auf den Biogasprozess auszuüben
- eine Oberflächenstruktur aufweisen, die es den Mikroorganismen erlaubt adhäsiv zu wachsen

Im Gegensatz zu Festmatrixverfahren (fixe Elemente mit großer Oberfläche im Tank), bei den die Hohlräume der Matrix nach einer gewissen Betriebsdauer durch biologisches Material verschlossen werden und somit zu hohen Wartungskosten führt, ist dieses Risiko bei Flotationsverfahren (schwimmende, oberflächenreiche Elemente in der Fermenterlösung) praktisch ausgeschlossen. Dieses bedingt jedoch genügend kleine Trägerpartikel, die während des Prozesses in Schwebelage gehalten werden sollten. Hierdurch wird ein ausreichender Stofftransport von Nährstoffen zu und von den Biogasbakterien erzielt.

## **2.2 Wissenschaftliche und technische Ziele**

In diesem Forschungsprojekt sollen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

Welchen Wirkmechanismen liegt die bindende oder puffernde Eigenschaft bei welchen anorganischen Zuschlagstoffe zugrunde?

Nur die Charakterisierung des Bindungsmechanismus (adsorptiv, ionogen) zwischen anorganischem Zuschlagstoff und der wachstumshemmenden Komponente in der Biogasanlage gibt wichtige prozesstechnische Hinweise für den Anwender. Hierzu zählt z. B. die einzusetzende Konzentration des Zuschlagstoffs bei bekanntem Hemmstoff.

Bei welchen Biogassubstraten sind Vorteile in der Biogasbildung in welchem Ausmaß zu erwarten?

Um den Biogasbetreiber die Auswahl des einzusetzenden anorganischen Zuschlagstoffs zu erleichtern, sollten die bedeutsamsten Abfall- und wachstumshemmende Substrate, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, in diesem Projekt untersucht werden. Es sollte herausgearbeitet werden, bei welchen Biogassubstraten welche Verbesserungen in der Biogasbildung zu erwarten sind. Als potentielle Biogassubstratlieferanten sind hier bisherige Kooperationspartner aus anderen themenbezogenen Projekten zu nennen, die zum Teil über selbstbetriebene Anlagen verfügen

(Badenova, Freiburg; Steag, Essen; Monte Ziego, Teningen) oder als Betreiber bzw. Anlagenbauer fungieren (Firma Rytec, Baden Baden).

### Welche anorganischen Zuschlagstoffe lassen sich als Bakterienträger für Biogasbakterien vorteilhaft nutzen?

Um die prozesstechnischen Vorteile (wie in Kapitel 2.1 beschrieben) zu nutzen, müssen die Biogasbakterien auf den anorganischen Zuschlagstoffen angesiedelt werden. Da die Produktion von Biogas nicht durch eine Mikroorganismenart darstellbar ist, sondern verschiedene Gruppen mit unterschiedlichen Stoffwechselreaktionen an der Gasbildung beteiligt sind, stellt sich zunächst die Frage, ob sich eine vergleichbare Mikroorganismenpopulation auf den anorganischen Zuschlagstoffen ansiedeln lässt. Im positiven Fall der erfolgreichen Besiedelung muss geklärt werden, wie stoffwechselaktiv die einzelnen Gruppen auf dem Träger sind und in welchem Umfang eine Trägerfixierung stattgefunden hat. Durch bildgebende Verfahren, wie die an der Hochschule vorhandenen Lichtmikroskope (Auf- und Durchlicht) und Rasterelektronenmikroskop, lassen sich Schlüsse auf den Umfang und die Art der Fixierung/Besiedelung von Biogasbakterien ziehen. Zudem lassen sich hiermit Erkenntnisse gewinnen, wie schnell ein Aufwachsen auf ausgesuchten Trägermaterialien vonstatten geht.

Parallel zu den aufgeführten Untersuchungen soll der industrielle Partner Monte Ziego analytisch begleitet werden. Im Herbst 2014 wurde die Biogasanlage auf dem Betriebsgelände von Monte Ziego eingeweiht, in Betrieb genommen und mit Bentonit beaufschlagt. Der anorganische Zuschlagstoff Bentonit sollte als Immobilisat für die Biogasbakterien dienen. [26] Im Verlaufe der analytischen Begleitung hat sich herausgestellt, dass sich Bentonit positiv auf die Biogasproduktion auswirkt und einer Hemmung durch das vermehrte Säurenangebot entgegenwirkt. Ab 2015 wurde Braunkohlenkoksstaub C-85 an der Pilotanlage eingesetzt. Aufgrund der analytischen Begleitung von Monte Ziego wurde in diesem Projekt hauptsächlich Molke als hemmendes Biogassubstrat verwendet.

## 2.3 Herausforderungen // Chancen und Risiken des Vorhabens

### Welche Motivation zur Durchführung des beantragten Projekts erfolgt durch die Gesetzgebung?

Die gesetzlichen Randbedingungen durch die Novellierung des EEG (Erneuerbare-Energien-Gesetz) steigern zudem die Motivation zur Durchführung des beantragten Forschungsprojekts.

Bei der Novellierung 2014 wurden Einsatzstoffvergütungsklassen des EEG 2012 für Anbaubiomasse und Gülle ersatzlos gestrichen. Es wird künftig nur noch die Grundvergütung gezahlt (EEG, § 44).

Der erzeugte Strom aus Bioabfallvergärungsanlagen ist jedoch weiterhin mit einer über die Grundvergütung hinausgehende Vergütung verbunden. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass in Neuanlagen künftig vorwiegend Abfallbiomasse als Biogassubstrat verwendet wird.

Bei der Abfallbiomasse als Biogassubstrat ist aber eine schnelle Versäuerung zu erwarten, da diese überwiegend leicht verstoffwechselbare Zucker enthält. Diese können von der acidogenen Bakteriengruppe im Biogasfermenter sehr schnell zu Säuren abgebaut werden und somit zu einer Senkung des pH-Werts führen. Die anschließende Hemmung der methanogenen Bakteriengruppe ist durch den niedrigen pH-Wert begründet und führt in der Regel zu einem drastischen Einbruch in der Biogasproduktion.

Eine weitere Änderung in der Gesetzesnovelle des EEG betrifft ebenfalls ein typisches Biogassubstrat, welches wachstumshemmende Stoffe enthalten kann. Gülleanlagen bis zu einer installierten Leistung von 75 Kilowatt erhalten weiterhin eine über die Grundvergütung hinausgehende Vergütung (EEG, § 46). Die Definition der Gülle umfasst nun auch Festmist (EEG, § 5 Nr. 19). Auch in diesem Fall ist davon auszugehen, dass Biogasanlagen die diesen Forderungen entsprechen, in der Zukunft vermehrt gebaut und betrieben werden. Als Substrate können also Gülle sowie Festmist zum Einsatz kommen, die ebenfalls wachstumshemmende Inhaltsstoffe (z.B. sehr hoher Ammoniumgehalt bei Hühnerkot) enthalten. Auch in diesen Fällen könnte der Zusatz von anorganischen Zuschlagstoffen eine positive Wirkung auf die Biogasbildung zeigen, welches in dem beantragten Forschungsprojekt untersucht werden soll.

### 3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche methodisch beschrieben und verwendete Materialien aufgelistet. Es wird auf die einzelnen Versuche sowie deren Durchführung eingegangen.

#### 3.1 Untersuchte anorganische Zuschlagstoffe

Die verwendeten Zuschlagstoffe sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Teilweise wurden die anorganischen Zuschlagstoffe im Laufe des Projektes nicht weiter verfolgt, da sie keine positive Wirkung im Biogasgärteststand zeigten.

**Tabelle 3.1: Verwendete anorganische Zuschlagstoffe**

Anorganischer Zuschlagstoff	Hersteller	Partikelgröße	Bemerkungen
Bentonit StabiSil P7	agrimont GmbH	< 63µm	
Bentonit StabiSil P10	agrimont GmbH	n.a.	
Bentonit StabiSil FG7	agrimont GmbH	0,5 bis 1,7 mm	
Kieselgur AFA	Lehmann&Voss&Co.	14,0 µm	
Kieselgur Celite 503 M	Lehmann&Voss&Co.	10 µm	
Kieselgur Celite 512 M	Lehmann&Voss&Co.	4,5 µm	
Zeolith ZeoSorb ZC50	Apj GmbH	n.a.	CAS-Nr: 12173-10-3
Braunkohlekoks C85	RMC REMACON GmbH	0 bis 1 mm	Produkttyp: Aufschäumkohle C85
Biokohle	Eigenproduktion Hochschule Offenburg Prof. Dr. rer. nat. D. Kray	< 500 µm	

\*n.a. = nicht angegeben

## 3.2 Verwendete Materialien

Die verwendeten Materialien und Geräte sind bei den jeweiligen Versuchsdurchführungen genannt und werden nicht separat aufgelistet.

## 3.3 Etablierung wichtiger Analytikmethoden

### 3.3.1 Analytik der flüchtigen organischen Säuren

#### FOS-Analytik

Die Messung der flüchtig organischen Säure als Summenparameter erfolgte mit dem Titrator (Firma SI-Analytics, TitroLine 6000). Hierzu wurden 5 mL bis 10 mL Probe verwendet. Die Messung erfolgte mit der FOS/TAC Methode, indem zuerst bis pH 5 mit 0,05 molarer  $H_2SO_4$  titriert wird um den TAC-Wert zu ermitteln und danach direkt bis pH 4,4 um den FOS-Wert zu bestimmen.

### 3.3.2 Analytik der D-Galactose/Lactose

Ein weiterer Parameter, der zur Versäuerung des Biogasprozesses führen kann ist der Lactosegehalt in der Molke. Um diesen zu quantifizieren wurde ein Messkit (Boehringer Mannheim/r-biopharm Best.-Nr. 10 176 303 035, Lactose/D-Galactose) verwendet. Je nach Lactosegehalt muss das eingesetzte Probevolumen in der Messung angepasst werden.

Aufgrund der Proteine und der Trübung kann es zu Messungenauigkeiten kommen. Aus diesem Grund muss die Probe zuvor geklärt werden. Dies wird mit der Anweisung „Bestimmung von Lactose in Joghurt, Creme-, Milch- und Molkenpulver“ durchgeführt. Es wurden drei verschiedene Molken gemessen. Die Einwaage und die Daten der eingesetzten Molke sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

**Tabelle 3.2 Einwaage und Daten der eingesetzten Molke**

Charge der Molke	Einwaage für die Klärung in g	Eingesetztes Probevolumen in mL	
		Für Lactose+D-Galactose	D-Galactose
21.09.2017	1,0413	0,1	0,1
21.03.2018	1,0274	0,1	0,1
26.03.2018	1,0106	0,2	---

Mit den gemessenen Extinktionen E1 und E2 sowie den angegebenen Formeln für die Berechnung (siehe Anleitung des Messkits) erhält man die Werte für die D-Galactose und die Lactose (Tabelle 4.1). Für die photometrische Bestimmung wurde das Photometer DR 3900 von der Firma Hach verwendet.

### 3.4 Charakterisierung der anorganischen Zuschlagstoffe

Das Ziel besteht darin unterschiedliche anorganische Zuschlagstoffe hinsichtlich ihres Einsatzes in einer Biogasanlage zu charakterisieren.

Die folgenden Parameter sind in diesem Arbeitspaket zu untersuchen, da diese eine prozesstechnische Relevanz darstellen könnten:

- Einfluss der Viskosität
- Abrasivität
- Stabilität der Zuschlagstoffe
- Partikelgröße/innere Oberfläche
- Sedimentationsverhalten

#### Einfluss auf die Viskosität

Von Bentonit StabiSil P7, Braunkohlekoksstaub C-85 und der Biokohle wurde während den Vorbereitungen für die Messung der Pufferkapazität der Einfluss auf die Viskosität optisch beurteilt. Hierzu wurden jeweils die Konzentrationen 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 und 4,0 % untersucht. Der anorganische Zuschlagstoff wurde auf 10 mL  $H_2O_{dest.}$  berechnet, eingewogen und mit 10 mL  $H_2O_{dest.}$  befüllt. Die Zuschlagstoffe wurden optisch mit den Fließeigenschaften von Wasser verglichen.

#### Abrasivität

Anorganische Zuschlagstoffe könnten negative Auswirkungen auf die Materialien der eingebauten Pumpen an der Pilotanlage bei Monte Ziego haben, wie z.B. Abrieberscheinungen. Hierzu wurden keine eigenen Untersuchungen durchgeführt, sondern die Firma Ecobel GmbH (Engineeringfirma) in einem persönlichen Gespräch befragt. Die bisher genutzten anorganischen Zuschlagstoffe in den letzten 4 Jahren sind Bentonit StabiSil P7, Petrolkoks und Braukohlekoksstaub C-85. [27] Petrolkoks wurde in diesem Projekt nicht untersucht.

Im Jahr 2017 musste die Engineeringfirma die Pumpen der beiden Hauptgärer und die des Nachgärers öffnen, um Verstopfungen die aufgrund des Petrolkoks aufgetreten sind, zu beseitigen. Hierbei konnte der Mitarbeiter die medienberührenden Teile der Pumpe begutachten.

#### Innere Oberfläche

Um eine Aussage über das Adsorptionsverhalten zu treffen, muss die innere Oberfläche der anorganischen Zuschlagstoffe gemessen werden. Hierzu wurden die Proben nach Leipzig in das Institut für Nichtklassische Chemie e.V. geschickt. Dort wurde mit Hilfe der Isothermen die BET-Oberfläche errechnet.

Die anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7, P10 und FG7 wurden bei 150 °C 16 h im Vakuum gehalten. Durch die Adsorption und Desorption und die daraus resultierenden Druckdifferenzen kann die innere Oberfläche bestimmt werden.

Für den anorganischen Zuschlagstoff Braunkohlekoksstaub C-85 wurde bei 200 °C für 12 h das Vakuum gehalten.

### Sedimentationsverhalten

Das Sedimentationsverhalten wurde für die anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7 und P10 durchgeführt, da diese zur Auswahl standen in der Produktionsanlage von Monte Ziego genutzt zu werden. Ebenfalls wurden die anorganischen Zuschlagstoffe Zeolith ZeoSorb ZC50 und Braunkohlekoksstaub C-85 untersucht.

Die Versuchsdurchführung ist in der Bachelorthesis von Swen Bass [28], in dem Bericht der Laborpraxis 2 Gruppe [29] sowie in dem Projektbericht von Wilke und Chabarek [30] beschrieben.

### Quellungsverhalten

Das Quellverhalten wurde für Bentonit StabiSil P7 und P10 durchgeführt. Die Versuchsdurchführung kann dem Bericht der Laborpraxis 2 Gruppe [29] sowie dem Projektbericht von Wilke und Chabarek [30] entnommen werden.

### Austauschkapazität/ Adsorptionsvermögen

Die Austauschkapazität wurde von Bentonit StabiSil P7, Zeolith ZeoSorb ZC50 und Kieselgur Celite 503 durchgeführt. Die genaue Versuchsbeschreibung kann der Bachelor Thesis von Swen Baas [28] entnommen werden.

Die Bestimmung der Austauschkapazität und des Adsorptionsvermögens der Kieselgur Celite 503 führte zu nicht-reproduzierbaren und nicht-auswertbaren Ergebnissen. Aus diesem Grund wird es im Ergebnissteil nicht ausgeführt.

### Pufferkapazität der verschiedenen Zuschlagstoffe

Von Bentonit StabiSil P7, Braunkohlenkoksstaub C-85 und der Biokohle wurde die Pufferkapazität mittels Titrator (Firma SI-Analytics, TitroLine 6000) getestet. Hierzu wurden jeweils die Konzentrationen 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 und 4,0 % untersucht. Der anorganische Zuschlagstoff wurde auf 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  (Probe) berechnet, eingewogen und 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  dazu pipettiert. Zur Titration wurden mittel Messzylinder weitere 50 mL  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  dazugegeben. Die Messungen wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt. Als Referenz wurde in Sechsfachbestimmung  $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$  ohne anorganischen Zuschlagstoff gemessen.

Da die Anfangs-pH-Werte sehr unterschiedlich waren, wurde vor Beginn der Titration 5 min gerührt, bevor die Messung gestartet wurde.

Die Titration wurde mit dem Programm „FOS/TAC“ durchgeführt. Die Titrationslösung war 0,05 molare Schwefelsäure.

### **3.5 Untersuchte Biogassubstrate und ihre Wirkung auf den Biogasbatchprozess**

In diesem Arbeitsprogramm wurden verschiedene Substrate auf die potentielle inhibierende Wirkung im Biogasbatchprozess untersucht. Im Folgenden wird erklärt, warum diese Substrate ausgewählt wurden.

#### **3.5.1 Auswahl der verschiedenen Substrate für den Batchprozess**

##### **Ziegenmolke**

Zu Beginn dieses Projektes stand die Aufgabenstellung der Firma Monte Ziego zur Unterstützung und Optimierung der Pilotanlage auf dem Betriebsgelände der Käserei. Diese Pilotanlage wird ausschließlich mit Ziegenmolke beaufschlagt. Aus diesem Grund wird die Ziegenmolke genauer untersucht.

Die Ziegenmolke enthält einen nicht unerheblichen Anteil an Lactose. Diese Lactose wird im Biogasprozess zu Säuren verstoffwechselt. Dadurch kann es zu einem Abfall des pH-Wertes kommen. Die methanbildenden Mikroorganismen benötigen einen pH-Wert zwischen pH 6,5 und pH 8,0. Wird dieser aufgrund zu vieler Säuren unterschritten sind die methanbildenden Bakterien gehemmt und können nicht mehr oder nur verlangsamt die Säuren abbauen und in Methan umwandeln. [31]

##### **Klarlauf der Hefeproduktion**

Ein regional ansässiger Biohefeherproduzent produziert pro Tag mehrere Kubikmeter Biohefe. Bei dieser Produktion fällt organisch belastetes Abwasser an, welches entsprechend der organischen Belastung mit Abwasserabgaben verbunden ist. Diese Gebühren beziehen sich auf Schadenseinheiten verschiedener Parameter, wie dem Stickstoffgehalt oder dem CSB. Für jede Schadenseinheit wird eine Gebühr von 35,79 € erhoben. [32]

##### **Waschwasser der Fruchtsaftindustrie**

Das Waschwasser aus der Fruchtsaftindustrie enthält zum einen viel Frucht-/Zucker, zum anderen kann es aber auch Reinigungslauge/-tenside enthalten. Die zuckerhaltigen Stoffe können zu einer Versäuerung des Biogasprozesses führen. Andererseits können die Reinigungslauge/-tenside die Biogasbakterien hemmen und somit eine Biogasproduktion verhindern oder hemmen.

##### **Hühnertrockenkot**

Im Durchschnitt kann erwartet werden, dass vom Gesamt-N der frischen und nur mäßig lange gelagerten Exkremete etwa 25 % auf unverdautes Protein, 50 % auf Harnsäure und weitere 25 % auf Harnstoff und Ammoniak entfallen. [33]

Der undissoziierte Teil des Ammoniums (also Ammoniak  $\text{NH}_3$ ) bestimmt das Maß der Hemmung. Das chemische Gleichgewicht ist stark pH-abhängig. [34]

##### **Abwasserteilstrom einer Papierfabrik**

Der Abwasserteilstrom der Papierfabrik kann ligninähnliche niedermolekulare Verbindungen und Hemicellulose, aber auch oberflächenaktive Stoffe (Entschäumer, Stoffentlüfter und andere Tenside) enthalten. [35] Die ligninähnlichen Stoffe, sowie die oberflächenaktiven Substanzen können die Biogasbakterien hemmen und somit die Biogasproduktion zum Erliegen bringen.

### **Perkolat**

Perkolat ist das Waschwasser (Prozesswasser) der Abfallstoffe aus der schwarzen Abfalltonne der regionalen Hausmüllentsorgung. [36] Diese Abfallstoffe beinhalten unter anderem Lebensmittelabfallstoffe aus regionalen Haushalten. Die Inhaltsstoffe können zuckerreich und proteinreich sein. Dieses Überangebot kann zu einer Versäuerung im Biogasprozess führen.

### **Trub (Flotation) der Weinherstellung**

Der Flotationstrub besteht aus Schwebstoffen von der Traube (Fruchtfleisch oder Schale) die bei der Weinherstellung durch das Auspressen der Frucht entstehen. Der Trub ist frucht-/zuckerhaltig. Aus diesem Grund wird eine Versäuerung der Biogasbildung erwartet.

### **Trester der Weinherstellung**

Der Trester besteht aus den Schalen, Kernen und der Rispe (Stiele) der Traube. Hier kann ebenfalls ein hoher Frucht-/Zuckergehalt vorliegen, aufgrund verbleibender Frucht an den Schalen/Kernen.

Die Rispe kann durch das Düngemittel mit Kupfer und anderen Hemmstoffen versetzt sein.

Die kann einerseits zu einer Versäuerung (hoher Frucht-/Zuckergehalt) des Biogasprozesses oder aber zu einer „Vergiftung“ der Biogasbakterien durch die Inhaltsstoffe führen.

### **Sojamolke aus der Tofuherstellung**

Ebenfalls wurde das Biogaspotential von Tofumolke eines regionalen Tofuherstellers in die Untersuchungen einbezogen.

Sojamolke entsteht durch die Zugabe von dem Gerinnungsmittel Nigari und/oder Calciumsulfat. [37] Der Hauptbestandteil von Nigari ist Magnesiumchlorid. [38]

Die Phytinsäure ist ein wichtiger Phosphorspeicher vieler Pflanzen und somit auch der Sojabohne. Die Sojabohne enthält 1,4 % bis 1,7 % Phytinsäure. [38]

Die Phytinsäure wirkt auch als Komplexbildner und ist in der Lage Mineralstoffe wie z.B. Calcium, Magnesium, Eisen und Zink im Magen und Darm eines Menschen unlöslich zu binden. [39] Mit der Theorie, dass auch dem Biogasprozess wichtige Mineralstoffe entzogen werden, ist eine Inhibierung zu erwarten.

### **Fermentationsrückstände einer biotechnologischen Vitaminherstellung**

In der Vitaminherstellung fallen Fermentationsrückstände an, die zur Zeit kostenpflichtig entsorgt werden müssen. Aus diesem Grund wird nach einem anderen Verwendungszweck (z.B. Biogasproduktion) gesucht. Um Kosten zu sparen wird der Fermentationsrückstand eingedickt, sprich es wird Wasser entzogen. Dadurch liegen die potentiell inhibierenden Inhaltsstoffe in konzentrierter Form vor. Es wird vermutet, dass die eingedickten Fermentationsrückstände eine stärkere Inhibierung hervorrufen als die uneingedickten.

Es können auch unterschiedlich verstoffwechselbare Inhaltsstoffe enthalten sein, die zu einer Verzögerung der Biogasproduktion führen können.

### 3.5.2 Versuchsdurchführungen

#### Ziegenmolke

Versuchsziel: Einfluss verschiedener Molkekonzentrationen auf die Biogaskinetik

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet.

Als Biogassubstrat wird Molke (aus dem Lagertank) der Käserei Monte Ziego in Teningen als Substrat eingesetzt.

Zur Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) werden Formel 3.1 und Formel 3.2 herangezogen, um die jeweiligen TS und oTS-Werte zu berechnen.

In Tabelle 3.3 sind die Einwaagen des Faulschlammes und die Einwaagen (Soll und Ist) der Molke eingetragen.

**Tabelle 3.3: Einwaage von Faulschlamm, dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC50**

Nr.	Faulschlamm		Substrat	
	Einwaage in g	Name	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g
1	1350,55	Faulschlamm	---	---
2	1350,53	Molke f= 0,25	131,42	131,79
3	1350,21	Molke f= 0,25	131,39	132,00
4	1350,41	Molke f= 0,5	262,82	263,32
5	1350,36	Molke f= 0,5	262,81	262,90
6	1350,61	Molke f= 1,0	525,73	525,72
7	1350,05	Molke f= 1,0	525,51	525,89

Die Reaktoren sind mit verschiedene Faktoren (Verhältnis  $\frac{oTS\ Substrat}{oTS\ Inokulum}$ ) angesetzt, um den Einfluss der Molkekonzentration auf das inhibierende Verhalten zu überprüfen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.3.1 (Abbildung 4.11) dargestellt und erläutert.

Die detaillierten Berechnungen wurde nach der VDI 4630 durchgeführt.

#### Biogasbildung mit Sauermolke und paralleler pH- und FOS/TAC-Wert-Messung

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet. In diesem Gärtteststand wird Molke (aus dem Lagertank) der Käserei Monte Ziego in Teningen als Substrat eingesetzt.

Die Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) erfolgt wie oben beschrieben.

In Tabelle 3.4 sind die Einwaagen des Faulschlamm und die Einwaagen (Soll und Ist) der Molke eingetragen.

Tabelle 3.4: Einwaage von Faulschlamm und dem Substrat Molke

Nr.	Faulschlamm	Substrat		
		Name	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g
1	400,46	Faulschlamm	---	---
2	300,15	Molke f= 0,4	37,47	37,49
3	300,35	Molke f= 0,4	37,49	37,45
4	300,07	Molke f= 0,8	74,90	74,92
5	300,25	Molke f= 0,8	74,90	74,93
6	300,04	Molke f= 1,2	112,34	112,35
7	300,16	Molke f= 1,2	112,34	112,36

Die Reaktoren sind mit verschiedene Faktoren (Verhältnis  $\frac{oTS\ Substrat}{oTS\ Inokulum}$ ) bestückt, um den Einfluss der Molkekonzentration zu untersuchen und den Einfluss bzw. den Zusammenhang von pH, FOS/TAC und der Biogasbildungskinetik zu dokumentieren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.3.1 (Abbildung 4.12) dargestellt und erläutert. Die detaillierten Berechnungen wurden nach der VDI 4630 durchgeführt.

**Klarlauf der Hefeproduktion**

Der Aufbau und die Auslegung dieses Versuches kann der Bachelor Thesis von Sven Kreiser [40] entnommen werden.

**Waschwasser der Fruchtsaftindustrie, Hühnertrockenkot, Trub (Flotation) und Trester der Weinherstellung**

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet. In diesem Gärttestand wird das Waschwasser einer Fruchtsaftherstellungsfabrik, Hühnertrockenkot, der Trub und der Trester der Weinherstellung als Substrat genutzt.

Die Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

In Tabelle 3.5 sind die Einwaagen des Faulschlammes und die Einwaagen (Soll und Ist) der verwendeten Substrate eingetragen.

Tabelle 3.5: Einwaage von Faulschlamm und dem Substrat

Nr.	Faulschlamm		Substrat	
	Einwaage in g	Name	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g
1	699,99	Faulschlamm	---	---
2	700,10	Trester	17,09	17,40
3	700,19	Trub (Flotation)	30,98	31,34
4	700,34	Hühnertrockenkot	8,67	9,04
5	700,10	Waschwasser der Fruchtsaftindustrie	95,85	95,97

Die Reaktoren sind alle mit einem Faktoren (Verhältnis  $\frac{oTS\ Substrat}{oTS\ Inokulum}$ )  $\sim 0,4$  bestückt, um die Vorgaben der VDI Richtlinie 4630 zu erfüllen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.3.2 dargestellt und erläutert. Die detaillierten Berechnungen wurden nach der VDI 4630 durchgeführt.

**Abwasserteilstrom einer Papierfabrik**

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet. In diesem Gärteststand wird eine Probe des Abwasserteilstroms einer Papierfabrik verwendet. Die Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

In Tabelle 3.1Tabelle 3.6 sind die Einwaagen des Faulschlammes und die Einwaagen (Soll und Ist) des Substrats eingetragen.

Tabelle 3.6 Einwaage von Faulschlamm und dem Substrat Abwasserteilstrom

Einwaagen				
Reaktor	Faulschlamm Einwaage in g	Substrat		
		Name	Soll in g	Ist in g
1	1799,74	Faulschlamm	-	-
2	1499,12	Abwasserteilstrom Papierfabrik	246,32	248,42

Der Reaktor wurde mit einem Faktor (Verhältnis  $\frac{oTS\ Substrat}{oTS\ Inokulum}$ )  $\sim 0,4$  bestückt, um die Vorgaben der VDI Richtlinie 4630 zu erfüllen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.3.2 dargestellt und erläutert. Die detaillierten Berechnungen wurden nach der VDI 4630 durchgeführt.

### **Perkolat**

Der Aufbau und die Auslegung dieses Versuches kann in dem Forschungsbericht von Esaa Abrahams [41] entnommen werden.

### **Sojamolke aus der Tofuherstellung**

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet. In diesem Gärtteststand wird die Sojamolke der Tofuherstellung verwendet.

Die Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

In Tabelle 3.3 sind die Einwaagen des Faulschlammes und die Einwaagen (Soll und Ist) der Sojamolke eingetragen.

**Tabelle 3.7: Einwaage von Faulschlamm und dem Substrat Sojamolke**

<b>Einwaagen</b>				
Reaktor	Faulschlamm Einwaage in g	Substrat		
		Name	Soll in g	Ist in g
1	800,0	Faulschlamm	-	-
2	580,4	Sojamolke	221,04	221,30

Der Reaktor wurde mit einem Faktor (Verhältnis  $\frac{oTS\ Substrat}{oTS\ Inokulum}$ )  $\sim 0,4$  bestückt, um die Vorgaben der VDI Richtlinie 4630 zu erfüllen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.3.2 dargestellt und erläutert. Die detaillierten Berechnungen wurden nach der VDI 4630 durchgeführt.

### **Fermentationsrückstände der Vitaminherstellung**

Die Auslegung und der Aufbau kann in Kapitel 3.6.2 nachgelesen werden.

### 3.6 Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im Biogasbatchprozess

#### 3.6.1 Aufbau und Funktion des Biogasgärteteststandes

Die jeweilige Auslegung der Versuche kann in den verschiedenen Master- und Bachelorthesen entnommen werden. In Abbildung 3.1 sind die beiden schematisch gezeigten Aufbauten der verwendeten Biogasgärteteststände gezeigt. Die genaue Erklärung hierzu kann in der VDI-Richtlinie 4630 nachgelesen werden.

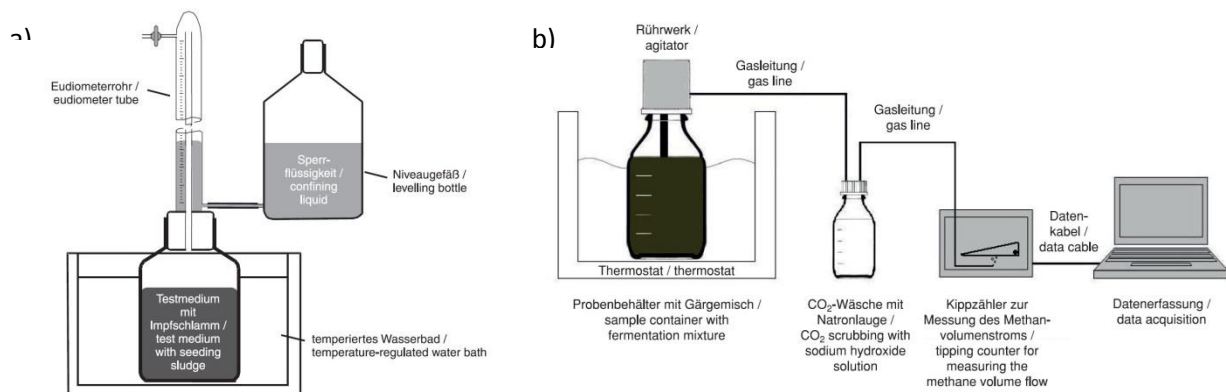


Abbildung 3.1: Allgemeiner Aufbau eines Biogasgärteteststandes nach der VDI 4630: a) mit Eudiometerrohr b) mit Milligascounter (Kippzähler zur Messung des Gasvolumenstromes)

#### 3.6.2 Wirkung von Bentonit StabiSil P7 im Biogasgärteteststand

Der Aufbau und die Auslegung dieser Versuche können in dem Laborpraxis 2 Bericht [29], der Master Thesis von Michal Markowski [42] und in der Bachelor Thesis von Swen Baas [28] entnommen werden.

#### Fermentationsrückstände aus der Vitaminherstellung

Die dargestellten Arbeiten zur Biogasbildung im Batchversuch wurden im hochschuleigenen Teststand nach Richtlinie VDI 4630 durchgeführt. Die in der Richtlinie geforderte Versuchsdauer von 28 Tagen wurde verlängert, da die Biogasbildung bei einigen Versuchen noch nicht abgeschlossen war (vgl. Abbildung 4.20).

Die dafür benötigten Bestimmungsmethoden zur Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz erfolgten nach DIN EN 12880 und DIN EN 12879.

Bei den Versuchen mit Bentonit StabiSil P7 wurde dieser mit 0,5% (w/w) zugesetzt.

#### 3.6.3 Wirkung von Braunkohlekoks C-85 im Biogasgärteteststand

Der Aufbau und die Auslegung dieser Versuche können in der Master Thesis von Michal Markowski [42] entnommen werden.

### 3.6.4 Wirkung von Biokohle im Biogasgärteteststand

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet. In diesem Gärteteststand wird Molke (aus dem Lagertank, am 21.03.2018) der Käserei Monte Ziego in Teningen als Substrat eingesetzt.

Zu Beginn wurde der Lactosegehalt gemessen und die eingesetzte Menge an Molke mit einem Zielwert von 5,8 g Lactose/1000 g Reaktorinhalt eingesetzt.

#### Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS)

Mit den Formel 3.1 und Formel 3.2 können die jeweiligen TS und oTS-Werte berechnet werden. Zum Schluss wird von Tiegel 1 (T1) und Tiegel 2 (T2) der Mittelwert berechnet (Formel 3.3), dies wird für den TS und oTS durchgeführt.

#### Formel 3.1: Berechnung des TS in kg/kg Substrat

$$TS = \frac{\text{Auswaage nach Trockenschrank} - \text{Tiegelleergewicht}}{\text{Einwaage Substrat} - \text{Tiegelleergewicht}}$$

#### Formel 3.2: Berechnung des oTS in kg/kg Substrat

$$oTS = \frac{\text{Auswaage nach Trockenschrank} - \text{Auswaage nach Muffelofen}}{\text{Einwaage Substrat} - \text{Tiegelleergewicht}}$$

#### Formel 3.3: Berechnung des Mittelwertes:

$$\text{Mittelwert} = \frac{TS_{\text{Tiegel 1}} + TS_{\text{Tiegel 2}}}{2}$$

In Tabelle 3.9 sind die Einwaagen des Faulschlamm, die Einwaagen (Soll und Ist) der Molke sowie die Einwaagen des anorganischen Zuschlagstoffes Biokohle dokumentiert.

Tabelle 3.8: Einwaage von Faulschlamm, dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC50

Nr.	Faulschlamm		Substrat		Biokohle	
	Einwaage in g	Name	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g
1	813,99	Faulschlamm	---	---	---	---
2	550,17	Molke	121,34	121,35	---	---
3	550,58	Molke	121,34	121,51	---	---
4	550,72	Molke + Biokohle 0,5 %	121,34	121,61	4,075	4,08
5	550,32	Molke + Biokohle 1,0 %	121,34	121,70	8,151	8,17
6	550,36	Molke + Biokohle 1,5 %	121,34	121,68	12,227	12,23

Die Reaktoren sind mit dem Faktoren (Verhältnis  $\frac{oTS_{\text{Substrat}}}{oTS_{\text{Inokulum}}}$ )  $\sim 0,9$  angesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.4.3 dargestellt und erläutert. Die detaillierten Berechnungen wurden nach der VDI 4630 durchgeführt.

### 3.6.5 Wirkung von Zeolith ZeoSorb ZC50 im Biogasgärteststand

Als Inokulum wird Faulschlamm aus der Kläranlage in Offenburg-Griesheim (Abwasserzweckverband Raum Offenburg) verwendet. In diesem Gärteststand wird Molke (aus dem Lagertank) der Käserei Monte Ziego in Teningen als Substrat eingesetzt.

Die Berechnung der Trockensubstanz (TS) und der organischen Trockensubstanz (oTS) erfolgte wie oben beschrieben.

In Tabelle 3.9 sind die Einwaagen des Faulschlamm, die Einwaagen (Soll und Ist) der Molke sowie die Einwaagen des anorganischen Zuschlagstoffes Zeolith ZeoSorb ZC50 eingetragen.

Tabelle 3.9: Einwaage von Faulschlamm, dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC50

Nr.	Faulschlamm		Substrat		Zeolith ZeoSorb ZC50	
	Einwaage in g	Name	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g	Einwaage Soll in g	Einwaage Ist in g
1	650,59	Faulschlamm	---	---	---	---
2	650,43	Molke f= 0,5	114,07	114,423	---	---
3	650,64	Molke f= 0,75	171,17	171,386	---	---
4	651,72	Molke f= 0,5 + Zeolith 0,5 %	114,30	114,69	3,83	3,84
5	652,38	Molke f= 0,75 + Zeolith 0,5 %	171,62	171,97	4,12	4,13

Die Reaktoren sind abwechselnd mit den zwei verschiedenen Faktoren (Verhältnis  $\frac{oTS \text{ Substrat}}{oTS \text{ Inokulum}}$ ) bestückt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 4.4.4 dargestellt und erläutert.

Die detaillierten Berechnungen wurden nach der VDI 4630 durchgeführt.

## 3.7 Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im kontinuierlichen Biogasprozess

Um den Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe aus den Batchversuchen auf einen realen kontinuierlichen Prozess zu übertragen, wurden Experimente in kontinuierlichen Laborreaktoren durchgeführt. Untersucht wurde die anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7 und Braunkohlekoksstaub C-85.

### 3.7.1 Aufbau und Funktion des kontinuierlichen Biogasreaktors

Der Aufbau und die Funktion der kontinuierlichen Biogasreaktoren sind in dem Projektbericht von Wilke und Chabarek [30] sowie dem Laborpraxis 2 Bericht [43] und der Master Thesis von Michal Markowski [42] zu entnehmen.

### 3.7.2 Wirkung der anorganischen Zuschlagstoffe im kontinuierlichen Biogasprozess

In diesem Kapitel wurden eine Maßstabsreduzierung der Anlage von Monte Ziego durchgeführt und die stabilisierende Wirkung von Bentonit StabiSil P7 und Braunkohlekoksstaub C-85 im kontinuierlichen Laborbiogasreaktor untersucht.

Die Auslegung dieser Versuche sind in dem Projektbericht von Wilke und Chabarek [30] sowie dem Laborpraxis 2 Bericht [43] (Versuche mit Bentonit StabiSil P7) und der Master Thesis von Michal Markowski [42] (Versuche mit Braunkohlekoksstaub C-85) zu entnehmen.

### **3.8 Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger**

Ziel sind Untersuchungen zum Aufwuchsverhalten der Biogasbakterien auf der Oberfläche der verwendeten anorganischen Zuschlagstoffe. Lassen sich Biogasbakterien auf der Oberfläche immobilisieren, kann ein kontinuierlicher Biogasreaktor mit einer niedrigeren Verweilzeit bzw. höheren organischen Belastung beaufschlagt werden. Dies hat eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute und somit eine höhere Effizienz zur Folge. Zudem werden die Biogasbakterien besser in der Flüssigkeit gehalten und die Stofftransportprozesse könnten sich deutlich verkürzen.

#### **3.8.1 Lichtmikroskopische Untersuchung von Molke und Inokulum**

Die Durchführung der lichtmikroskopischen Bilder sind dem Laborpraxis 2 Bericht [29] zu entnehmen.

#### **3.8.2 Probenaufarbeitungsprotokoll biologischer Proben für die verschiedenen bildgebenden Verfahren**

Die verschiedenen Probenvorbereitungsprotokolle können der Bachelor Thesis von Patricia Wybraniec [44] entnommen werden.

Untersucht wurden verschiedene Vorbereitungsarten:

- Fixierung mit Glutardialdehydlösung
- Entwässerung
- Lyophilisation
- Kritische-Punkt-Trocknung (KPT)
- Lufttrocknung

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Etablierung wichtiger Analytikmethoden

#### 4.1.1 Analytik der flüchtigen organischen Säuren (FOS)

Die FOS-Ergebnisse werden mit den jeweiligen Biogasversuchen erläutert und diskutiert.

#### 4.1.2 Analytik der D-Galactose/Lactose

Die Ergebnisse der D-Galactose- und der Lactosemessung sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

**Tabelle 4.1 Ergebnisse der D-Galactose- und Lactosemessung**

Charge der Molke	D-Galactose in g/100g Molke	Lactose in g/100g Molke
21.09.2017	0,0372	3,624
21.03.2018	0,0372	3,831
26.03.2018	---*	0,683

\*D-Galactose war unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Kits

Die Charge vom 26.03.2018 enthält nur 0,683 % Lactose. Hier ist keine Inhibierung zu erwarten.

### 4.2 Charakterisierung der anorganischen Zuschlagstoffe

#### 4.2.1 Einfluss auf die Viskosität

Es konnten optisch keine Unterschiede zu wässrigen Lösungen festgestellt werden. Eine rheologische Messung mittels Rotationsviskosimeter ist nicht möglich, da die Zuschlagstoffe nicht in Wasser gelöst werden, sondern weiterhin als Partikel vorliegen.

#### 4.2.2 Abrasivität

Der Mitarbeiter der Firma Ecobel GmbH konnte bei der Begutachtung der medienberührenden Teile keine Abriebspuren feststellen (mündliche Mitteilung). Ebenfalls kam es in den letzten 4 Jahren bei der Pilotanlage von Monte Ziego nie zu Ausfällen aufgrund abrasivem Verhalten der eingesetzten Zuschlagstoffe. [27] Somit wird angenommen, dass die abrasive Wirkung von Bentonit StabiSil P7, Petrolkoks und Braunkohlekoksstaub C-85 für den technischen Einsatz geeignet ist.

### 4.2.3 Innere Oberfläche

Die Ergebnisse der Messungen zur inneren Oberfläche sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Innere Oberfläche ausgewählter anorganischer Zuschlagstoffe mit Aktivkohle als Vergleich

Probenbezeichnung	BET in m <sup>2</sup> /g
Bentonit P7	80,0
Bentonit P10	86,8
Bentonit FG7	78,6
Braunkohlenkoksstaub C-85	18,5
Aktivkohlen für die Luft- und Gasreinigung	800 bis 1.500 [45]
Aktivkohle für die Wasserreinigung	500 bis 1.500 [45]

Im Vergleich zu verschiedenen Aktivkohlen sind die inneren Oberflächen der anorganischen Zuschlagstoffe sehr gering.

### 4.2.4 Sedimentationsverhalten

Sedimentation ist die Bewegung von Teilchen in einem Fluid, bedingt durch die Gravitations- oder Zentrifugalkraft. Diese Sedimentationsbewegung resultiert in einem Anstieg der Teilchenkonzentration in Form einer konzentrierten Dispersion oder als Sediment. Technische Relevanz hat das Sedimentationsverhalten der eingesetzten Zuschlagstoffe, da diese für eine optimale Wirkung dauerhaft in Schwebelage gehalten werden müssen.

#### Bentonit StabiSil P7

In Abbildung 4.1 sind die Messwerte der Sedimentation über die Versuchszeit aufgetragen. Direkt nach Beendigung des Mischprozesses startet das Absinken der Teilchen und das Sedimentationsvolumen steigt an. Nach 5 min sind ca. 50 % des Gesamtvolumens erreicht. Eine nahezu vollständige Sedimentation wird nach ca. 90 min erreicht.

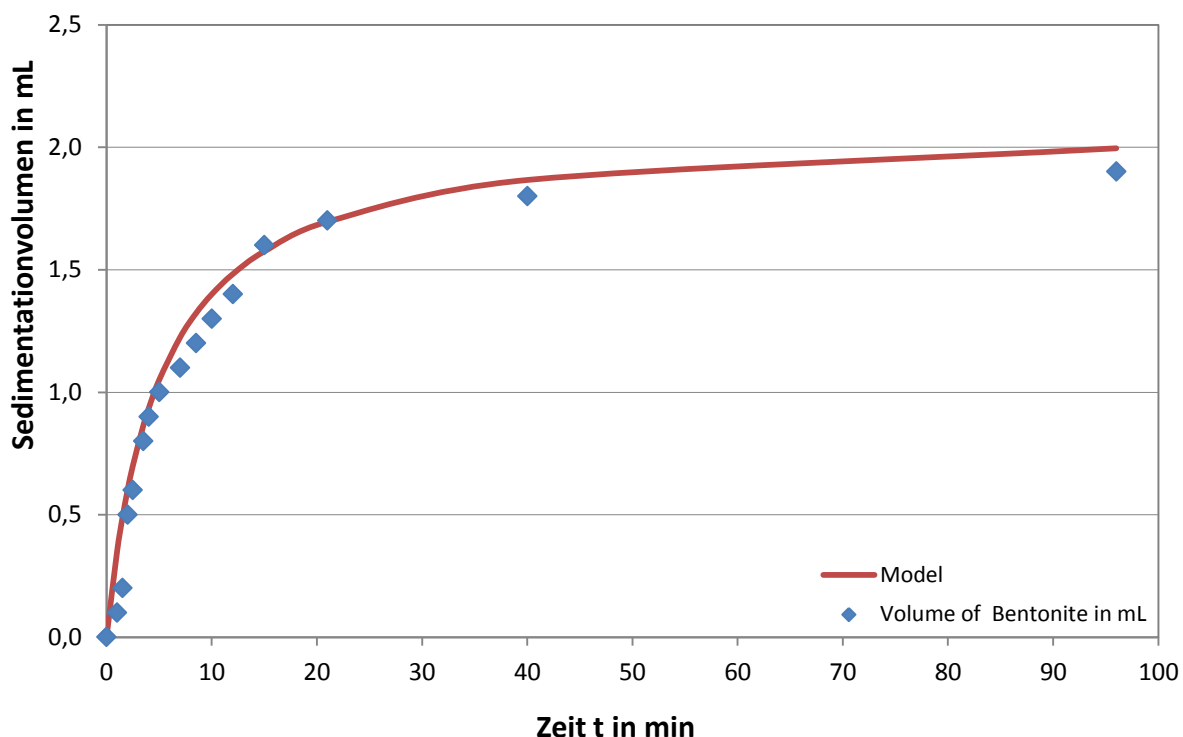


Abbildung 4.1: Experimentelles und modelliertes Sedimentationsvolumen von Bentonit StabiSil P7 in einem Imhofftrichter über die Zeit [30]

In einer kontinuierlich betriebenen Anlage wird aus dem Fermenter in regelmäßigen Abständen ausgegorenes Material abgelassen, um wieder frisches Substrat zuführen zu können. Um dabei möglichst geringe Mengen an Bentonit auszutragen und somit den Verbrauch an Bentonit gering zu halten, ist die Kenntnis über das Sedimentationsverhalten des eingesetzten Bentonits nötig. Die Messwerte wurden mit folgendem Modell mathematisch beschrieben:

Formel 4.1: Berechnung des Sedimentationsvolumens

$$V_{Sed} = V_{max} \cdot \frac{t}{t + K_{Sed}}$$

Das Sedimentationsvolumen zum Zeitpunkt t ist dabei abhängig von  $V_{max}$ , des maximal absetzbaren Bentonitvolumens und von  $K_{Sed}$ , einer Konstanten die angibt, wann sich die Hälfte des Bentonits abgesetzt hat. Über diesen Wert  $K_{Sed}$  lassen sich die verschiedenen Bentonitkonzentrationen miteinander vergleichen. Ein hoher Wert für  $K_{Sed}$  deutet auf ein langsames Absetzen hin, ein niedriger darauf, dass das Bentonit schnell sedimentiert.

Ein anderer wichtiger Parameter ist die Berechnung der charakteristischen Sedimentationszeit, bei der 90 % des Zuschlagstoffes sedimentiert sind ( $t_{90}$ ). Aus Gleichung 3.1 kann diese abgeleitet werden zu:

Formel 4.2: Berechnung der Zeit  $t_{90}$

$$t_{90} = \frac{0,9 \cdot K_{Sed}}{0,1}$$

Dieser Wert ist besonders für den Anlagenbetreiber interessant und kann dazu dienen, um das Pumpenintervall bzw. die Rührerdrehzahl für die Beschickung bzw. das Abziehen von verbrauchtem Substrat anzupassen. Die errechneten Werte für  $t_{90}$  finden sich ebenfalls in Tabelle 4.3. Bei höheren

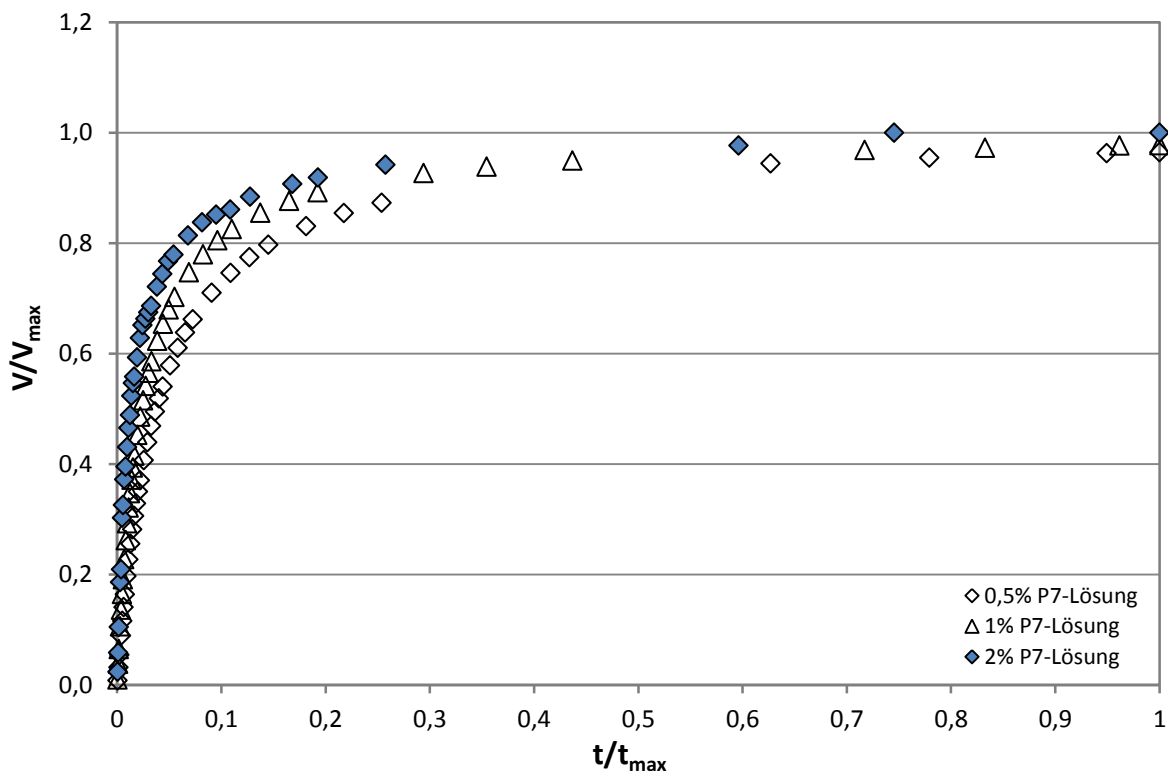
Bentonitkonzentrationen kann demnach in kürzeren Zeitintervallen verbrauchtes Substrat abgezogen werden, ohne damit viel Bentonit auszuwaschen.

In Tabelle 4.3 sind die charakteristischen Sedimentationsparameter für die untersuchten Konzentrationen zusammengefasst. Mit steigender Bentonitkonzentration nimmt demnach der  $K_{Sed}$ -Wert ab und damit die Sedimentationsgeschwindigkeit zu.

**Tabelle 4.3: Ermittelte  $K_{Sed}$ -Werte und  $t_{90}$ -Werte für die untersuchten Bentonitkonzentrationen von StabiSil P7 mit  $V_{max}$  = abgelesenes Volumen am Ende des Versuch;  $K_{Sed}$  = mit dem Modell ermittelte Zeit, nach der sich die Hälfte von  $V_{max}$  abgesetzt hat;  $t_{90}$  = Zeit, nach der sich 90 % des Bentonits abgesetzt hat.**

Bentonitkonzentration	0,1 % [30]	0,5 % [29]	1 % [29]	2 % [29]
$V_{max}$ in mL	5	11	22	43
$K_{Sed}$ in min	96,0	9,1	8,5	4,9
$t_{90}$ in min	2,1	82,0	77,0	44,0

Tabelle 4.3 zeigt die ermittelten  $K_{Sed}$ -Werte. Dies geht auch aus Abbildung 4.2 hervor, in dem drei verschiedenen Bentonitkonzentrationen dimensionslos aufgetragen sind. Hierbei zeigt sich, dass eine sinkende Bentonitkonzentration mit steigendem  $K_{Sed}$ -Wert verbunden ist, bzw. das Bentonit StabiSil P7 länger für die Sedimentation benötigt.



**Abbildung 4.2: Auftragung der Werte bezogen auf  $t_{max}$  bzw.  $V_{max}$  für die verschiedenen Bentonitkonzentrationen von Bentonit StabiSil P7 [29]**

Bentonit StabiSil P10

Für das Bentonit StabiSil P10 liefert eine Auswertung mit dem gleichen Modell wie für Bentonit StabiSil P7 keine brauchbaren Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde ein anderes Modell gewählt, um das Sedimentationsverhalten mathematisch zu charakterisieren. Dieses wurde analog zur Freundlich-Isotherme aufgebaut:

Formel 4.3: Berechnung des Sedimentationsvolumens für Bentonit StabiSil P10

$$V_{Sed} = K \cdot t^n$$

In Abbildung 4.3 sind die Werte für eine 0,5 %ige, 1,0 %ige und eine 2,0 %ige Lösung des Bentonits aufgetragen und die entsprechende Modellkurve eingezeichnet. Die ermittelten Werte für K und n sind in Tabelle 4.4 zu finden.

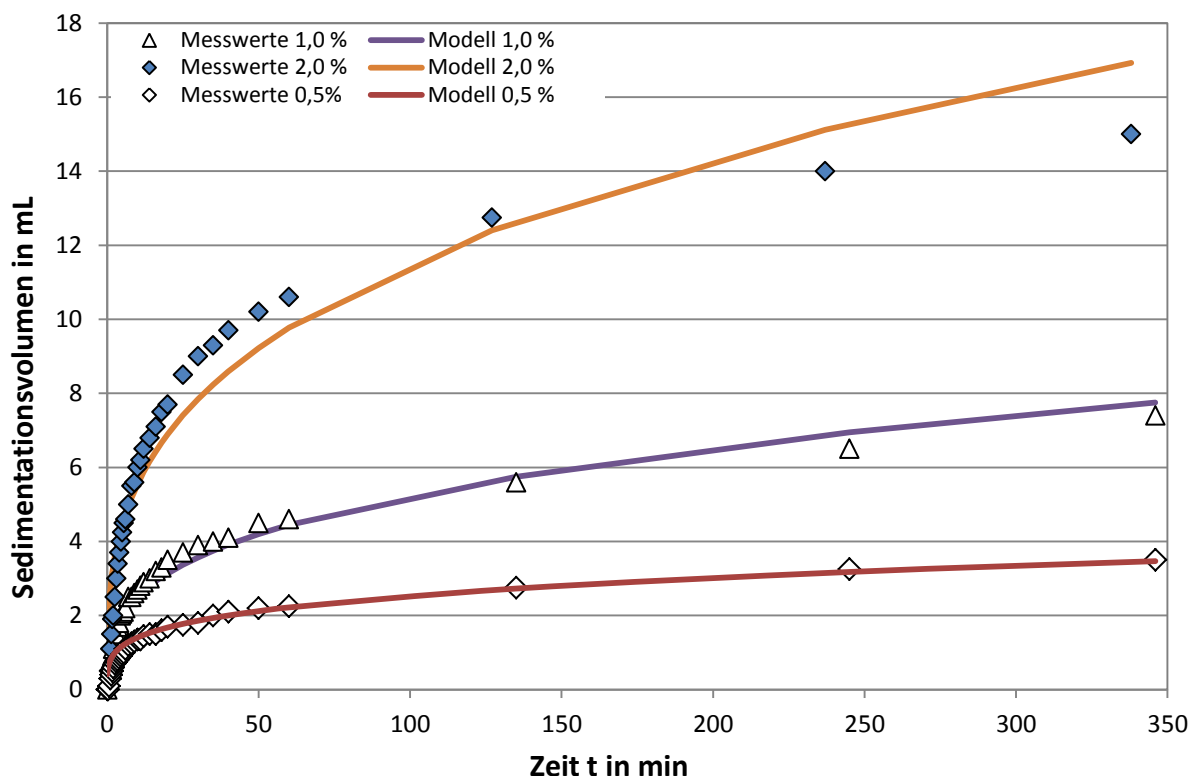


Abbildung 4.3: Sedimentationsvolumen über die Zeit für eine 0,5%ige, 1,0 %ige und 2,0 %ige Lösung des Bentonits StabiSil P10.[29]

Aus Abbildung 4.3 geht hervor, dass das Bentonit sich anfangs relativ schnell absetzt und die Sedimentationsgeschwindigkeit dann abnimmt. Es lässt sich, anders als bei Bentonit StabiSil P7 im betrachteten Zeitraum kein maximaler Wert für das sedimentierte Volumen bestimmen, da sich langsam immer weiter Bentonit absetzt.

Tabelle 4.4: Ermittelte Werte von K und n für die untersuchten Konzentrationen des Bentonits StabiSil P10.[29]

Bentonitkonzentration	0,5 %	1,0 %	2,0 %
K in (mL/s)	0,163	0,332	0,726
n	0,316	0,317	0,317

Vergleicht man die Auftragungen am Beispiel der 0,5 %igen Lösungen für die beiden Bentonite (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**Abbildung 4.3), so fällt auf, dass in gleicher eit viel weniger StabiSil P10 sedimentiert, als StabiSil P7.

Betrachtet man diese Ergebnisse nun in Hinblick auf den kontinuierlichen Betrieb einer Anlage, so sollte der Bentonit StabiSil P7 vorteilhaft im technischen Betrieb eingesetzt werden, da bei einem Einsatz von StabiSil P10 dies im erhöhtem Maße mit dem verbrauchten Substrat ausgetragen würde.

Zusätzlich ist das P10 für technische Zwecke eher ungeeignet, da es zu Verklumpungen neigt und deshalb vor einem technischen Einsatz separat angerührt werden muss.

#### Zeolith ZeoSorb ZC50.[28]

Das Sedimentationsverhalten anorganischer Zuschlagstoffe ist ein wichtiger Parameter für deren Einsatz beim Betrieb einer Biogasanlage. Je nach Dauer des Sedimentationsvorgangs muss die zuzugebende Menge an Zuschlagstoff angepasst werden. Da das untersuchte Zeolith dem Augenschein nach über eine ähnliche Partikelgröße wie das bereits untersuchte Bentonit verfügt, ist zu erwarten, dass das Sedimentationsverhalten vergleichbar ist.

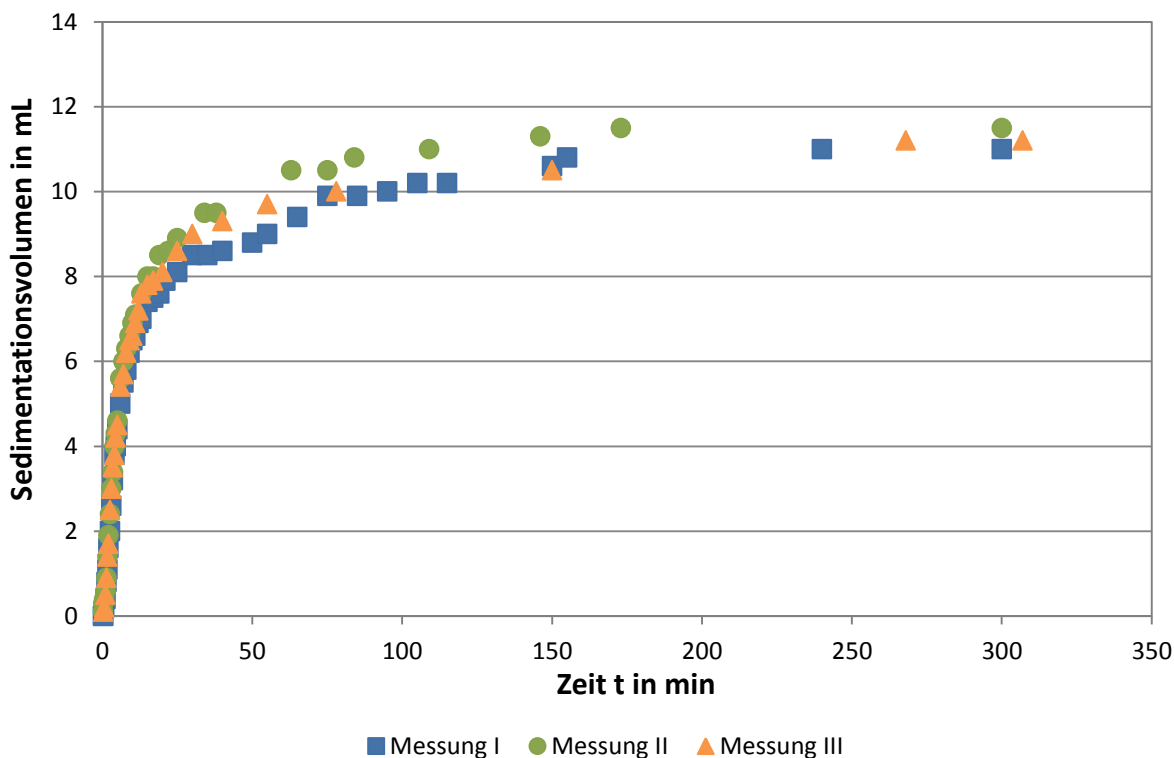


Abbildung 4.4: Auftragung des Sedimentationsvolumens von 1 Gew.-% Zeolith in VE-Wasser über die Zeit

Abbildung 4.4 zeigt die Messwerte des Sedimentationsvolumens von Zeolith, über 5 Stunden. Zu erwarten ist, dass der Verlauf der Sedimentation bei mehreren Bestimmungen reproduzierbar abläuft und sich immer das gleiche Endvolumen einstellt. Es ist zu erkennen, dass Messung 1 bis zum Zeitpunkt von etwa 150 Minuten unregelmäßig sedimentiert. Dies kann vor allem mit Lösungs- und Quelleffekten zu tun haben. Für die Auswertung des Versuchs wurden diese Messungen daher nicht berücksichtigt.

### Modellanpassung an den Kurvenverlauf

Zum Beschreiben der Messwerte wird ein Modell ausgewählt, welches neben einer Konstanten für einen variablen Verlauf auch ein variables Endvolumen zulässt. In vorangegangenen Versuchen hat sich das Modell aus Formel 4.4 als geeignet erwiesen.

#### Formel 4.4: Berechnung des Modellvolumens

$$V_{Modell,i} = V_{Modell,max} * \frac{t_i}{K_{Sed} + t_i}$$

Für jeden Messpunkt  $t_i$  wird ein Modellwert  $V_{Modell, i}$  für das Sedimentationsvolumen berechnet. Dabei sind das maximale Sedimentationsvolumen  $V_{Modell, max}$  und der Sedimentationskoeffizient  $K_{Sed}$ , welcher die Zeit angibt, in der sich 50 % des Endvolumens abgesetzt haben variabel. Hierzu wird mithilfe des Solvers, aus Microsoft Excel das Minimum der Summe der Fehlerquadrate unter Anpassung der variablen Parameter  $V_{Modell, max}$  und  $K_{Sed}$  bestimmt. Der Solver gleicht die Parameter iterativ an.

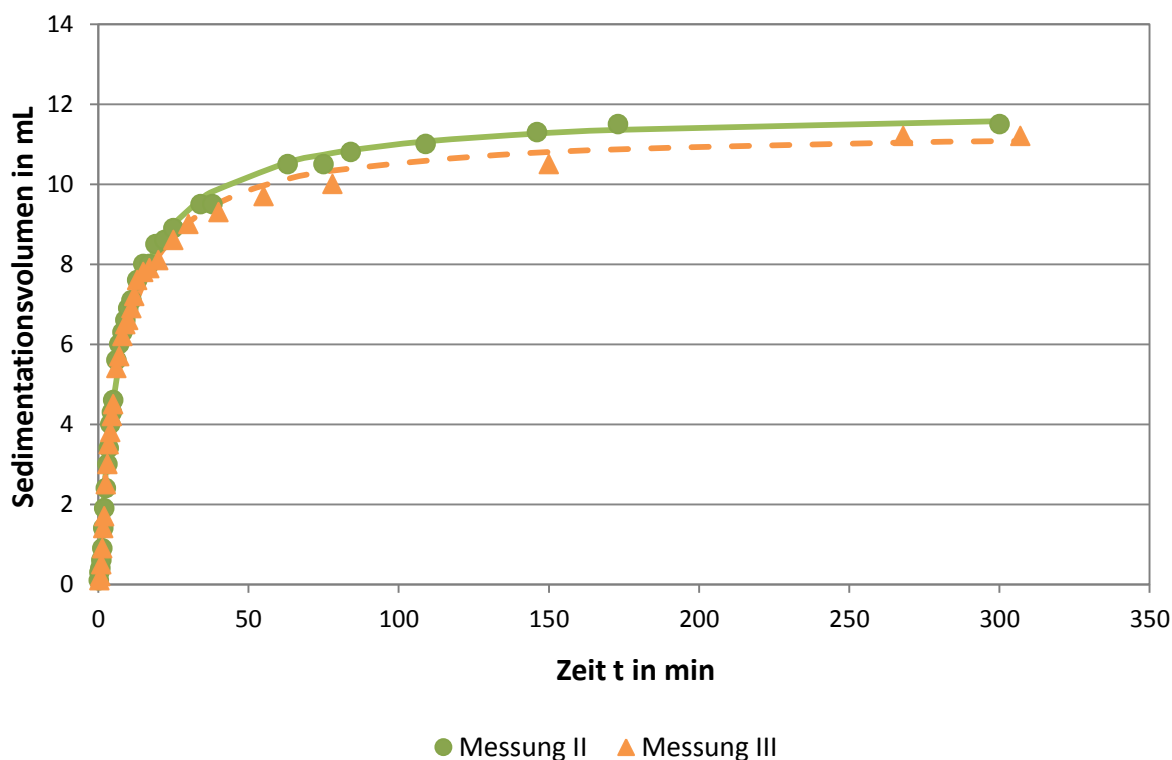


Abbildung 4.5: Modellanpassung an das Sedimentationsvolumen von 1 Gew.-% Zeolith in VE-Wasser über die Zeit

Abbildung 4.5 zeigt die Modellanpassung an die Messwerte des Sedimentationsverhaltens von Zeolith. Um das Sedimentationsverhalten der verschiedenen Stoffe nun vergleichbar zu machen, kann man den Sedimentationskoeffizient der Stoffe betrachten.

Der Sedimentationskoeffizient beschreibt die Zeit, in der sich 50 % der Gesamtmenge des Zuschlagstoffs abgesetzt hat. Ein hoher Sedimentationskoeffizient beschreibt daher eine langsame Sedimentationsgeschwindigkeit, bei einem niedrigen Sedimentationskoeffizient sedimentiert der Zuschlagstoff schnell.

In Tabelle 4.5 sind der Sedimentationskoeffizient und der in Schwebel befindliche Anteil von Zeolith und Bentonit nach 5 Stunden aufgeführt. Bei Zeolith war nach 5 Stunden noch eine sichtbare Trübung zu sehen, daher wurde der in Schwebel befindliche Anteil von Zeolith in Suspension

bestimmt. Dieser gibt an, welcher Teil des Stoffs suspendiert bleibt und nicht absetzbar ist. Dies sind vor allem kolloidale Partikel. Das Sedimentationsverhalten von Bentonit wurde im Vorfeld untersucht (Tabelle 4.3), der Sedimentationskoeffizient kann der Tabelle ebenfalls entnommen werden.

Tabelle 4.5: Sedimentationskoeffizienten und Anteil in Schwebelose nach 5 Stunden von Zeolith und Bentonit

Anorganischer Zuschlagstoff	Zeolith ZeoSorb ZC50	Bentonit StabiSil P7 (Tabelle 4.3)
$K_{sed}$ in min	8,0±0,3	8,5
Anteil in Schwebelose	7 %	~ 0 %

Wie zu erwarten war, ergibt sich für Zeolith und Bentonit ein vergleichbares Sedimentationsverhalten. Zeolith sedimentiert geringfügig schneller, jedoch bleibt mit 7 % ein sichtbarer Anteil an Kolloiden suspendiert. Das Sedimentationsverhalten des Zeoliths ist dennoch mit Bentonit vergleichbar.

#### Braunkohlekoksstaub C-85

Das **Sedimentations- und Quellverhalten** dieses Zuschlagstoffes wurden im Rahmen einer Master-Thesis getestet. Aufgrund der starken Eigenfärbung und der feinen Schwebstoffe sind die Ergebnisse dieser Versuche nicht auswertbar. Es wird angenommen, dass C-85 sehr langsam sedimentiert und somit für Biogasreaktoren ohne aktiven Rührer geeignet ist. Es konnte keinen nennenswerten Quellung festgestellt werden.

#### 4.2.5 Quellungsverhalten

Das Quellverhalten von Bentonit StabiSil P7 und P10 wurde in Doppelbestimmung untersucht. In unregelmäßigen Zeitabständen, über 1 bis 2 Tage hinweg, wurde das sedimentierte Volumen notiert – zu Beginn alle 15 s, später alle paar Minuten bis Stunden. Vom Bentonit StabiSil P10 musste der Volumenanteil an Bentonit im Überstand bestimmt werden. Die Resultate der Bentonitvolumina nach 4 Tagen sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Der Versuch zur Quellung wurde nach vier Tagen abgebrochen, da keine weitere Volumenzunahme mehr erkennbar war. Aus Tabelle 4.6 wird ersichtlich, dass beide Bentonite innerhalb der Versuchszeit einer deutlich sichtbaren Volumenzunahme unterlagen. So quillt StabiSil P7 um  $180 \% \pm 3 \%$ , wohingegen die Volumenzunahme bei StabiSil P10 schon  $320 \% \pm 3 \%$  beträgt. Der größte Volumenanteil an StabiSil P10 – genau 77,32 % von 97 mL – lag nach Abbruch des Versuchs jedoch noch im Überstand vor. StabiSil P7 hingegen war am Ende des Versuchs bereits vollständig sedimentiert und bildete einen klaren Überstand. Abbildung 4.6 stellt die Ergebnisse grafisch dar. Hierbei ist zu beachten, dass das Volumen nach 96 h dem Gesamtvolumen an Bentonit, inklusive dem Volumen an Bentonit im Überstand, entspricht.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Messungen zum Quellverhalten der Bentonite StabiSil P7 und P10. Die Quellung berechnet sich aus der Endquellung nach 4 Tagen bezogen auf das Bezugsvolumen zu Beginn [29]

Zeit in h	Bemerkung	Volumen an StabiSil P7 in mL		Mittelwerte von StabiSil P7 in mL	Volumen an StabiSil P10 in mL		Mittelwerte von StabiSil P10 in mL
0	Bezugsvolumen	30	30	30	30	30	30
96	Bentonitvolumen im Bodensatz	51	56	54	14	29	22
96	Bentonitvolumen im Überstand	-	-	79	71	75	
96	<b>Gesamtvolumen</b>	-		54	-		97
<b>Quellfaktor</b>	<b>180 % ± 3 %</b>			<b>320 % ± 3 %</b>			

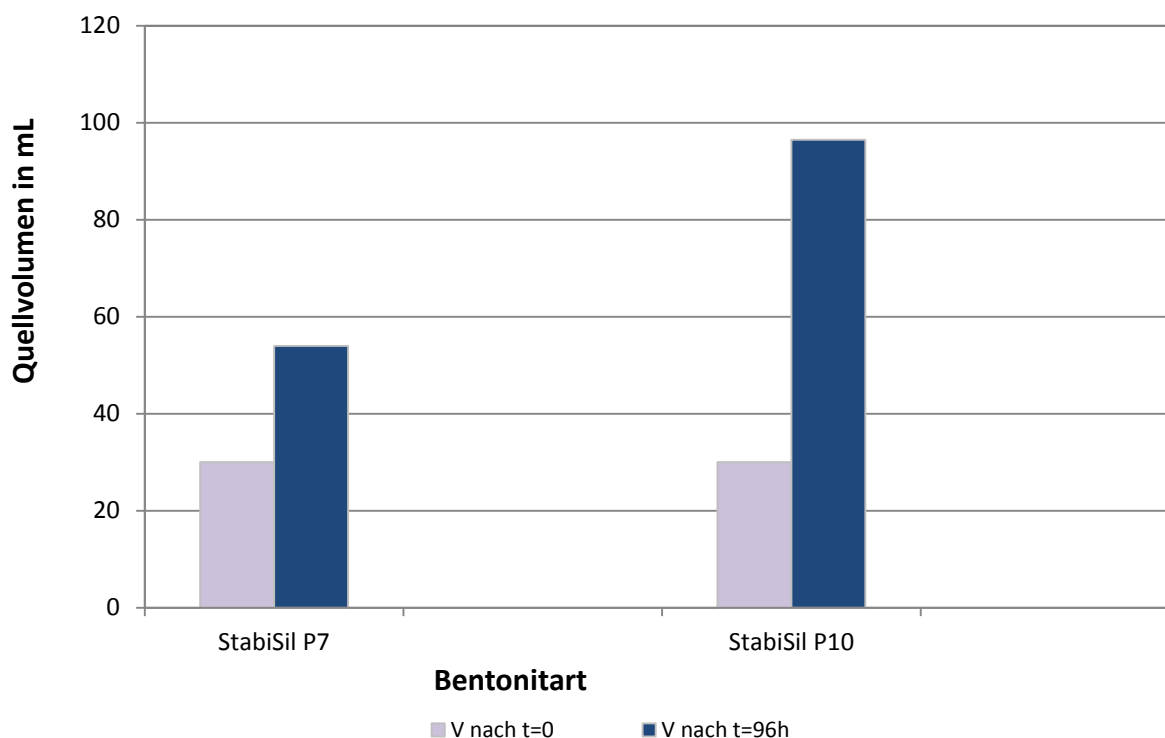


Abbildung 4.6: Volumenzunahme durch Quellung der beiden Bentonite StabiSil P7 und StabiSil P10 nach einem und vier Tagen Versuchszeit. Das Volumen nach vier Tagen entspricht dem Gesamtvolumen Bentonit inklusive Überstand [29]

Aufgrund der erreichten Ergebnisse wurde Bentonit StabiSil P10 aus den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen, da dieser bei Abbruch des Quellversuches (4 Tage) um mehr als 300 % gequollen war. Trotz dieser lange Sedimentationszeit befand sich ca. 75 % des anorganischen Zuschlagstoffes noch in Schwebelage (Tabelle 4.6 und Abbildung 4.6) und würde bei kontinuierlicher Beschickung eines Biogasreaktor vergleichsweise schnell ausgewaschen.

#### 4.2.6 Austauschkapazität/ Adsorptionsvermögen ausgewählter Zuschlagstoffe

##### Austauschkapazität von Bentonit StabiSil P7 und Zeolith ZeoSorb ZC50 [28]

Sowohl Ammonium, als auch Schwermetalle gelten als potenzielle Hemmstoffe für den Biogasprozess. Diese gehören beide zu den Ionen, welche durch Ionenaustausch an Kationenaustauscher binden können [46]. Es liegt also die Vermutung nahe, dass sich Stoffe mit hoher Kationenaustauschkapazität positiv auf die Stabilität des Biogasprozesses auswirken können. Neben der Kationenaustauschkapazität soll in diesem Kapitel auch die Anionenaustauschkapazität von Bentonit und Zeolith bestimmt werden. Da Zeolith und Bentonit als gute Kationenaustauscher gelten, ist zu erwarten, dass bei beiden Stoffen eine gute Kationenaustauschkapazität gemessen wird. Über die Anionenaustauschkapazität dieser Stoffe ist nichts bekannt, deshalb ist diese als niedrig einzuschätzen.

Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse für die Messung der Kationen- und Anionenaustauschkapazität von Bentonit und Zeolith. Der Versuch wurde, wie in Kapitel 3.4 beschrieben durchgeführt. Die angegebenen Fehlerbalken ergeben sich als Fehler einer Dreifachbestimmung (titrimetrischen Bestimmung der Ankergruppen). Zeolith zeigt mit 2,5 mmol/g eine höhere Kationenaustauschkapazität, als Bentonit mit 1,9 mmol/g. Die beiden Stoffe verfügen also über eine hohe Kationenaustauschkapazität.

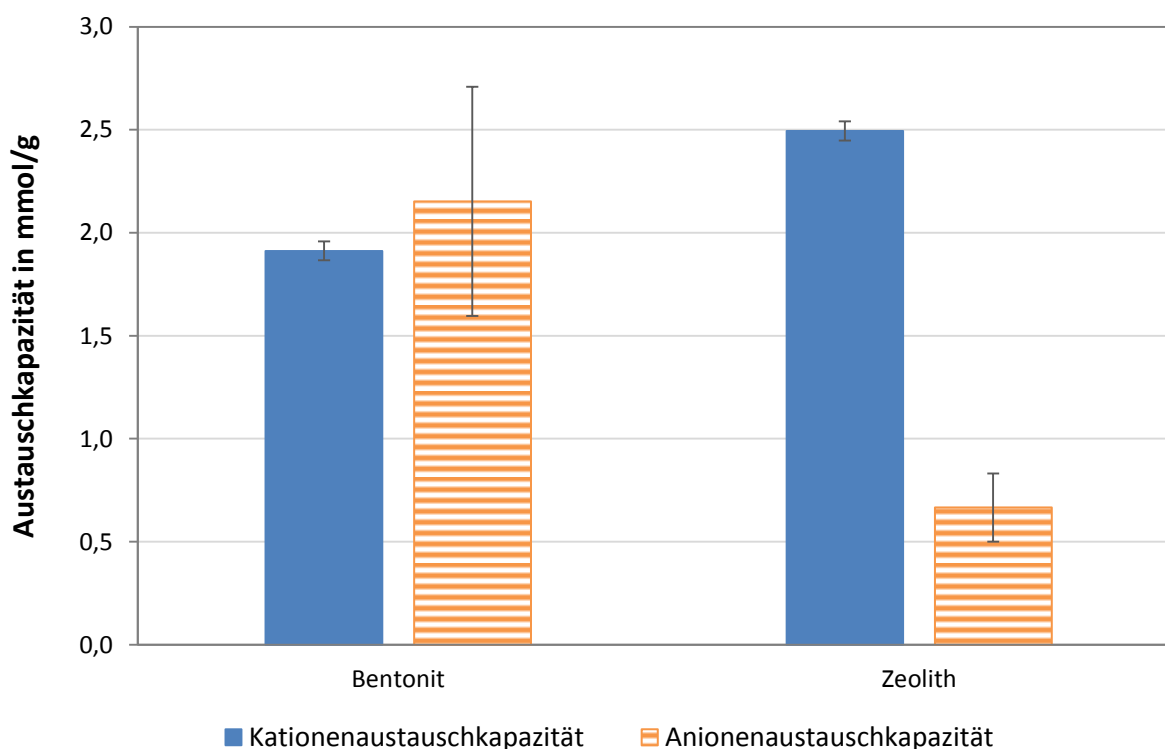


Abbildung 4.7: Kationen- und Anionenaustauschkapazität von Bentonit StabiSil P7 und Zeolith ZeoSorb ZC 50. [28]

Für Bentonit wurde eine Anionenaustauschkapazität von 2,2 mmol/g gemessen, für Zeolith beträgt diese 0,7 mmol/g. Bentonit verfügt laut der Messung also über eine sehr hohe Anionenaustauschkapazität, auch für Zeolith wurde eine Anionenaustauschkapazität gemessen.

Adsorptionsisotherme für Ammonium von Bentonit StabiSil P7 und Zeolith ZeoSorb ZC50 [28]

Ammonium gilt bei hohen Konzentrationen als Hemmstoff für den Biogasprozess. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die vorhandenen anorganischen Zuschlagstoffe in der Lage sind, größere Mengen an Ammonium zu adsorbieren. Es ist zu erwarten, dass Zeolith die besten Eigenschaften für eine Adsorption von Ammonium aufweist, da in der Literatur häufig von Einsätzen bei Problemen im Zusammenhang mit Ammonium gesprochen wird [47] [8] [13].

Es ist zu erwarten, dass die Beladung mit Ammonium bei höheren Äquivalenzkonzentrationen steigt und sich an einen Maximalwert angleicht. Abbildung 4.8 zeigt die Beladung von Bentonit und Zeolith mit Ammonium in Abhängigkeit zur herrschenden Äquivalenzkonzentration von Ammonium. Es ist zu erkennen, dass sich die Messwerte bei höherer Äquivalenzkonzentration an eine maximale Beladung annähern.

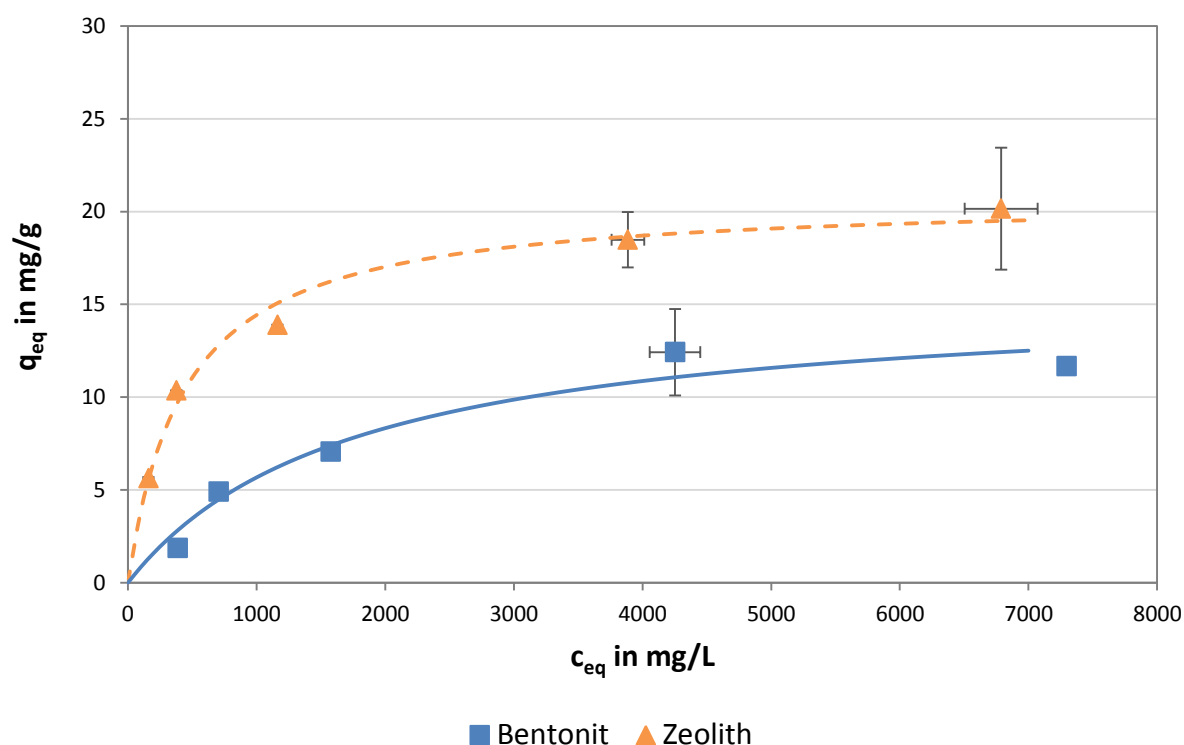


Abbildung 4.8: Ammoniumadsorption von Bentonit StabiSil P7 und Zeolith ZeoSorb ZC 50.

Die Messwerte lassen sich mit dem Adsorptionsmodell nach Langmuir beschreiben. In Abbildung 4.8 ist die an die Messwerte angepasste Langmuir-Isotherme zu sehen. Die Parameter der Langmuir-Isothermen für Bentonit und Zeolith sind in Tabelle 4.7 dokumentiert.

Tabelle 4.7: Parameter der Langmuir-Isothermen der Ammoniumadsorption an Bentonit und Zeolith

Anorganischer Zuschlagstoff	$q_{max}$ in mg/g	$K_L$ in mg/L
Bentonit StabiSil P7	16	1757
Zeolith ZeoSorb ZC50	21	439

Wie zu erwarten war, zeigt Zeolith die höhere Adsorptionskapazität für Ammonium. Die Adsorptionskapazität von Bentonit liegt aber noch in einer vergleichbaren Dimension. Der Unterschied der beiden Stoffe war höher zu erwarten. Zeolith verfügt über einen deutlich

niedrigeren Sorptionskoeffizienten als Bentonit und ist daher spezifischer für die Adsorption von Ammonium in geringen Konzentrationen des Inhibitors.

#### Überprüfung der Kinetik des Beladungsvorgangs

Die Kinetik der Adsorption verhält sich jedoch für jedes Adsorbents bei jedem Adsorptiv unterschiedlich. In der Publikation von Widiastuti et al, 2011 [47] reichten 2 Stunden aus, damit sich die Äquivalenzkonzentration von Ammonium bei der Adsorption an einem Zeolithen eingestellt hat. Daher ist zu erwarten, dass die Kontaktzeit von 4 Stunden ausreichend groß gewählt ist. Bei einer Kontaktzeit von 2 und 8 Stunden müsste sich daher eine vergleichbare Beladung einstellen.

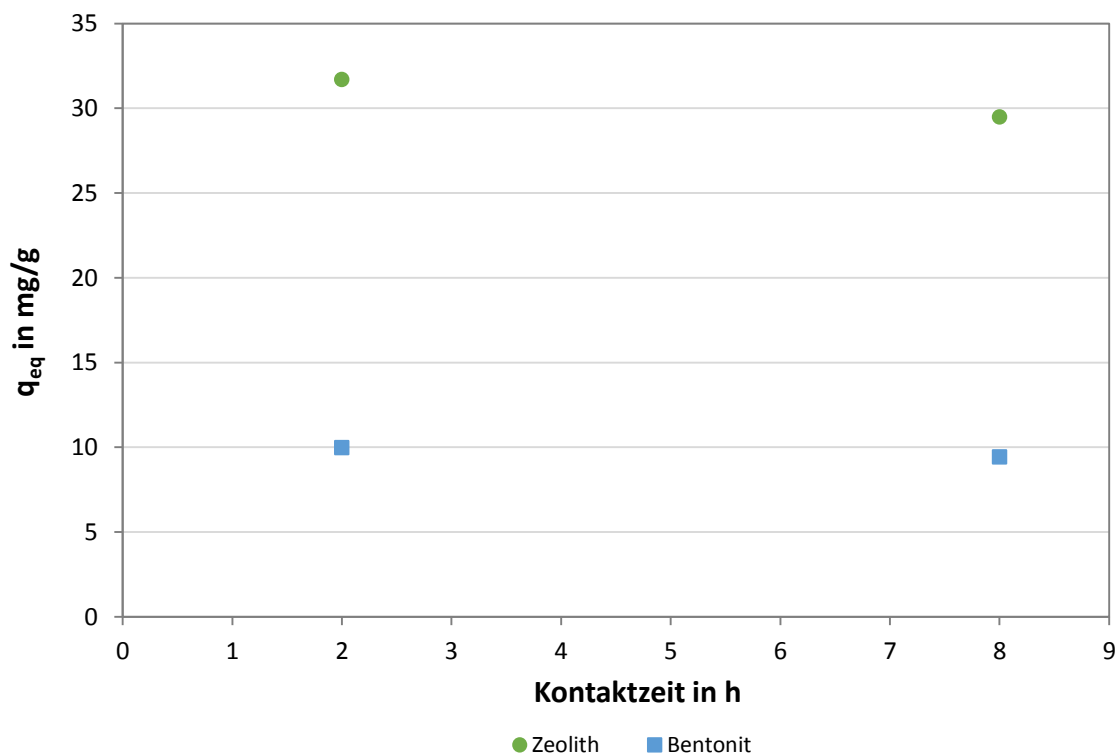


Abbildung 4.9: Beladung von Zeolith, und Bentonit mit Ammonium bei einer Kontaktzeit von 2 und 8 Stunden und einer Anfangskonzentration von 8 g/L  $\text{NH}_4^+$

Abbildung 4.9 zeigt die Beladung von Zeolith und Bentonit mit Ammonium bei einer Kontaktzeit von 2 und 8 Stunden. Dabei ist zu erkennen, dass sich mit größerer Kontaktzeit keine höheren Beladungen der anorganischen Zuschlagstoffe ergeben. Folglich ist die Kinetik nach 2 Stunden bereits abgeschlossen, womit die für die Versuche ausgewählte Kontaktzeit von 4 Stunden ausreichend groß gewählt ist.

#### 4.2.7 Pufferkapazität der verschiedenen Zuschlagstoffe

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der Messung der Pufferkapazität dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle getesteten anorganischen Zuschlagstoffe mit steigender Konzentration auch eine steigende Pufferkapazität aufweisen. Bei Bentonit StabiSil P7 ist dieser Anstieg zwischen 1,0 % (155,0 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) und 2,0 % (169,3 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ) sehr gering (9,2 % Zunahme). Im Vergleich dazu beträgt der Anstieg bei Braunkohlekoksstaub C-85 107,5 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (41,6 % Zunahme) und bei der Biokohle 232,7 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  (57,5 % Zunahme). Dies weist darauf hin, dass die Versäuerung in Biogasprozessen mit Biokohle besser abgepuffert werden kann, als mit Bentonit StabiSil P7 (siehe Kapitel 4.4.3).

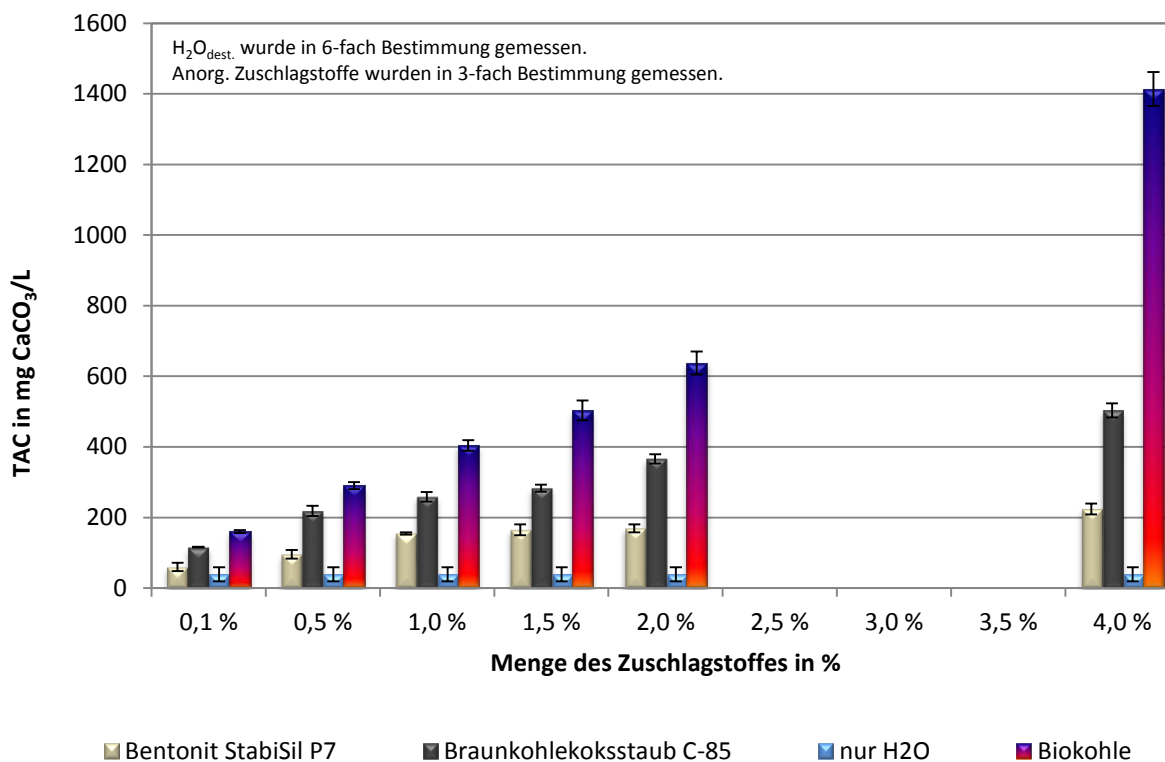


Abbildung 4.10 Messung der Pufferkapazität der anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7, Braunkohlekoksstaub C-85 und Biokohle mit verschiedenen Konzentrationen

Bei bekannten, gewünschten TAC-Wert kann mit Hilfe der Formeln in Tabelle 4.8 die jeweilige Menge an anorganischem Zuschlagstoff berechnet werden.

Tabelle 4.8: Formeln zur Berechnung der benötigten Menge an anorganischem Zuschlagstoff in Abhängigkeit des gewünschten TAC-Wertes

Anorganischer Zuschlagstoff	Formel	Bestimmtheitsmaß R <sup>2</sup>
Bentonit StabiSil P7	$m_{\text{Bentonit StabiSil P7}}(\%) = \frac{TAC}{19,06} - 3,60$	R <sup>2</sup> = 0,855
Braunkohlekoksstaub C-85	$m_{\text{Braunkohlekoksstaub C-85}}(\%) = \frac{TAC}{45,97} - 2,33$	R <sup>2</sup> = 0,964
Biokohle	$m_{\text{Biokohle}}(\%) = \frac{TAC}{155,98} + 2,79$	R <sup>2</sup> = 0,979

**Fazit:**

Die anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7, Braunkohlekoksstaub C-85 und die Biokohle werden in die weiteren Untersuchungen aufgenommen und im Biogasbatchprozess weiteruntersucht.

### 4.3 Untersuchte Biogassubstrate und ihre Wirkung auf den Batchbiogasprozess

In den Kapiteln 3.6.1 und 3.6.4 sind die Grundlagen zu den folgenden Versuchen erläutert. Die jeweiligen TS/oTS-Werte sind den folgenden Ergebniskapiteln zu entnehmen. Die Einwaagen sind in den jeweiligen Ergebniskapiteln zu finden.

#### 4.3.1 Ziegenmolke

##### Einfluss verschiedener Molkekonzentrationen auf die Biogasbildungskinetik

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse zur Ermittlung der TS/oTS Werte des Faulschlammes und des Substrates für diesen Versuch aufgelistet.

Tabelle 4.9: Einwaagen zur Berechnung des TS und des oTS

Berechnung TS, oTS								
Substrat	Tara in g; Tiegelleergewicht		Einwaage Substrat in g; Tiegel mit Substrat		Auswaage nach Trockenschrank; Tiegel nach 105 °C		Auswaage nach Muffelofen; Tiegel nach 550 °C	
	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 1	Tiegel 2
Inokulum	79,69	80,95	178,88	183,92	82,4	83,78	80,86	82,16
Molke	100,6	107,84	210,38	210,87	111,18	112,88	106,85	108,67

Daraus ergibt sich ein oTS des Faulschlammes mit 1,56 % und der Molke von 4,02 % bezogen auf die Feuchtmasse.

Ziel dieses Versuches war es, den Einfluss der verschiedenen Molkekonzentrationen auf die Hemmung festzustellen.

Es wird erwartet, dass je höher die Konzentration der eingesetzten Molke ist, umso größer/gravierender ist die Hemmung.

In Abbildung 4.11 ist die Biogasproduktion bei verschiedenen Molkekonzentrationen aufgetragen. Die Doppelbestimmungen liegen nah beieinander. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei geringer Molkekonzentration (f=0,25) keine Hemmung eintritt und der Biogasbildungsprozess nach 5 bis 7 Tagen nahezu abgeschlossen ist. Die erreichte Biogasmenge beträgt ca. 726 NL Biogas/kg oTS. Bei einer höheren Molkekonzentration (f=0,5) ist eine deutliche Hemmung, sowie ein zweistufiger Verlauf zu entdecken. Der Biogasprozess benötigt 10 bis 12 Tage und erreicht einen Wert von ca. 732 NL Biogas/kg oTS. Bei der höchsten Molkekonzentration (f=1,0) ist ebenfalls eine starke Hemmung zu erkennen. Bei diesem Kurvenverlauf ist zu sehen, dass in den ersten 3 Tagen ebenfalls ein zweistufiger Verlauf zu erkennen ist, gefolgt von einer Hemmphase die über ca. 10 Tage andauert. Ab Tag 12 steigt die Biogasproduktion nochmals an und zeigt ebenfalls einen zweistufigen Verlauf. Ab Tag 23 kommt es wieder zu einer deutlichen Hemmphase. Ab Tag 30 beginnt nochmal eine Biogasproduktion, allerdings weniger ausgeprägt als in der Phase zuvor. Der Endwert beträgt ca. 800 NL Biogas/kg oTS.

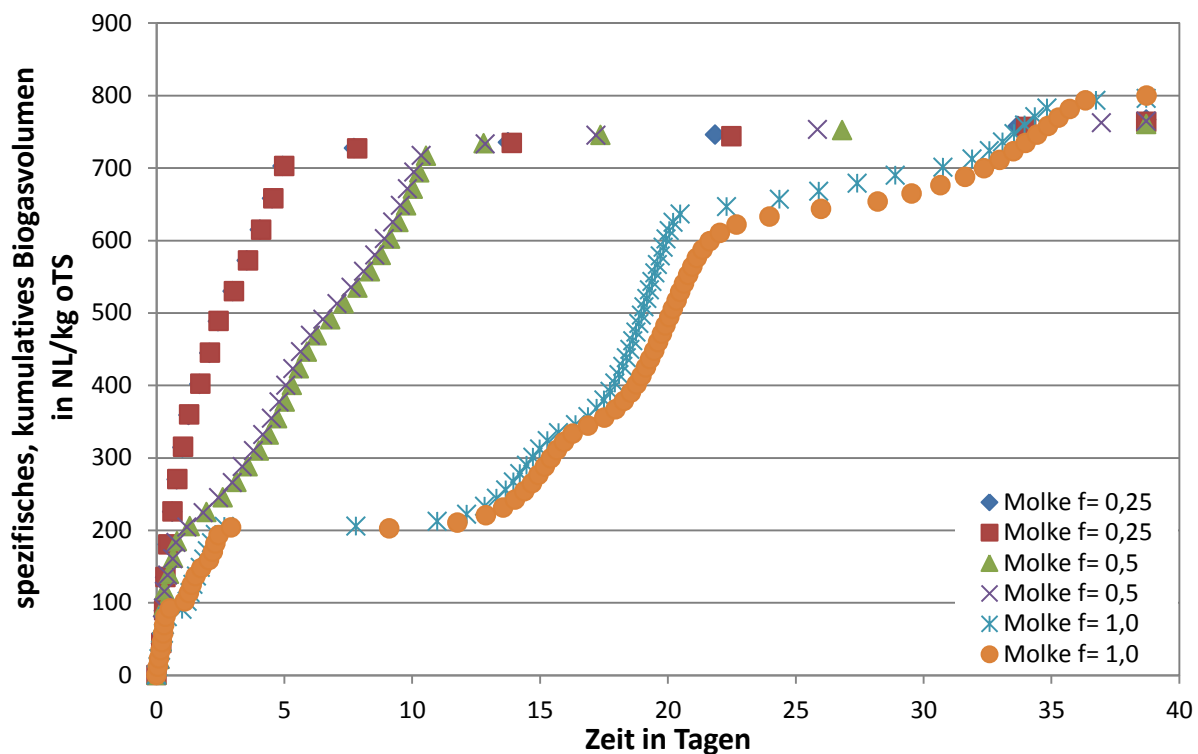


Abbildung 4.11: spezifisches, kumulatives Biogasvolumen von Ziegenmolke als Substrate mit aufsteigenden Konzentrationen

Je mehr von dem leicht verstoffwechselbaren Substrat vorhanden ist, desto ausgeprägter ist die Hemmung. Dies bedeutet, dass der Prozess länger braucht. Die unterschiedlichen Endwerte kommen aufgrund der unterschiedlichen Menge an eingesetztem Substrat zustande, bzw. an den unterschiedlichen Mengen an Nährstoffen.

Die Biogaskurve ( $f=0,5$ ) zeigt, dass nach ca. 10 Tagen eine komplette Verstoffwechslung des Substrates stattgefunden hat. Nach ungefähr 1 Tag kommt es zur ersten Hemmstufe. Die zweite Hemmstufe wird nach ca. 5 bis 6 Tagen erreicht. Hier eröffnet sich die Fragestellung, warum der Abbau der Molke in zwei Hemmstufen endet. Eine Erklärung dafür wäre, dass zuerst das leicht verstoffwechselbare Substrat Lactose abgebaut bzw. umgebaut wird (innerhalb eines Tages). Ab Tag 2 wird evtl. ein Abbauprodukt bzw. ein zweites Substrat verstoffwechselt; hierfür müssen die Mikroorganismen den Stoffwechsel umstellen, was die erste Hemmstufe erklären könnte. An Tag 5 ist das Abbauprodukt A bzw. das zweite Substrat aufgebaut und die Mikroorganismen müssen erneut den Metabolismus umstellen und das dritte vorliegende Substrat bzw. eine neues Abbauprodukt B verstoffwechseln.

Barth und Behnke, 1997 [48] schreiben, dass mehrere Kohlenhydrate in der Molke vorkommen. Genannt werden neben Lactose als dominierender Zucker die Glucose, Galactose, Lactulose sowie ca. 30 Oligosaccharide. Die Lactulose entsteht nur durch Erhitzung oder Alkalisierung.

Die verwendete Sauermolke entsteht in einer Käserei. Im Käsereiprozess wird unter anderem die Milch erhitzt und Lactulose (kann) entstehen.

#### Hypothese für die zwei Hemmstufen:

Das Vorkommen von Glucose und Galactose würde den sofortigen Anlauf der Biogasproduktion am ersten Tag erklären. Diese Kohlenhydrate sind leicht verstoffwechselbar und müssen nicht erst gespalten werden.

Ab Tag 2 wird der Stoffwechsel der Mikroorganismen so umgestellt, dass sie fähig sind die vorhandene Lactose in Galactose und Glucose zu spalten. Nach weiteren 4 Tage ist nun auch diese

Substratquelle aufgebraucht und es kommt zu einer erneuten Stoffwechsellumstellung (Tag 5 bis 6). Das „letzte“ vorhandene Substrat ist die Lactulose. Diese muss gespalten werden in Galactose und Fructose. Vermutlich ist die Lactulose für die Mikroorganismen schwerer verstoffwechselbar als die Lactose.

Zusätzlich kann es, aufgrund der leicht verstoffwechselbaren Substrate zu einer Versäuerung des Systems kommen. In der acidogenen Phase des Biogasprozesses werden aus den verschiedenen Substraten Säuren produziert. Sinkt aufgrund dieser Säuren der pH-Wert unter pH 6,5 [49] kommt es zu einer Versäuerung des Prozesses und die Mikroorganismen, speziell die methanogenen Bakterien sind gehemmt.

Biogasbildung mit Sauermolke und paralleler pH- und FOS/TAC-Wert-Messung

In Tabelle 4.10 sind die Ergebnisse zur Ermittlung der TS/oTS Werte des Faulschlamms und des Substrates dokumentiert.

**Tabelle 4.10: Einwaagen zur Berechnung des TS und des oTS**

Berechnung TS, oTS												
Substrat	Tara in g; Tiegelleergewicht			Einwaage Substrat in g; Tiegel mit Substrat			Auswaage nach Trockenschrank; Tiegel nach 105 °C			Auswaage nach Muffelofen; Tiegel nach 550 °C		
	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3
Inokulum	75,61	63,83	67,57	159,55	151,36	159,98	77,81	66,12	70,00	76,47	64,77	68,53
Molke	61,39	63,82	65,93	140,51	154,63	167,27	66,01	69,17	71,92	62,06	64,56	66,77

Daraus ergibt sich ein oTS des Faulschlamms mit 1,58 % und der Molke von 5,05 % bezogen auf die Feuchtmasse. Der gemessene Lactosegehalt der verwendeten Molke liegt bei 3,62 g Lactose/100 g Molke.

In Versuchen mit verschiedenen Sauermolkechargen konnte der Inhibierungseffekt nur schwer reproduziert werden. Um diesem Problem auf den Grund zu gehen wurde in einer Versuchsreihe verschiedene Lactosekonzentrationen eingestellt und in der Folge der pH-Wert sowie FOS/TAC-Wert kontinuierlich gemessen. Hierdurch war es möglich das Versäuerungspotential zu dokumentieren und dessen Wirkung auf die Biogasbildungskinetik zu beschreiben. Im positiven Fall könnte die Lactosekonzentration als Parameter für die Inhibierung dienen.

Durch die Lactosebestimmung der Molke und den Vergleich mit vorangegangenen Experimenten, bei denen eine Inhibierung auftrat, konnte eine Zusammensetzung von Inokulum und Molke errechnet werden, die eine Inhibierung ermöglicht.

Es wird erwartet, dass mit unterschiedlichen Lactosekonzentrationen eine unterschiedlich starke Inhibierung auftritt.

Biogasproduktion

In Abbildung 4.12 ist das spezifische, kumulative Biogasvolumen über die Zeit aufgetragen. Mit steigendem Faktor (= steigender Substrat-/Lactosekonzentration) erhöht sich die Inhibierung durch das Stoffwechselprodukt Säuren. Je mehr Substrat vorhanden ist, umso mehr Säuren können von den Acidogenen gebildet werden und hemmen die methanogenen Bakterien.

Faktor 0,4 zeigt keinerlei Hemmung und endet bei einem Biogasvolumen von 679 ± 74 NL/kg oTS. Der nächst höhere Faktor 0,8 zeigt zu Beginn (Tag 1 bis Tag 5) eine leichte Inhibierung und endet mit 647 ± 29 NL/kg oTS. Somit liegen diese beiden Faktoren auf einem ähnlichen Endniveau. Der Faktor

1,2 zeigt hingegen eine stärkere Inhibierung (Tag 1 bis Tag 8) bevor die Biogasproduktion wieder anläuft. Bei Versuchsabbruch erreicht der höchste Faktor einen Biogasendwert von  $562 \pm 35$  NL/kg oTS und liegt damit ca. 17 % unterhalb des Faktors 0,4. Es ist möglich, dass mit einer längeren Versuchszeit der Endwert von Faktor 0,4 erreicht werden kann.

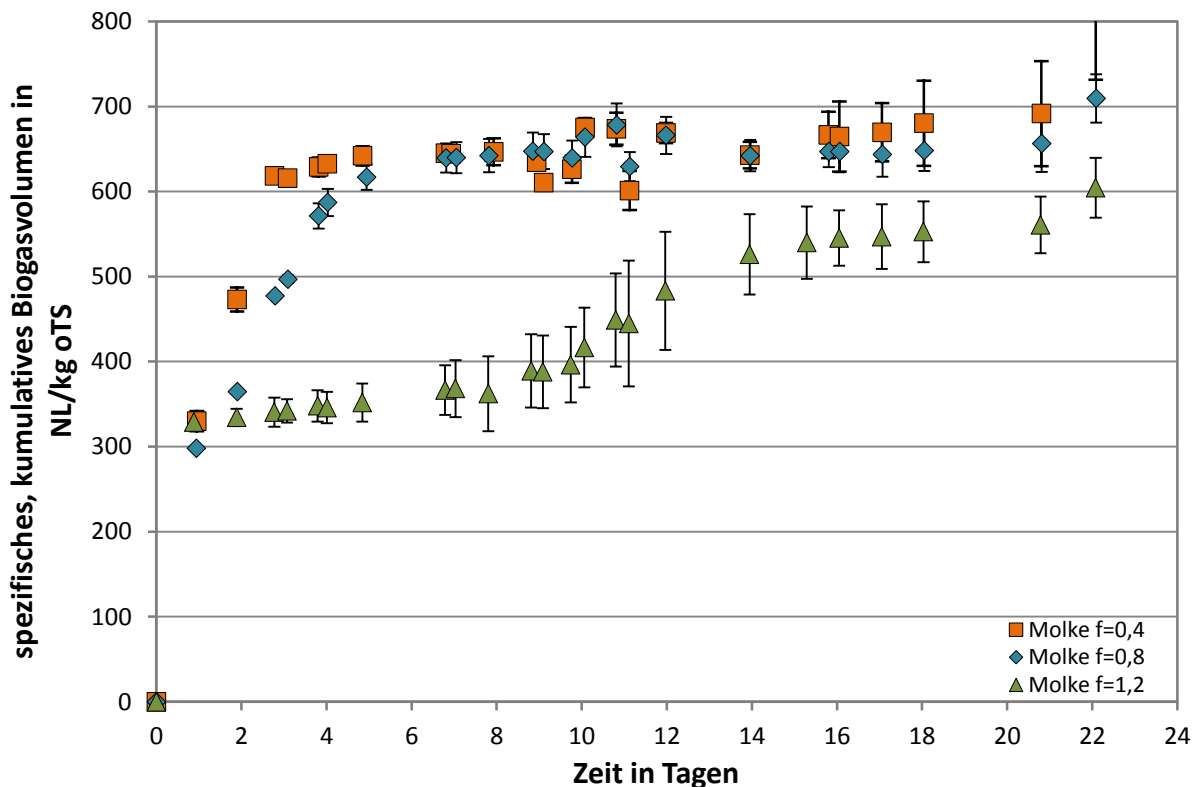


Abbildung 4.12: spezifisches, kumulatives Biogasvolumen mit Sauermolke als Substrat mit verschiedenen Faktoren

#### Vergleich der Biogasergebnisse mit den pH- und FOS/TAC-Messungen

In Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 sind die pH- und FOS/TAC-Werte dieses Experimentes zu sehen. Diese Werte bestätigen die Kinetik der Biogasbildung.

##### Faktor 0,4

Im Bereich der Biogaskinetik ist keine Inhibierung zu erkennen. Der pH-Wert liegt während des gesamten Versuches zwischen pH 6,9 und pH 7,5. Der FOS/TAC-Wert liegt zwischen 0,38 und 0,65. Diese Werte in Kombination deuten auf einen stabilen Biogasprozess hin.

##### Faktor 0,8

Im Bereich der Biogaskinetik ist eine leichte Inhibierung zu erkennen. Der pH-Wert liegt während des gesamten Versuches zwischen pH 6,5 und pH 7,6. Der FOS/TAC-Wert liegt zwischen 0,37 und 1,52. Diese Werte in Kombination bestätigen den inhibierten Verlauf der Biogaskinetik.

##### Faktor 1,2

Im Bereich der Biogaskinetik ist eine starke Inhibierung zu erkennen. Der pH-Wert liegt in den ersten 7 Tagen zwischen pH 6,0 und pH 6,1. In dieser Zeit ist ebenfalls die Inhibierungsstufe in der Biogaskinetik. Der FOS/TAC-Wert ist im selben Zeitraum  $> 2,4$ . Diese Werte in Kombination deuten auf einen sehr instabilen Biogasprozess hin.

Ab Tag 8 beginnt die Biogasproduktion von neuem und es ist ein Anstieg des pH-Wertes, als auch ein Absinken des FOS/TAC-Wertes zu erkennen.

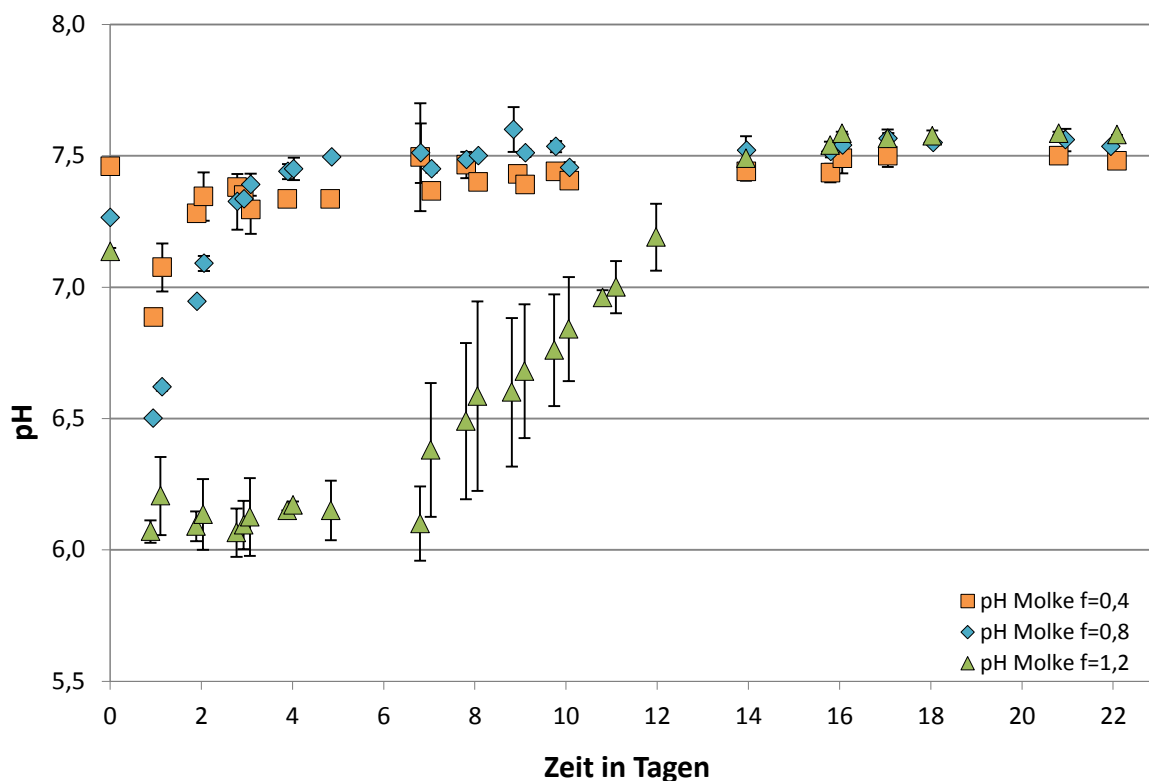


Abbildung 4.13: parallele pH-Wert-Messung für die verschiedenen Molkekonzentrationen

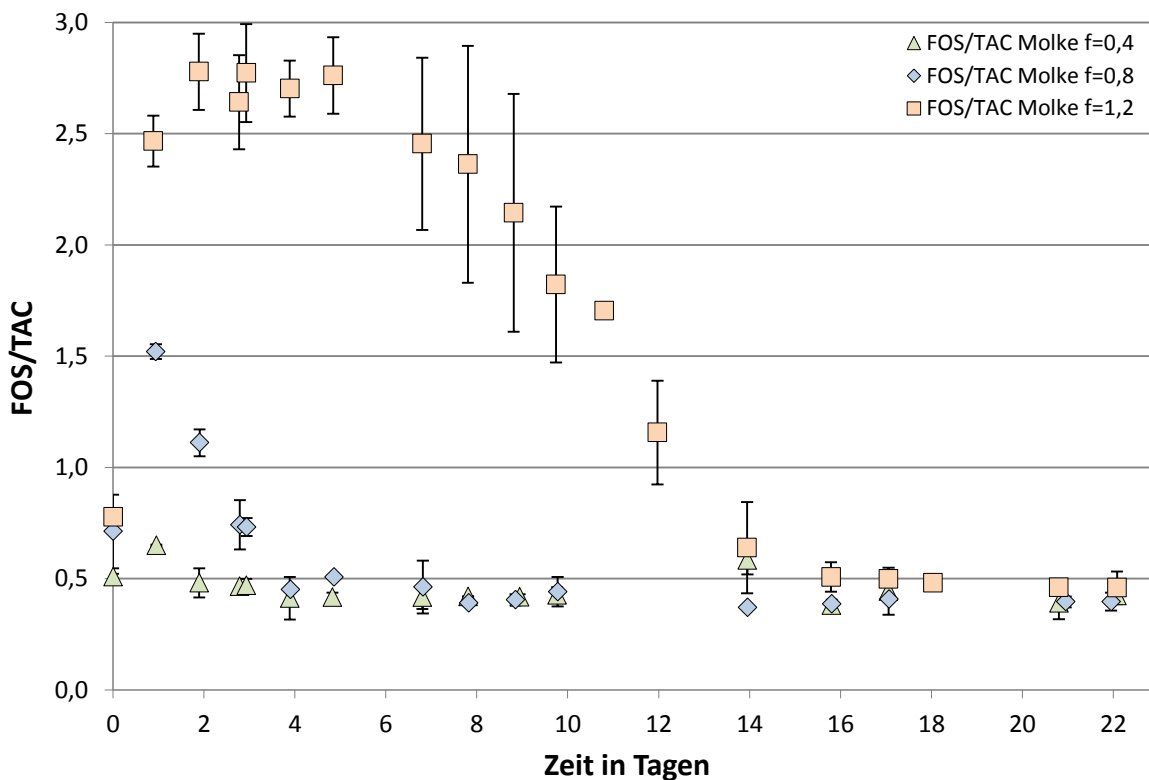


Abbildung 4.14: parallele FOS/TAC-Wert-Messung für die verschiedenen Molkekonzentrationen

Durch die Lactosemessung des Substrates konnte ein Parameter gefunden werden, der Aufschluss über eine mögliche Inhibierung des Biogasprozesses gibt. Durch die drei verschiedenen Faktoren (Konzentrationen der eingesetzten Molke) konnten unterschiedlich starke Inhibierungen ausgelöst und mittels der pH- und FOS/TAC-Wert Messung verifiziert werden.

#### 4.3.2 Fermentationsrückstände der Vitaminherstellung

In diesem Versuch wurden Fermentationsrückstände aus der biotechnologischen Vitaminherstellung als potentiell Biogassubstrat untersucht. Aufgrund einer vermuteten Hemmung, wurde der anorganische Zuschlagstoff Bentonit mit dem genannten Substrat getestet. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 4.4.1 zu finden.

#### 4.3.3 Nicht inhibierende Biogassubstrate

Im Laufe dieses Projektes sollten verschiedene Abfallsstoffe auf das Biogaspotential und eine potentielle Inhibierung getestet werden. Die Substrate wurden in Einsatzkonzentrationen ( $f \leq 0,5$ ) getestet. Laut VDI 4630 sollen Substrate mit einem Faktor  $f \leq 0,5$  untersucht werden, um die Biologie nicht zu überlasten und vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. [50]

In Tabelle 4.11 sind die Werte der organischen Trockensubstanz (bezogen auf die Feuchtmasse) in % der jeweiligen Substrate angegeben, die ebenfalls in diesem Projekt untersucht wurden.

**Tabelle 4.11: Werte der organischen Trockensubstanz der verschiedenen Substrate in %, bezogen auf die eingesetzte Feuchtmasse**

Substrat	oTS in %
Klarlauf der Hefeproduktion	4,30
Waschwasser der Fruchtsaftindustrie	4,86
Hühnertrockenkot	53,71
Abwasserteilstrom einer Papierfabrik	3,90
Perkolat	2,53
Trub (Flotation) der Weinherstellung	15,03
Trester der Weinherstellung	27,26
Sojamolke aus der Tofuherstellung	1,66

Es wurde erwartet, dass die untersuchten Substrate eine Inhibierung, aufgrund der verschiedenen, problematischen Inhaltsstoffe wie z.B. hoher Zuckergehalt oder enthaltene Hemmstoffe wie z.B. Ammonium, aufweisen.

Die in Abbildung 4.15 aufgeführten Substrate führten zu keiner Hemmung und sind aus diesem Grund in den gewählten Einsatzkonzentrationen nicht für den Einsatz von anorganischen Zuschlagstoffen geeignet.

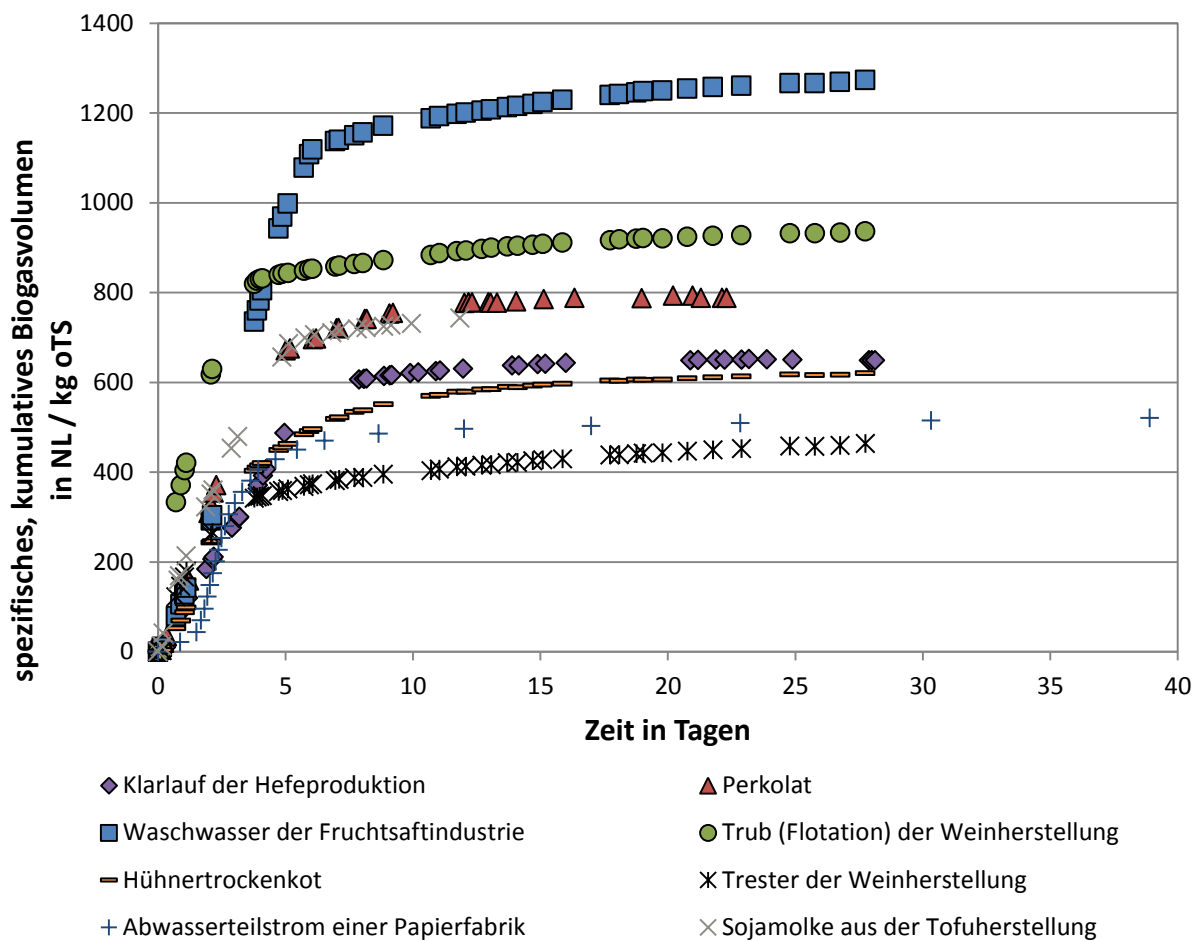


Abbildung 4.15: spezifisches, kumulatives Biogasvolumen verschiedener nicht-hemmender Substrate

In Tabelle 4.12 sind die jeweiligen erreichten Biogas- und Methanendwerte in NL/kg oTS aufgelistet.

Tabelle 4.12: Biogas- und Methanvolumen in NL/kg oTS der untersuchten, nicht-hemmenden Substrate

Substrat	Faktor	Biogasendvolumen in NL/kg oTS	Methanendvolumen in NL/kg oTS
Klarlauf der Hefeproduktion	0,51	648,59	387,06
Waschwasser der Fruchtsaftindustrie	0,40	1273,16	852,84
Hühnertrockenkot	0,43	619,92	371,39
Abwasserteilstrom einer Papierfabrik	0,40	520,51	266,01
Perkolat*	0,41	787,56	584,97
Trub (Flotation) der Weinherstellung	0,41	936,11	414,04
Trester der Weinherstellung	0,41	463,07	244,46
Sojamolke aus der Tofuherstellung**	0,40	742,91	351,76

\*dieser Versuch wurde nach 23 Tagen beendet. \*\*dieser Versuch wurde nach 12 Tagen beendet.

**Schlussfolgerung:**

In einem Batchversuch mit den ausgewählten Substraten ist keine Hemmung zu erkennen. Die Auswirkungen in einem kontinuierlichen Biogasprozess wurden im Rahmen dieses Projekts aus Zeitgründen nicht untersucht.

**4.4 Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im Biogasbatchprozess**

Um eine geeignete Wirkkonzentration der ausgewählten anorganischen Zuschlagstoffe herauszufinden, wurden Biogasgärtetestversuche mit unterschiedlichen Konzentrationen an anorganischen Zuschlagstoffen durchgeführt.

**4.4.1 Wirkung von Bentonit StabiSil P7 im Biogasgärteteststand**

Ziegenmolke als Substrat

Ursprünglich sollte der anorganische Zuschlagstoff Bentonit StabiSil P7 als Bakterienträger genutzt werden (Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 4.6.1 zu finden) und der Effekt auf den Biogasprozess festgestellt werden. Es wird erwartet, dass Bentonit StabiSil P7 als inertes Additiv gesehen werden kann und keine negative Eigenschaften auf die Biogasbildung hat.

In Abbildung 4.16 ist die spezifische, kumulative Biogasproduktion über der Versuchszeit aufgetragen. Hierbei zeigte sich, dass Bentonit StabiSil P7 eine positive Wirkung auf die Kinetik der Biogasproduktion hat und eine Hemmung durch das Substrat verhindert. Nach ca. 5 Tagen ist das Substrat zu 90 % in Biogas überführt. Ohne den anorganischen Zuschlagsstoff werden ca. 12 Tage benötigt. Bentonit StabiSil P7 wurde in diesem Versuch mit 0,1 Gew.-% eingesetzt.

Augenscheinlich hat Bentonit StabiSil P7 die Fähigkeit eine Hemmung aufzuheben und dadurch die Biogasproduktion zu „beschleunigen“. Aus diesem Grund sollte untersucht werden, ob höhere Konzentrationen einen noch höheren Biogasendwert erzielen.

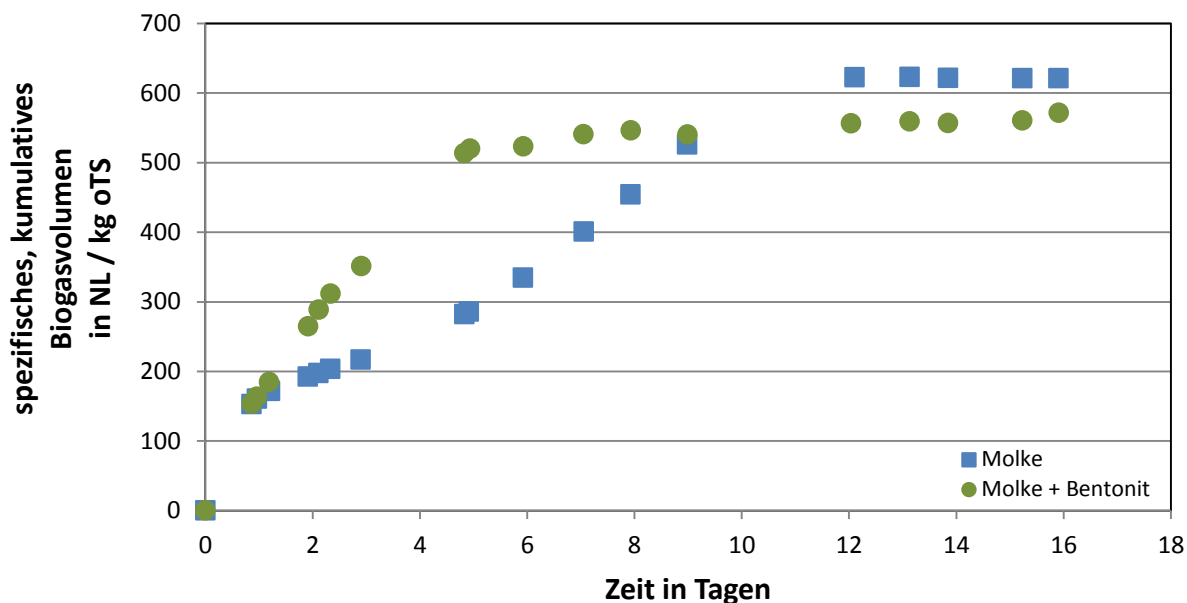


Abbildung 4.16: spezifisches, kumulatives Biogasvolumen mit Sauermolke als Substrat und Bentonit StabiSil P7 (0,1 Gew-%) als Zuschlagstoff

Ziegenmolke als Substrat mit verschiedenen Wirkkonzentrationen des Bentonites StabiSil P7

Es wird erwartet, dass eine steigende Konzentration an Bentonit StabiSil P7 an eine verbesserte Biogaskinetik verbunden ist.

Während dieses Biogasbatchversuches konnte keine Hemmung durch die Sauermolke festgestellt werden. Trotzdem konnte festgestellt werden, dass die höchste verwendete Konzentration (4 Gew.-%) eher einen negativen Effekt ausübt. Diese Konzentration führt zu einer Verringerung des Biogasendwertes um ca. 15 %.

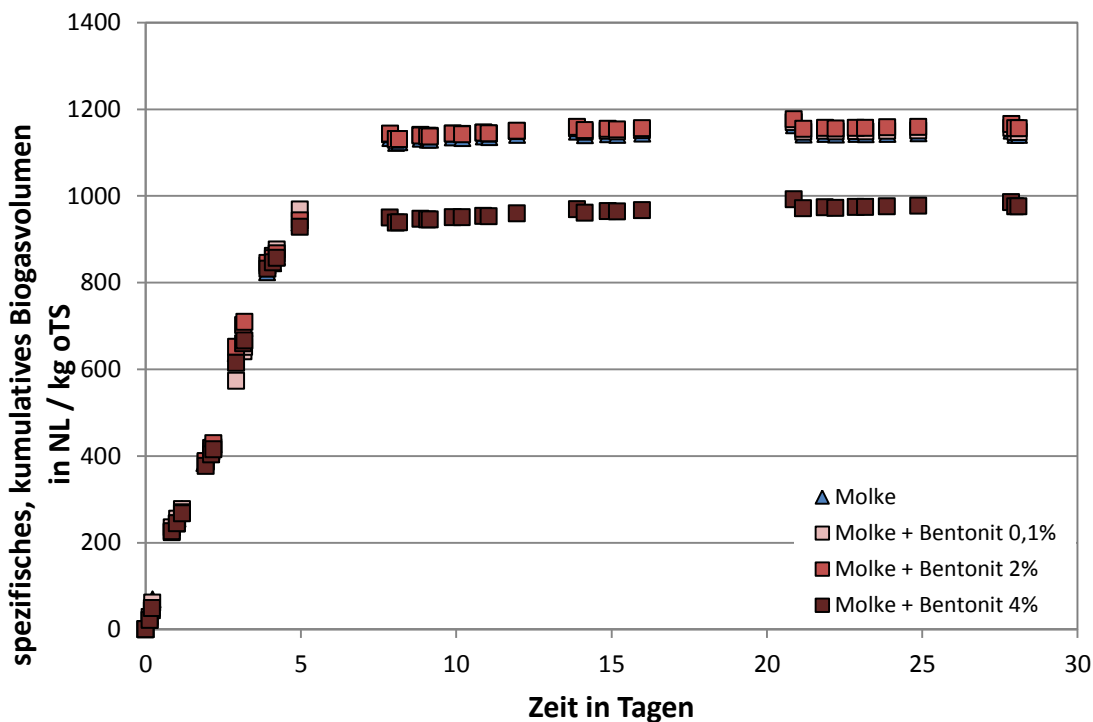


Abbildung 4.17: Spezifisches, kumulatives Biogasvolumen mit Sauermolke als Substrat und Bentonit StabiSil P7 als Zuschlagstoff in verschiedenen Konzentrationen

Nachdem in diesem Versuch keine Inhibierung durch die eingesetzte Sauermolke festgestellt werden konnten, wurde die Säureanalytik (Kapitel 4.1.1) und die Lactosemessung der Molke (Kapitel 4.1.2) in künftige Versuche einbezogen, um vorab einen Eindruck zu bekommen, ob die jeweilige Molke zu einer Inhibierung führt oder nicht.

Auch wenn in diesem Versuch keine Inhibierung durch die eingesetzte Sauermolke erfolgt ist, kann gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Bentonitkonzentration eine Verringerung der absoluten Biogaskonzentration zur Folge hat. Die Verminderung der Biogasproduktion durch die hohe Konzentration des anorganischen Zuschlagstoffes kommt vermutlich durch eine ionogene Wirkungsweise zustande. Gebundene Säuremoleküle verbleiben am Zuschlagstoff und stehen einer Methanisierung nicht mehr zur Verfügung. Dies führt zu einer Verminderung der Biogasmenge bei Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration.

Ziegenmolke und Bentonit StabiSil P7 mit integrierter pH-Messung

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse zur Ermittlung der TS/oTS Werte des Faulschlammes und des Substrates aufgelistet.

**Tabelle 4.13: Einwaagen zur Berechnung des TS und des oTS**

Berechnung TS, oTS	Tara in g; Tiegeleergewicht			Einwaage Substrat in g; Tiegel mit Substrat			Auswaage nach Trockenschrank; Tiegel nach 105 °C			Auswaage nach Muffelofen; Tiegel nach 550 °C		
Substrat	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3
Inokulum	61,39	68,10	65,93	156,33	166,04	156,52	63,48	70,25	67,94	62,20	68,95	66,71
Molke	66,49	62,49	65,92	165,58	159,00	165,62	72,56	68,51	72,08	67,32	63,33	66,77

Daraus ergibt sich ein oTS des Faulschlammes mit 1,34 % und der Molke von 5,33 % bezogen auf die Feuchtmasse. Der gemessene Lactosegehalt der verwendeten Molke liegt bei 3,83 g Lactose/100 g Molke.

In diesem Versuch soll der Effekt von Bentonit StabiSil P7 auf die Biogasproduktion, den pH- und FOS/TAC-Wert untersucht werden.

Es wird erwartet, dass Bentonit StabiSil P7 eine entstehende Inhibierung auffangen kann. Grundlage für diese Annahme ist die Pufferkapazität (Abbildung 4.10) und Erfahrungswerte aus vorausgegangenen Experimenten.

In Abbildung 4.18 ist das spezifische, kumulative Biogaskvolumen über der Versuchszeit aufgetragen.

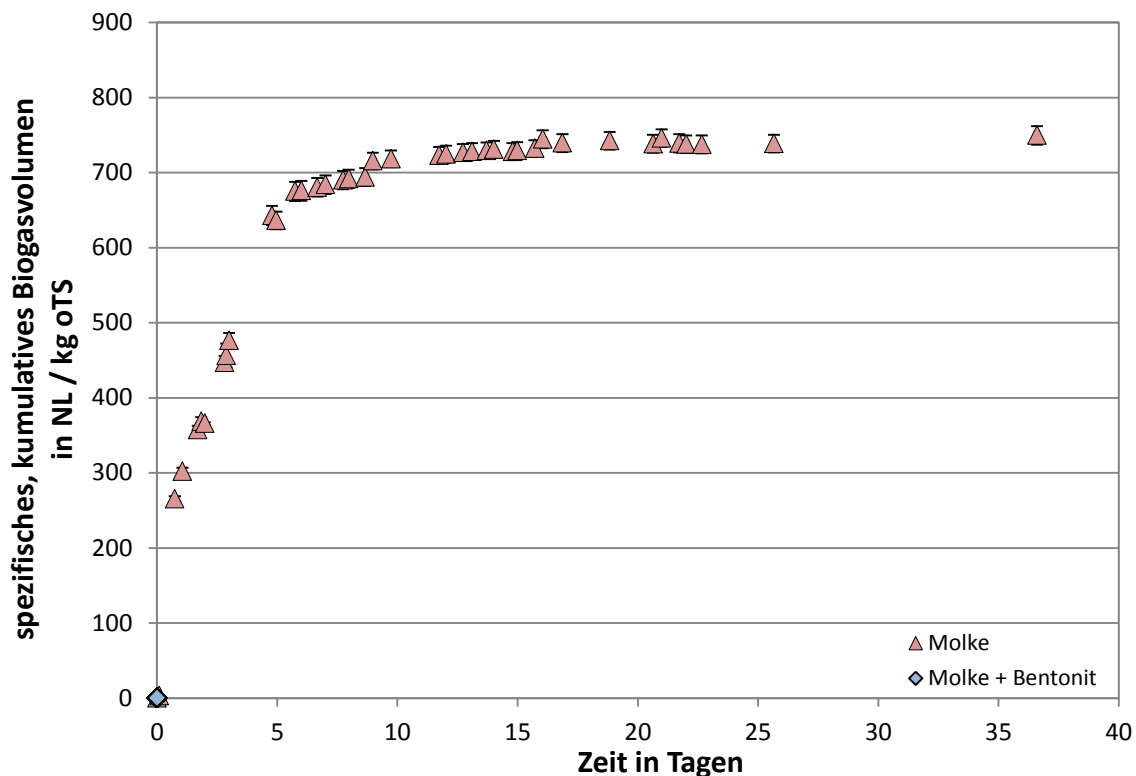


Abbildung 4.18: spezifisches, kumulatives Biogasvolumen mit Sauermolke als Substrat und Bentonit StabiSil P7 (0,5 %) als anorganischer Zuschlagstoff

Zwischen Tag 1 und Tag 5 ist eine Inhibierung der Biogasproduktion zu erkennen (Molke ohne anorganischen Zuschlagstoff). Das Bentonit StabiSil P7 hat die Fähigkeit in diesem Bereich die Inhibierung geringfügig zu reduzieren.

Als Beispiel sind die erreichten Biogasvolumen in NL/kg oTS sowie in % von Tag 2, 8 und als Endwert in Tabelle 4.14 aufgelistet. Während des Versuches wurden ebenfalls der pH-Wert und der FOS/TAC-Wert gemessen. Diese sind ebenfalls in Tabelle 4.14 gezeigt.

Tabelle 4.14: pH- und FOS/TAC-Werte zum Zeitpunkt der Inhibierung bzw. die Biogaswerte zum Zeitpunkt der Inhibierung und zum Versuchsende

Zeitpunkt t in Tagen	Parameter	Molke		Molke + Bentonit StabiSil P7 0,5 %			
2,8	pH	7,15	7,16	7,03	7,10		
2,8	FOS/TAC	0,85	0,88	1,03	0,89		
2,8	FOS in mg CH <sub>3</sub> COOH/L	3025	3173	3514	3146		
2,8	TAC in mg CaCO <sub>3</sub> /L	3552	3593	3425	3553		
2,8	Biogasvolumen	in NL/kg oTS		447,1 ± 8,6		484,5 ± 9,1	
		in %		---		+ 8,4	
36,5	Biogasvolumen	in NL/kg oTS		749,7 ± 12,5		844,7 ± 2,1	
		in %		---		+ 12,7	

Obwohl alle pH-Werte im optimalen Bereich (ca. bei pH 7,1) und die FOS/TAC-Werte in ähnlichen Bereichen liegen, kann das Bentonit in der Inhibierung einen Mehrertrag von 8,4 % erreichen. Der Endwert der Molke wird durch die Zugabe von Bentonit StabiSil P7 sogar deutlich mit 12,7 % mehr Biogas überschritten.

Bentonit hat die Fähigkeit der Inhibierung entgegen zu wirken und die Biogasproduktion zu unterstützen. Warum Bentonit P7 in Verbindung mit dieser Molkecharge zu einer Erhöhung der Methanisierungsrate geführt hat, konnte im Projektverlauf nicht abschließend geklärt werden. Eine Auswirkung auf den pH- oder FOS/TAC-Wert konnte in diesem Versuch nicht festgestellt werden. Allerdings zeigt sich, dass höhere FOS-Werte im Biogasprozess toleriert werden (Tabelle 4.14).

### Auswirkung von Ammoniumchlorid in Verbindung mit Bentonit StabiSil P7 auf den Biogasprozess

In diesem Versuch soll die Wirkung von Ammonium (eingesetzt als Ammoniumchlorid) in zwei Konzentrationen auf den Biogasprozess mit und ohne anorganischen Zuschlagstoff (Bentonit StabiSil P7) untersucht werden.

Die eingesetzten Konzentrationen sind 10 g/L und 25 g/L. Es wird davon ausgegangen, dass die 10 g/L eine geringere Hemmung zeigen als 25 g/L oder im Fall eines Stickstoffdefizits im Biogassubstrat evtl. sogar den Biogasprozess unterstützen. Das eingesetzte Bentonit soll den Biogasprozess verbessern und einer Hemmung entgegenwirken.

In Abbildung 4.19 sind die spezifischen, kumulativen Biogasvolumina über die Zeit aufgetragen. Die Biogasproduktion der verwendeten Molkecharge erreicht einen maximalen Wert von 631 NL Biogas/kg oTS.

Der Biogasverlauf von 10 g/L Ammoniumchlorid mit und ohne Bentonit zeigt ebenfalls keine Hemmung. Beide Kurvenverläufe sind nahezu identisch. Beide Kurven erreichen einen maximalen Wert von ca. 567 NL Biogas/kg oTS. Damit liegt dieses Ergebnis ca. 10 % niedriger als die Biogasproduktion der eingesetzten Molke. Dies bedeutet, dass schon 10 g/L Ammoniumchlorid ausreichen, um eine 10 %ige Verringerung der Biogasproduktion zu bewirken.

Der Biogasverlauf von 25 g/L Ammoniumchlorid mit und ohne Bentonit zeigt eine sehr deutliche Hemmung, die erst nach ca. 20 Tagen überwunden wird. Beide Kurvenverläufe sind nahezu identisch und verlaufen parallel. Die Biogasproduktion mit Bentonit zeigt einen geringfügig günstigeren Kurvenverlauf und führt zu einem höheren maximalen Endwert als ohne Zuschlagstoff. Mit Bentonit (Maximalwert: 469 NL/kg oTS, Tag 54) wird ca. 23 % mehr Biogas gebildet als ohne Bentonit (Maximalwert: 382 NL/kg oTS, Tag 54). Der Maximalwert der Biogasproduktion mit Bentonit liegt ca. 25 % unter der Biogasproduktion der reinen Molke. Bei dem Reaktor ohne Bentonit sind es sogar ca. 40 % weniger Biogas. Dies bedeutet, dass 25 g/L Ammoniumchlorid eine extrem verlangsamte Biogasproduktion, sowie eine bis zu 40 %ige Verringerung der Biogasproduktion bewirkt.

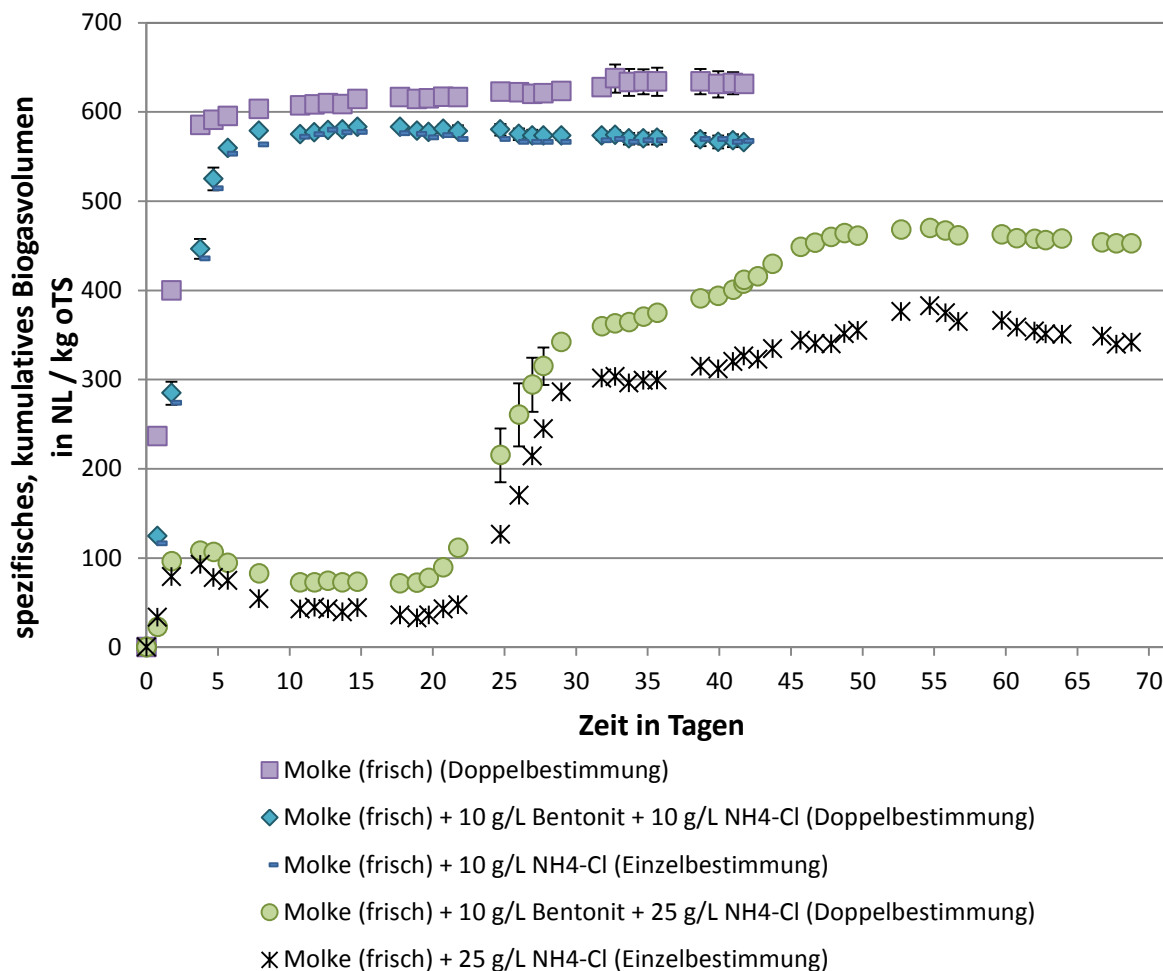


Abbildung 4.19: Spezifisches, kumulatives Biogasvolumen von Sauermolke mit und ohne Ammoniumchlorid als Hemmstoff

Fazit: Das Vorkommen von Ammoniumchlorid bewirkt eine Verringerung der Biogas- bzw. Methanbildung. Wenn die Konzentration des Ammoniumchlorids zu hoch ist, kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung der Biogasproduktion, die auch das Bentonit StabiSil P7 in der untersuchten Konzentration nicht verhindern kann.

#### Fermentationsrückstände Vitaminherstellung

In Tabelle 4.15 sind die ermittelten Trockensubstanz- bzw. organischen Trockensubstanzwerte des Inokulums sowie der Fermentationsrückstände eingedickt/nicht eingedickt dargestellt.

Tabelle 4.15: (Organische) Trockensubstanz und Wassergehalte der untersuchten Fermentationsrückstände und des Inokulums

Probenbezeichnung	Trockensubstanz in %	Wassergehalt in %	Organische Trockensubstanz (oTS <sub>FM</sub> ) in %	Organische Trockensubstanz (oTS <sub>TM</sub> ) in %
Inokulum	2,5	97,5	1,6	64
Fermentationsrückstand (nicht eingedickt)	5,7	94,3	4,7	83
Fermentationsrückstand (eingedickt)	32,7	67,3	26,8	82

Aus den Daten der Trockensubstanzwerte wurde gemäß VDI 4630 die Zusammensetzung des Batchversuches aus Animpfslamm der kommunalen Kläranlage Griesheim und dem zu untersuchenden Fermentationsrückstand festgelegt.

Das Verhältnis von  $oTS_{\text{Substrat}} / oTS_{\text{Animpfslamm}}$  wurde bei allen Versuchen mit 0,4 eingestellt. Entsprechend der Ergebnisse in Tabelle 4.15 ist durch den Eindickungsprozess der Trockensubstanzgehalt sowie der organische Trockensubstanzgehalt um das 5,7 fache erhöht. Der Eindickungsprozess hat demnach keine organischen Inhaltsstoffe im erhöhten Maße in die Gasphase überführt und somit aus dem System entfernt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Biogasbatchversuche sind in der Abbildung 4.20 dargestellt.

Biogasbildung der nicht eingedickten Fermentationsreste (runde Symbole)

Am nicht eingedickten Fermentationsrest ohne Zusatz des Bentonit StabiSil P7 ist deutlich die in zwei Phasen stattfindende Biogasbildung zu beobachten (runde, schwarze Symbole). Nach anfänglicher starker Gasproduktion bis zum 3. Tag wird ein Plateauwert von ca. 260 NL/kg oTS erreicht. Das leichte Absinken der Biogasproduktion bis zum 20. Versuchstag ist auf die stärkere Biogasproduktion des Animpfslamms zurückzuführen, dessen Wert als Blindwert täglich vom Messwert abgezogen wird.

Ab dem 20. Versuchstag ist ein erneuter Anstieg der Biogasproduktion zu verzeichnen. Nach ca. 40 Versuchstagen ist ein zweiter Plateauwert von ca. 550 NL/kg oTS erreicht.

Das gleiche Substrat unter Zusatz des Bentonit StabiSil P7 zeigt qualitativ ein vergleichbares Verhalten (runde, orangene Symbole). Auch hier ist eine zweistufige Biogasbildung mit Plateaubildung zu erkennen. Im Unterschied zum Versuch ohne Bentonit StabiSil P7 liegen die Plateaus der gebildeten Biogasmenge ca. 10 % höher und der Beginn des zweiten Anstiegs beginnt bereits nach 10 Versuchstagen.

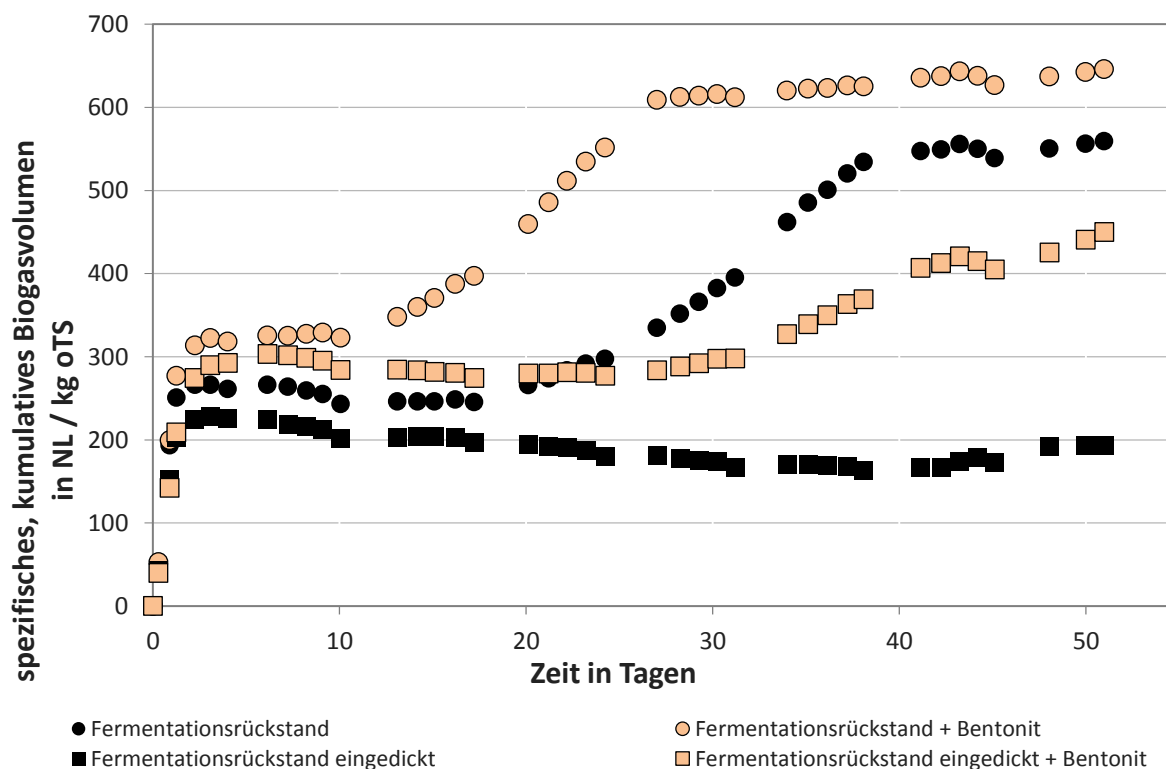


Abbildung 4.20: Spezifisches, kumulatives Biogasvolumen der Fermentationsrückstände (eingedickt und nicht eingedickt) mit und ohne Zusatz von Bentonit StabiSil P7 0,5 %

#### Biogasbildung der eingedickten Fermentationsreste (viereckige Symbole)

Derselbe Versuchsansatz unter Verwendung von eingedickten Fermentationsrückständen (viereckige Symbole) weist folgendes Verhalten auf:

Ohne Zusatz von Bentonit StabiSil P7 ist keine zweite Plateaubildung im Untersuchungszeitraum zu erkennen.

Das eingesetzte Bentonit StabiSil P7 bewirkt sowohl für den nicht eingedickten als auch für den eingedickten Fermentationsrückstand eine signifikante Erhöhung der Biogasproduktion.

Durch den Zusatz des Bentonit StabiSil P7 wird eine zweite Plateaubildung nach ca. 38 Tagen erzielt.

Die Biogasmenge ist mit und ohne Bentonit StabiSil P7 im Fall der eingedickten Fermentationsreste im beobachteten Versuchszeitraum von 50 Tagen deutlich geringer als bei den nicht eingedickten Fermentationsrückständen. Dies gilt im besonderen Maße für das Substrat „Fermentationsrest eingedickt“, da im untersuchten Versuchszeitraum nur das erste Plateau erreicht wird.

#### **4.4.2 Wirkung von Braunkohlekoksstaub C-85 im Biogasgärteststand**

##### Ziegenmolke als Substrat mit verschiedenen Wirkkonzentrationen des Braunkohlekoksstaub C-85

Parallel zu Bentonit StabiSil P7 wurde der Braunkohlekoksstaub C-85 untersucht. Als Einsatzkonzentrationen wurden dieselben gewählt wie bei Bentonit StabiSil P7.

Es wird erwartet, dass eine steigende Konzentration an Braunkohlekoksstaub C-85 einen positiveren Effekt bewirkt.

Während dieses Biogasbatchversuches konnte keine Hemmung durch die verwendete Sauermolkecharge festgestellt werden. Trotzdem konnte festgestellt werden, dass die höchste verwendete Konzentration (4 Gew.-%) eher einen negativen Effekt hat. Diese Konzentration führt zu einer Verringerung des Biogasendwertes um ca. 20 %. Auch die Konzentration von 2 Gew.-% zeigte ein ähnliches aber nicht so gravierendes Verhalten (Reduktion um ca. 8 %).

Erwähnenswert ist auch der Verlauf der Biogasproduktion. Im Gegensatz zu Bentonit StabiSil P7 folgt die Kinetik nicht der der Kontrolle (nur Sauermolke), sondern zeigt die Form einer Inhibierung an. Lediglich die geringste Konzentration (0,1 Gew.-%) konnte zu einer Verbesserung des Biogasendwertes führen (+ ca. 3 %).

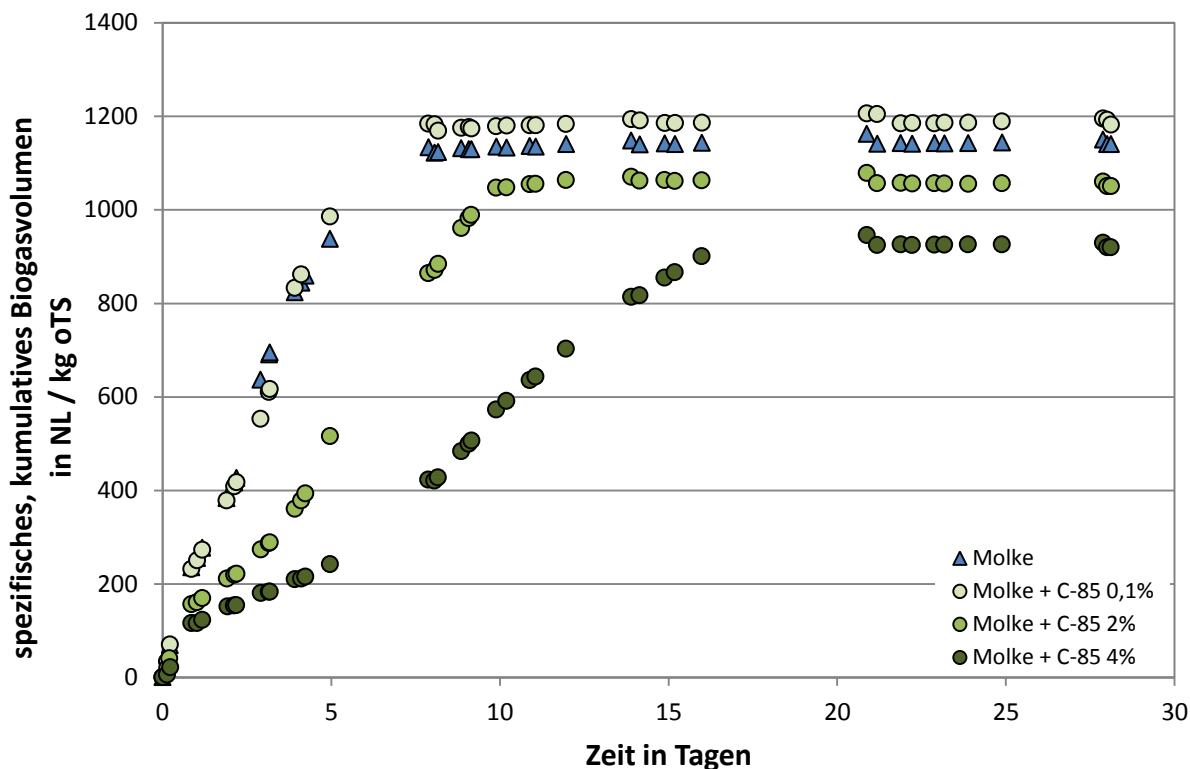


Abbildung 4.21: Spezifisches, kumulatives Biogasvolumen mit Sauermolke als Substrat und Braunkohlekoksstaub C-85 als anorganischer Zuschlagstoff in verschiedenen Konzentrationen

Die Verringerung der Biogasproduktion durch die hohe Konzentration des anorganischen Zuschlagstoffes kommt vermutlich durch eine ionogene/adsorptive Wirkungsweise zustande. Das bedeutet, dass die Inhibitoren (z.B. gebildete Säuren) an dem anorganischen Zuschlagstoff gebunden bleiben und nicht über das Gleichgewicht wieder an die Biogasbrühe abgegeben werden. Aufgrund dieser fehlenden Säuren kann das ursprüngliche Biogaspotential nicht erreicht werden. Auffällig sind auch die pseudo „Hemmstufen“, die vermutlich aus genau diesem Grund entstehen: wichtige (Mikro)nährstoffe werden an den anorganischen Zuschlagstoff gebunden und nicht wieder abgegeben.

#### 4.4.3 Wirkung von Biokohle im Biogascärteststand

In Tabelle 4.16 sind die Ergebnisse zur Ermittlung der TS/oTS Werte des Faulschlammes und des Substrates dokumentiert.

Tabelle 4.16: Einwaagen zur Berechnung des TS und des oTS

Berechnung TS, oTS												
Substrat	Tara in g; Tiegeleergewicht			Einwaage Substrat in g; Tiegel mit Substrat			Auswaage nach Trockenschrank; Tiegel nach 105 °C			Auswaage nach Muffelofen; Tiegel nach 550 °C		
	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3	Tiegel 1	Tiegel 2	Tiegel 3
Inokulum	61,39	68,10	65,93	156,33	166,04	156,52	63,48	70,25	67,94	62,20	68,95	66,71
Molke	66,49	62,49	65,92	165,58	159,00	165,62	72,56	68,51	72,08	67,32	63,33	66,77

Daraus ergibt sich ein oTS des Faulschlammes mit 1,34 % und der Molke von 5,33 % bezogen auf die Feuchtmasse. Der gemessene Lactosegehalt der verwendeten Molke liegt bei 3,83 g Lactose/100 g Molke.

Durch die Lactosebestimmung der Molke und den Vergleich mit vorangegangenen Experimenten, bei denen eine Inhibierung auftrat, wurde erwartet, dass die errechnete Zusammensetzung von Inokulum und Molke eine Inhibierung ermöglicht. Ebenfalls wird erwartet, dass die Biokohle eine

entstehende Inhibierung auffangen kann. Grundlage für diese Annahme ist die Pufferkapazität (Abbildung 4.10) der Biokohle und Erfahrungswerten aus vorausgegangenen Experimenten.

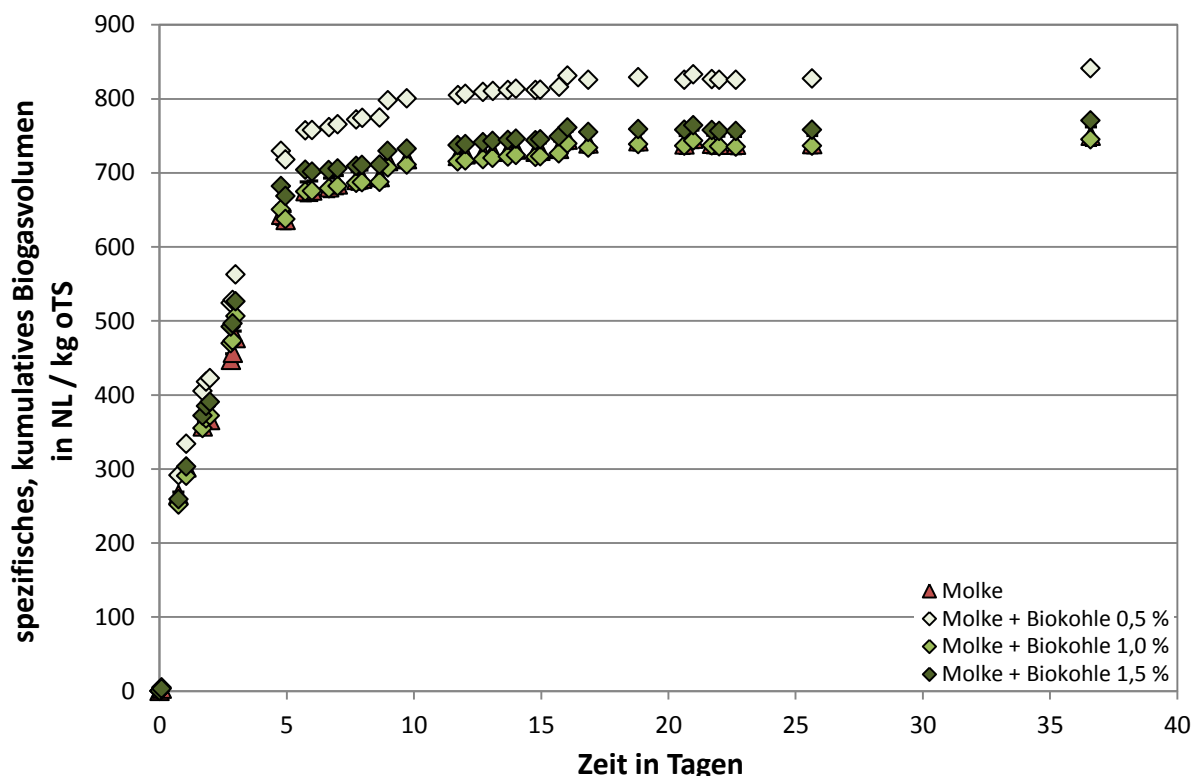


Abbildung 4.22: spezifisches, kumulatives Biogasvolumen mit Sauermolke als Substrat und Biokohle als anorganischer Zuschlagstoff in verschiedenen Konzentrationen

In Abbildung 4.22 ist das spezifische, kumulative Biogasvolumen über die Zeit aufgetragen. Die Molke ohne Zuschlagstoff hat einen Endwert von  $749,7 \pm 12,5$  NL/kg oTS. Die geringste Konzentration der Biokohle hat den höchsten Biogasendwert mit 841,1 NL/kg oTS nach ca. 36 Tagen. Die Konzentrationen 1,0 % und 1,5 % liegen nahe beieinander und erreichen in etwa den selben Biogasendwert wie die Molke ohne anorganischen Zuschlagstoff (745,0 NL/kg oTS und 770,6 NL/kg oTS).

Zwischen Tag 1 und Tag 5 ist eine Inhibierung der Biogasproduktion zu erkennen (Molke ohne anorganischen Zuschlagstoff). Die Biokohle hat die Fähigkeit in diesem Bereich die Inhibierung aufzuheben.

Als Beispiel sind die erreichten Biogasvolumen in NL/kg oTS sowie in % von Tag 2,9 und als Endwert in Tabelle 4.17 aufgelistet. Während des Versuches wurden ebenfalls der pH-Wert und der FOS/TAC-Wert gemessen. Diese sind ebenfalls in Tabelle 4.17 gezeigt.

Tabelle 4.17: pH- und FOS/TAC-Werte zum Zeitpunkt der Inhibierung bzw. die Biogaswerte zum Zeitpunkt der Inhibierung und zum Versuchsende

Zeitpunkt t in Tagen	Parameter	Molke	Molke + Biokohle 0,5 %	Molke + Biokohle 1,0 %	Molke + Biokohle 1,5 %	
2,9	pH	7,15	7,16	7,23	7,26	7,35
2,9	FOS/TAC	0,85	0,88	0,73	0,71	0,69
2,9	FOS in mg CH <sub>3</sub> COOH/L	3025	3173	2969	3087	3221
2,9	TAC in mg CaCO <sub>3</sub> /L	3552	3593	4068	4355	4642
2,8	Biogas- volumen	in NL/kg oTS	447,1 ± 8,6	524,3	469,5	492,4
		in %	---	+ 17,3	+ 5,0	+ 10,1
36,5	Biogas- volumen	in NL/kg oTS	749,7 ± 12,5	841,15	745,07	770,57
		in %	---	+ 12,2	-0,6	+ 2,8

Obwohl alle pH-Werte im optimalen Bereich zwischen pH 7,1 und pH 8,0, sind deutliche Unterschiede im FOS/TAC-Wert zu erkennen. Die Reaktoren mit Biokohle liegen bei ca. 0,7, wobei die Molke fast bei 0,9 liegt. Werden nur die FOS-Werte betrachtet, liegen die Werte alle im ähnlichen Bereich. Allerdings unterscheiden sich die TAC-Werte deutlich, was mit der steigenden Konzentration an addiertem anorganischen Zuschlagstoff liegt. Trotzdem hat die geringste eingesetzte Konzentration die besten Werte im Inhibierungszeitraum bewirkt. Ein Grund könnte sein, dass die Biokohle auch, für die Biogasproduktion notwendige, Stoffe adsorbiert und diese den Biogasbakterien nicht mehr zur Verfügung stehen.

Die Lactosemessung des Substrates ist ein guter Parameter um eine Inhibierung (gewollt) auszulösen. Die Biokohle hat die Fähigkeit mit geringen Konzentrationen (0,5 %) eine entstehende Inhibierung aufzuheben.

#### 4.4.4 Wirkung von Zeolith ZeoSorb ZC50 im Biogasgärteststand

In Tabelle 4.18 sind die Ergebnisse zur Ermittlung der TS/oTS Werte des Faulschlammes und des Substrates dokumentiert.

Tabelle 4.18: Einwaagen zur Berechnung des TS und des oTS

Substrat	Tiegelleergewicht		Einwaage Substrat		Auswaage nach Trockenschrank in g		Auswaage nach Muffelofen in g	
	in g		in g		g		T1 T2	
	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
Faulschlamm	85,88	105,51	209,95	227,20	89,55	109,14	87,65	107,24
Molke	65,92	75,61	148,27	158,62	70,23	79,97	66,6	76,31

In diesem Experiment sollte herausgefunden werden, welche Auswirkungen der anorganische Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC 50 auf den Biogasprozess mit Sauermolke bei den Faktoren  $f=0,5$  und  $f=0,75$  hat. Zusätzlich soll während dieses Versuches der pH-Wert in der Hemmung gemessen werden.

Es wurde erwartet, dass der anorganische Zuschlagstoff zu einer Verbesserung der Biogasbildungskinetik führt und einer Inhibierung entgegenwirkt. Der pH-Wert ist vermutlich in der akuten Hemmphase niedriger. Dadurch ist der Biogasproduktionsprozess gestört.

Bei Faktor  $f=0,5$  wurde keine nennenswerte Inhibierung festgestellt. Bei Faktor  $f=0,75$  war eine starke Inhibierung zu erkennen (Zeitversatz um ca. 4 bis 5 Tage bis der Endwert erreicht wurde im Vergleich zu  $f=0,5$ ). Es hat sich bestätigt, dass in der Hemmphase der pH-Wert niedriger ist, als in der Produktionsphase (Tag 2,8  $f=0,5$ : pH 7,57 und  $f=0,75$ : pH 6,94; bei Versuchsende liegen beide pH-Werte bei ca. pH 7,8). Durch die Erhöhung des Faktors auf  $f=0,75$  benötigt die Biogas- sowie die Methanbildung fast 1,5-mal länger als bei Faktor  $f=0,5$ .

Das Zeolith verhilft bei  $f=0,5$  zu einer erhöhten Biogasproduktion von 3,02 % zum Endwert. Im Vergleich dazu, liegt beim Endwert von  $f=0,75$  einer Verringerung von 3,96 % vor. Bei beiden Faktoren ist in der Produktionsphase eine Erhöhung zu verzeichnen. Bei  $f=0,75$  ist eine Erhöhung in der Produktionsphase (Tag 8) um 6,56 % zu erkennen. Die Kurve  $f=0,5$  hat an Tag 8 schon fast den Endwert erreicht, deswegen wird der Tag 3 als Vergleich herangezogen. Hier liegt die Erhöhung bei 4,58 %.

Das Zeolith führt bei  $f=0,5$  zu einer erniedrigten Methanproduktion von 1,03 % zum Endwert. Im Vergleich dazu, liegt der Endwert bei  $f=0,75$  sogar 6,22 % unter dem Endwert des Substrates. Allerdings ist bei  $f=0,75$  eine Erhöhung in der Produktionsphase (Tag 8) um 17,55 % zu erkennen. Die Kurve  $f=0,5$  hat an Tag 8 schon fast den Endwert erreicht, deswegen wird der Tag 3 als Vergleich herangezogen. Hier liegt allerdings eine Verringerung um 5,92 % vor.

Die genauen Werte sind in Tabelle 4.19 nachzulesen.

Tabelle 4.19: Übersicht der (Zwischen-)ergebnisse der verschiedenen Zuschlagstoffe bei Faktor f=0,75 an Tag 8 und Tag 23 (Versuchsende) des Versuches

Anorganischer Zuschlagstoff	Spezifisches, kumulatives Biogasvolumen in NL/kg oTS		Spezifisches, kumulatives Methanvolumen in NL/kg oTS		Prozentualer Anteil			
					Biogas		Methan	
	Tag 8	Tag 23 Versuchsende	Tag 8	Tag 23 Versuchsende	Tag 8	Tag 23 Versuchsende	Tag 8	Tag 23 Versuchsende
Kontrolle ohne Zuschlagstoff	475,27	808,48	124,95	394,62	---	---	---	---
Zeolith ZeoSorb ZC 50 0,5 Gew.-%	506,53	776,65	146,90	370,18	6,6	- 3,9	17,6	- 6,2

In Abbildung 4.23 ist die Methanproduktion mit dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC50 zu sehen. Der anorganische Zuschlagstoff wurde mit einer Konzentration von 0,5 % eingesetzt, konnte die Inhibierung aber nicht aufheben. Aus diesem Grund wurde Zeolith ZeoSorb ZC50 aus den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

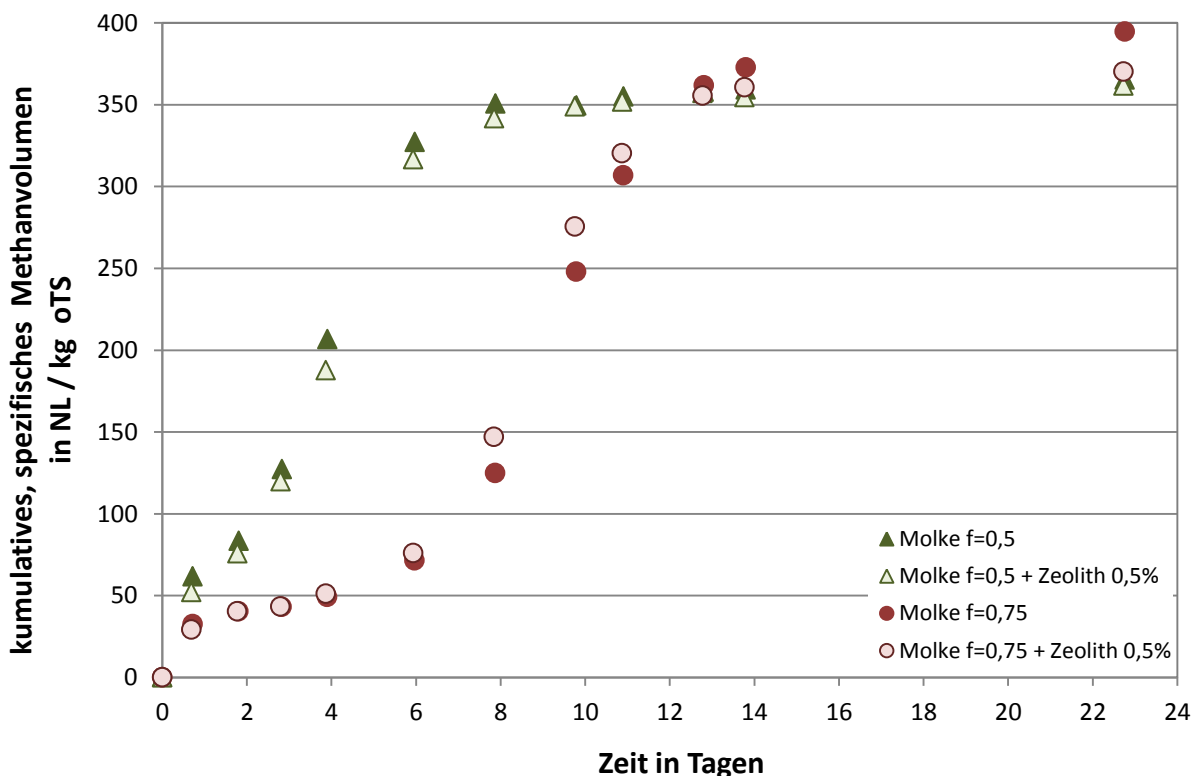


Abbildung 4.23: Ergebnis der kumulativen Methanproduktionskurve mit und ohne Zeolith ZeoSorb ZC50 (0,5 %)

## 4.5 Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im kontinuierlichen Biogasprozess

Um den Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe aus den Batchversuchen auf einen realen kontinuierlichen Prozess zu übertragen wurden Experimente in kontinuierlichen betriebenen Laborreaktoren durchgeführt. Untersucht wurde die anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7 und Braunkohlenkoksstaub C-85.

### 4.5.1 Wirkung von Bentonit StabiSil P7 im kontinuierlichen Biogasprozess

Der kontinuierliche Reaktor wurde über einen Zeitraum von 127 Tagen betrieben. Von Montag bis Samstag wurden verschiedene Parameter, wie z.B. Temperatur und pH-Wert, gemessen und protokolliert. Aus den Messergebnissen wurden abgeleitete Größen (Tabelle 4.20) wie zum Beispiel der Methanvolumenstrom errechnet.

Tabelle 4.20 Berechnung abgeleiteter Größen

Größe	Einheit	Formel	Verwendete Messwerte
<b>Methanvolumenstrom</b>	l/h	$\dot{V} = \frac{\pi \cdot r_i^2 \cdot h}{1000 \cdot \Delta t} \cdot a$	r: Innenradius Gasvolumenmessgerät in cm h: Höhe Gassäule in cm $\Delta t$ : Zeitintervall in h a: Methananteil
<b>Hydraulische Belastung</b>	$l_{\text{Molke}} / (h \cdot l_{\text{Reaktorvolumen}}) \cdot 10^{-3}$	$Q = \frac{m_{Mo} \cdot 1000}{\rho_{Mo} \cdot \Delta t \cdot V_R}$	$m_{Mo}$ : Masse Molke in g $\rho_{Mo}$ : Dichte Molke in g/L $\Delta t$ : Zeitintervall in h $V_R$ : Reaktorvolumen in L
<b>Methanproduktionsrate</b>	$l_{\text{Methan}} / (h \cdot l_{\text{Molke}})$	$R = \frac{\dot{V} \cdot \rho_{Mo}}{m_{Mo}}$	$\dot{V}$ : Methanvolumenstrom in l/h $m_{Mo}$ : Masse Molke in g $\rho_{Mo}$ : Dichte Molke in g/L

In Abbildung 4.24 sind die Verläufe von Methanvolumenstrom und Schlammvolumen über die gesamte Projektlaufzeit dargestellt. Diese beiden Größen wurden für die Übersichtsdarstellung ausgewählt, da sie von besonderer Relevanz sind: Methan wird im BHKW verbrannt. Der Methanvolumenstrom bestimmt also, welche Menge an Strom und Wärme erzeugt werden kann. Für den Betreiber einer Biogasanlage ist er somit eine entscheidende Größe. Außerdem zeigte sich im Laufe des Projektes, dass das Schlammvolumen zumindest im Falle des Laborreaktors die wichtigste Stellschraube für eine Optimierung des Methanvolumenstroms darstellt. Hierauf wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

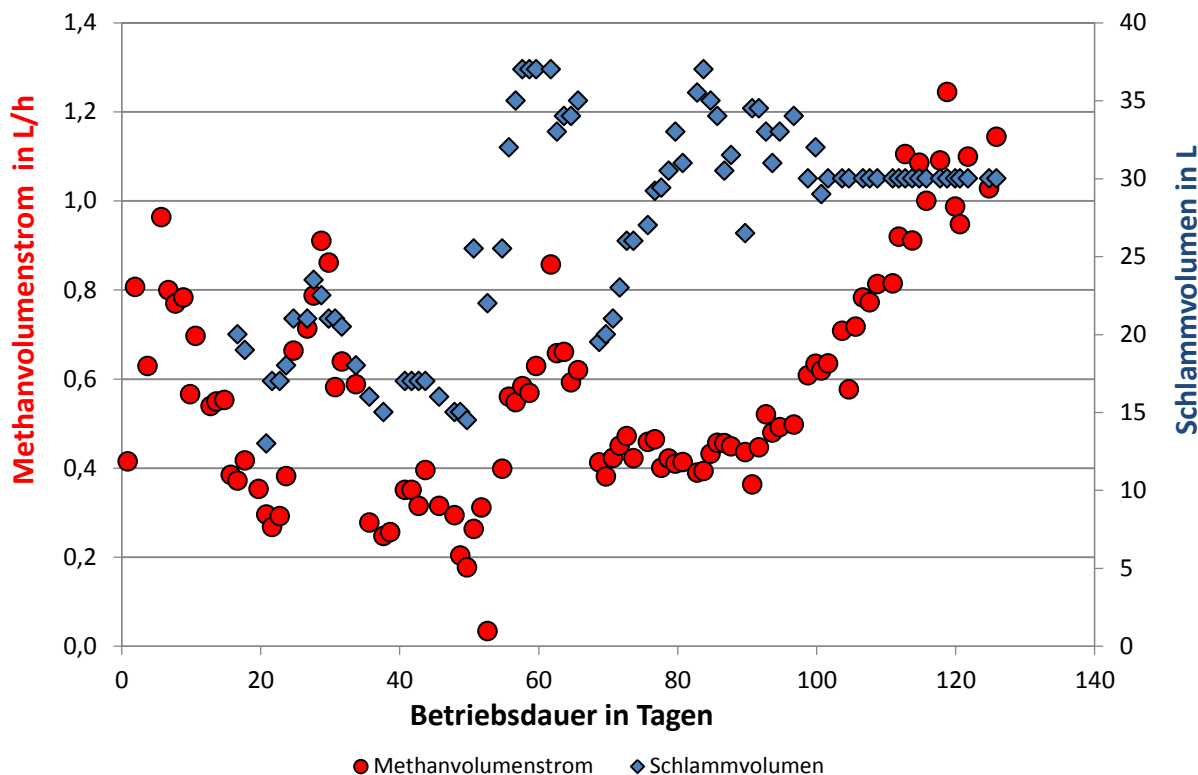


Abbildung 4.24: Gesamtübersicht über die Verläufe des Methanvolumenstroms und des Schlammvolumens über die gesamte Projektlaufzeit

In der Gesamtübersicht in Abbildung 4.24 erkennt man deutliche Schwankungen bei Methanvolumenstrom und Schlammvolumen. Diese sind zum Teil durch Störungen und Umbaumaßnahmen am Reaktor bedingt (v.a. im ersten Abschnitt bis Betriebstag 44), zum Teil resultieren sie direkt aus Optimierungsmaßnahmen. In den folgenden Kapiteln wird im Detail auf die Ergebnisse eingegangen.

#### **Identifikation des Faktors, der den aktuellen Methanvolumenstrom maßgeblich bestimmt**

Ein wesentliches Ziel war es, den Einflussparameter zu identifizieren, der den Methanvolumenstrom maßgeblich bestimmt (limitierender Faktor). Er wirkt wie ein Flaschenhals und hemmt das gesamte System. Wird eine Optimierung angestrebt, so muss zunächst diese Limitierung aufgehoben werden. Erst danach sind Anpassungen an anderer Stelle sinnvoll.

Als mögliche limitierende Faktoren wurden zu Projektbeginn das Schlammvolumen, die hydraulische Belastung sowie eine erschöpfte Pufferkapazität des Bentonits im Reaktor in Betracht gezogen. Zu Projektbeginn schwankte das Schlammvolumen aufgrund von Umbaumaßnahmen, Einstellungsänderungen und Störungen am Reaktor (verstopfte Pumpe, Übersäuerung durch Molkeüberdosierung usw.) zum Teil erheblich, ebenso der Methanvolumenstrom. Aufgrund dieser Beobachtung wurde vermutet, dass das Schlammvolumen einen erheblichen Einfluss auf den Stofftransport ausübt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde die Bestimmung des Schlammvolumens ab Betriebstag 17 in die tägliche Messroutine mit aufgenommen.

Das Schlammvolumen schwankt zum Teil erheblich in einem Bereich zwischen 13 L an Betriebstag 21 und 23,5 L an Betriebstag 28. Die drei niedrigsten Werte wurden an den Betriebstagen 21, 36 und 38 mit 13 L, 16 L und 15 L erreicht. Betrachtet man den Methanvolumenstrom, so erreichte dieser seine drei niedrigsten Werte an den Betriebstagen 22, 38 und 39 mit 0,27 L/h, 0,25 L/h und 0,26 L/h. Der

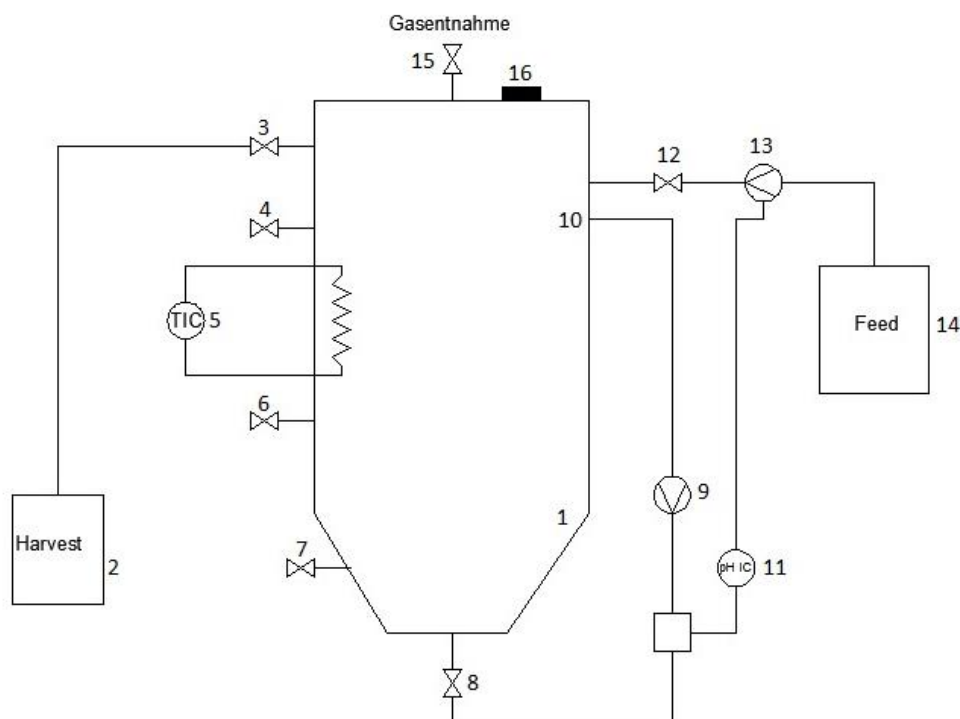
Methanvolumenstrom erreichte seine Tiefststände also stets minimal zeitversetzt zum Schlammvolumen. Für die Maximalwerte und den generellen Verlauf von Schlammvolumen und Methanvolumenstrom kann eine ähnliche Übereinstimmung beobachtet werden.

Mit steigendem Schlammvolumen verbessern sich die Durchmischung und damit der Stofftransport im Reaktor. Den Mikroorganismen steht dadurch mehr Molke in direkter Umgebung zur Verfügung, die zu Biogas verstoffwechselt werden kann.

### **Optimierung des Stofftransports im Reaktor durch Verbesserung der Durchmischung**

Nachdem das Schlammvolumen als ein limitierender Faktor identifiziert wurde, konnte der über die Umwälzleitung umgepumpte Volumenstrom so eingestellt werden, dass eine vollständige Durchmischung bis kurz unterhalb des Eingangs zur Umwälzleitung (siehe Abbildung 4.25, Nr. 10) bestand. Ab Betriebstag 56 konnte durchgängig ein Schlammvolumen von mindestens 32 Litern erreicht werden.

Eine Erhöhung des Schlammvolumens geht tatsächlich mit einer Steigerung des Methanvolumenstroms einher. Während an den Betriebstagen 41 bis 44 bei einem Schlammvolumen von konstant 17 L der Methanvolumenstrom bei durchschnittlich 0,35 L/h lag, konnte durch die Erhöhung des Schlammvolumens auf durchschnittlich 35 L (Betriebstage 56 bis 63) eine Steigerung des Methanvolumenstroms auf 0,63 L/h erreicht werden. Dies entspricht einem prozentualen Anstieg um 80 % (siehe Abbildung 4.26). Durch dieses Ergebnis wurde noch einmal bestätigt, dass der limitierende Faktor korrekt identifiziert worden war. Außerdem wurde gezeigt, dass die Erkenntnisse des limitierenden Faktors gezielt angewandt werden können.



**Abbildung 4.25: Fließbild des Laborbiogasreaktors mit den zugehörigen Bauteilen: 1. Biogasreaktor, 2. Harvest, 3. Überlauf zum Harvest, 4. obere Probenahmestelle, 5. Heizspirale, 6. mittlere Probenahmestelle, 7. untere Probenahmestelle, 8. Anschluss zur Umwälzleitung (Ausgang), 9. Umwälzpumpe, 10. Anschluss zur Umwälzleitung (Eingang), 11. pH-Elektrode, 12. Anschluss Molke, 13. Feedpumpe, 14. Vorlagebehälter Molke, 15. Anschluss Gassack, 16. verschraubbare Öffnung**

### **Optimierung mittels Bentonitzugabe**

In vorangegangenem Kapitel wurde bereits die erschöpfte Pufferkapazität des Bentonits im Reaktor als ein weiterer möglicher, limitierender Faktor für den Biogasprozess genannt. Durch die Molke liegen leicht abbaubare Zucker z.B. als Laktose vor. Die Säurebildner können sich folglich schnell vermehren. In der Acidogenese werden organische Säuren produziert. Durch die eintretende Versäuerung wird die Methanbildung verlangsamt. Der optimale pH-Bereich für die Methanbildung liegt zwischen pH 7,0 und pH 7,5, wohingegen der optimale pH-Wert der Hydrolysestufe, welche eine Voraussetzung für die nachfolgende Phasen sind, zwischen pH 5,0 und pH 6,5 liegt. Somit ist die Methanogenese bei niedrigen pH-Werten limitierend für den Gesamtprozess. [51] Durch die Zugabe von Bentonit sollte deshalb versucht werden, die Pufferkapazität und damit die Methanbildung zu steigern. Bereits in vorangegangenen Versuchen konnte durch die Zugabe von Bentonit die Effizienz der Methanogenese gesteigert werden. Es wurde angenommen, dass das Bentonit als Adsorbens der organischen Säuren wirkt. [29]

Bei der Inbetriebnahme der Laboranlage wurden 0,2 Gew.-% Bentonit bezogen auf das Reaktorvolumen zugegeben. Danach erfolgte keine regelmäßige Bentonitzugabe mehr, um die erschöpfte Pufferkapazität zu beheben. Stattdessen wurde der Fokus auf Änderungen der Umwälzung im Reaktor gelegt.

Erst ab dem Betriebstag 65 wurde wieder Bentonit zugegeben, da zu diesem Zeitpunkt bezogen auf das Schlammvolumen ein stationärer Zustand eingetreten ist. Das Bentonit wurde zweimal wöchentlich an den Tagen Montag und Donnerstag in den Reaktor gegeben. Die Zugabemenge wurde über die erfolgte Feedzugabe berechnet, da diese ein Indiz dafür ist, wie schnell die Mikroorganismen die Molke verarbeiten bzw. wie effizient die vier Phasen im Reaktor ablaufen. Je schneller die Phasen ablaufen, desto mehr Molke wird über die Zeit benötigt und desto mehr Säure wird in der Acidogenese gebildet.

### **Der Methanvolumenstrom der Laboranlage mit Bentonitzugabe**

Ab dem Betriebstag 65 wurde Bentonit zugegeben. Da bereits im vorherigen Projekt positive Ergebnisse durch die Bentonitzugabe erzielt werden konnten, wurde ein Anstieg des Methanvolumenstroms erwartet.

Die Werte des Methanvolumenstroms liegen, wie aus Abbildung 4.24 hervorgeht, zwischen den Betriebstagen 65 bis 94 in einem konstanten Bereich von 0,40 L/h bis 0,47 L/h. Hier lag ein stationärer Zustand vor. Auffällig ist, dass nach Beginn der Bentonitzugabe der Methanvolumenstrom zunächst leicht einbrach. Der Grund ist, dass sich die Mikroorganismen zunächst adaptieren mussten. Ab Betriebstag 94 steigt der Methanvolumenstrom auf 0,47 L/h an. Zwischen den Betriebstagen 97 und 99 steigt der Methanvolumenstrom weiter von 0,5 L/h auf 0,6 L/h. An den folgenden Betriebstagen steigen die Werte stetig von 0,6 L/h auf 1,24 L/h an Betriebstag 119. Durch die Bentonitzugabe konnte insgesamt eine Steigerung von 0,63 L/h (vor Start der Bentonitzugabe) auf 1,24 L/h erreicht werden. Dies entspricht einem prozentualen Anstieg um 97 % (vgl. Abbildung 4.26).

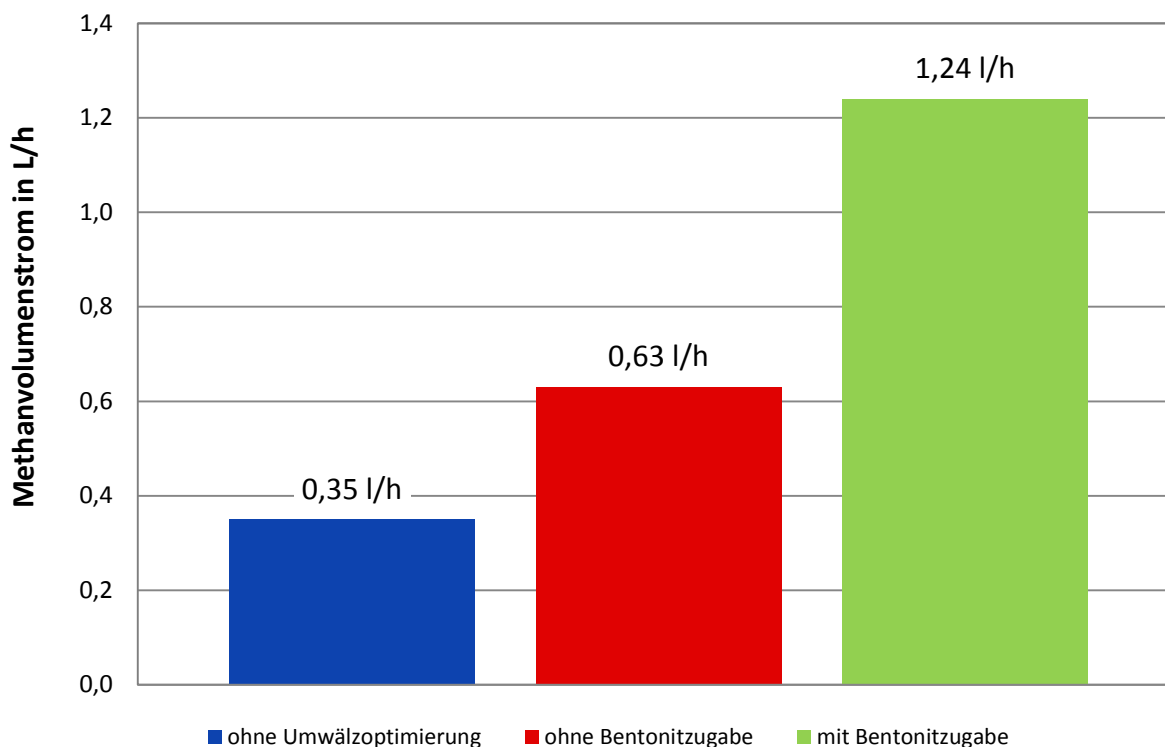


Abbildung 4.26: Methanvolumenstrom zu den verschiedenen Zeitpunkten der Optimierung

Der Prozess der Biogasbildung ist abhängig von der Methanogenese, da die Molke zwar in den ersten beiden Phasen sehr schnell verstoffwechselt werden kann, jedoch wird die Methanogenese durch die organischen Säuren verlangsamt, die in der Acidogenese gebildet werden [51]. Der Reaktor wurde pH-geregelt betrieben. Bentonit sollte jedoch zusätzlich als Adsorbens wirken. So sollte erreicht werden, dass sich der pH-Wert nicht mehr so stark durch die gebildete Säure ändert [29]. Die Methanogenese sollte dadurch ungehindert ablaufen, was eine gesteigerte Methanproduktion zur Folge hätte. Desweiteren wurde vermutet, dass mit der Bentonitzugabe mehr Molke zugeführt werden kann, ohne den vorgegeben pH-Bereich zu unterschreiten [43]. Durch eine größere Molkezufuhr sollte sich der Methanvolumenstrom erhöhen, da nun mehr Substrat zur Verarbeitung zur Verfügung steht. Die im oberen Absatz genannten Werte unterstützen diese Annahmen. Die beschriebene Wirkung des Bentonits tritt erst nach 34 Tagen ein. Der Grund sind die unterschiedlichen Generationszeiten von Säurebildnern und methanogenen Archaea. Durch die puffernde Wirkung kann zwar mehr Molke zugeführt werden, jedoch müssen sich die Mikroorganismen noch stärker vermehren, um die neue Menge an Molke zu verarbeiten. Die säurebildenden Mikroorganismen vermehren sich dabei deutlich schneller als die methanbildenden Archaeen, deren Wachstumsgeschwindigkeit hier limitierend ist. [51]

#### **Die hydraulische Belastung der Laboranlage**

Die hydraulische Belastung gibt an, wie viel L Molke pro h und L Reaktorvolumen in den Biogasreaktor gepumpt werden. Sie wird über den Molkeverbrauch pro Stunde und Liter Reaktorvolumen berechnet (siehe Tabelle 4.20). Der Molkeverbrauch ist ein Indiz dafür, wie schnell die Mikroorganismen die Molke verarbeiten bzw. wie effizient die vier Phasen Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese im Reaktor ablaufen. Die Erwartungshaltung war, dass die hydraulische Belastung durch die Bentonitzugabe ansteigt.

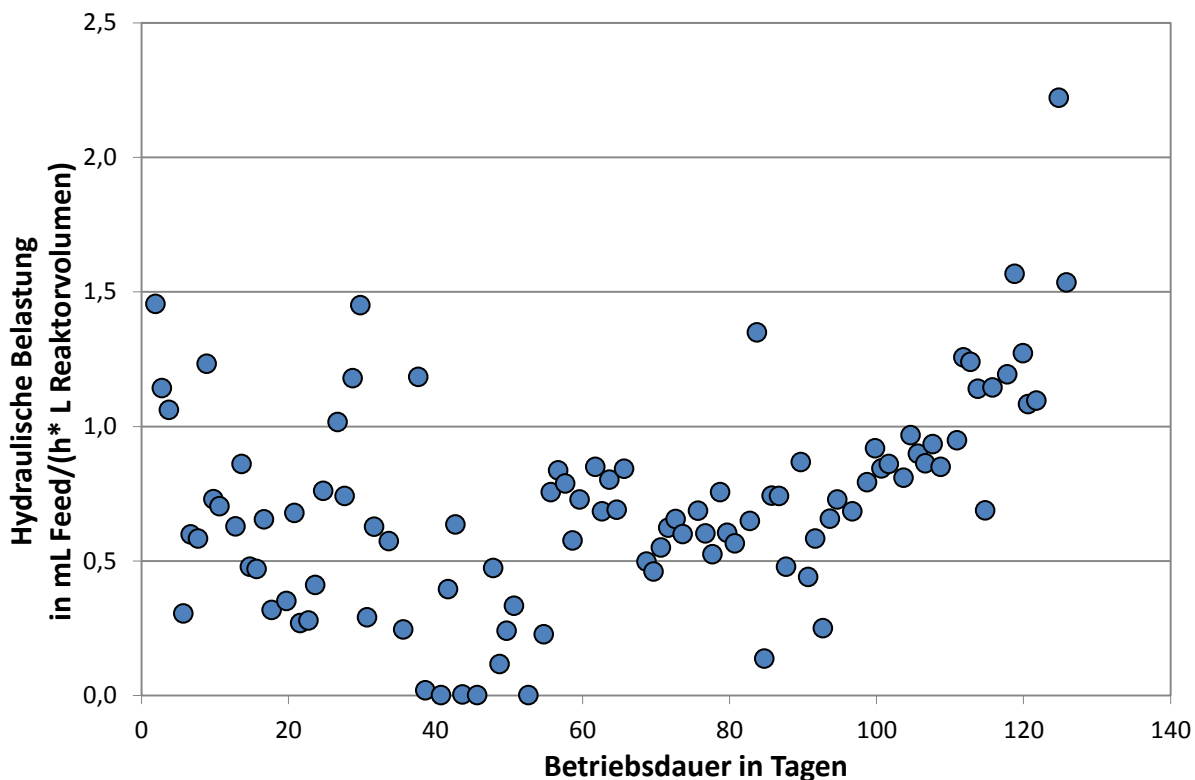


Abbildung 4.27: Die hydraulische Belastung der Laboranlage aufgetragen über die gesamten Betriebstage

Bis zu Betriebstag 53 schwankte die hydraulische Belastung stark, wie aus Abbildung 4.27 hervorgeht. Zwar befinden sich die Werte oft im Bereich von  $0,6 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$  bis  $0,7 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ , jedoch sind immer wieder Abweichungen zu beobachten, zum Beispiel auf  $0,2 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$  oder auf  $1,2 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ . An Betriebstag 38 kam es zu einer Überdosierung der Molke, wodurch in den folgenden Tagen ein starker Abfall der hydraulischen Belastung zu erkennen ist. Die überdosierte Molke versäuerte den Reaktor stark und der pH-Wert fiel auf pH 6,6 (nicht dargestellt). Der pH-Wert ist ein wichtiger Parameter für die Biogasproduktion, da er ein Indiz dafür ist, ob ein Übermaß an Säuren produziert wird. Durch eine Versäuerung verlangsamt sich die Methanbildung und führt zu einer zusätzlichen Anhäufung von Säuren. Dies kann dazu führen, dass der gesamte Prozess zum Erliegen kommt. [51] Aus diesem Grund wurde nach der Überdosierung zunächst keine Molke mehr zugegeben. Die hydraulische Belastung liegt folglich bei  $0 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ . Ab Betriebstag 46 wurde wieder Molke zudosiert, da der pH-Wert wieder bei pH 7,13 (nicht dargestellt) lag. Ab Betriebstag 56 liegen die Werte wieder in einem Bereich von  $0,7 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$  bis  $0,8 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ . Im Vergleich zu den vorherigen Betriebstagen ist keine größere Abweichung mehr erkennbar, da der Reaktor ab Betriebstag 53 ohne Störung lief (Auslaufen des Reaktors an Betriebstag 52). Es wurden auch keine größeren Umbaumaßnahmen wie Wechsel der Umwälzpumpe mehr vorgenommen.

Ab Betriebstag 83 stiegen die Werte innerhalb von 7 Betriebstagen von  $0,64 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$  auf  $0,87 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$  an. Wie bereits im Kapitel „Optimierung mittels Bentonitzugabe“ beschrieben, wirkt das Bentonit als Adsorbens organischer Säuren und führt so zu einer pH-Wertstabilisierung [29]. Dadurch kann die Methanogenese ungehindert ablaufen und es wird mehr Methan produziert [51]. Durch die schnellere Verstoffwechslung der Molke kann auch die hydraulische Belastung erhöht werden. Sie steigt von  $0,65 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$  auf  $1,57 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{L})$ , was einem prozentualen Anstieg um 149 % (vgl. Abb. 5.9) entspricht.

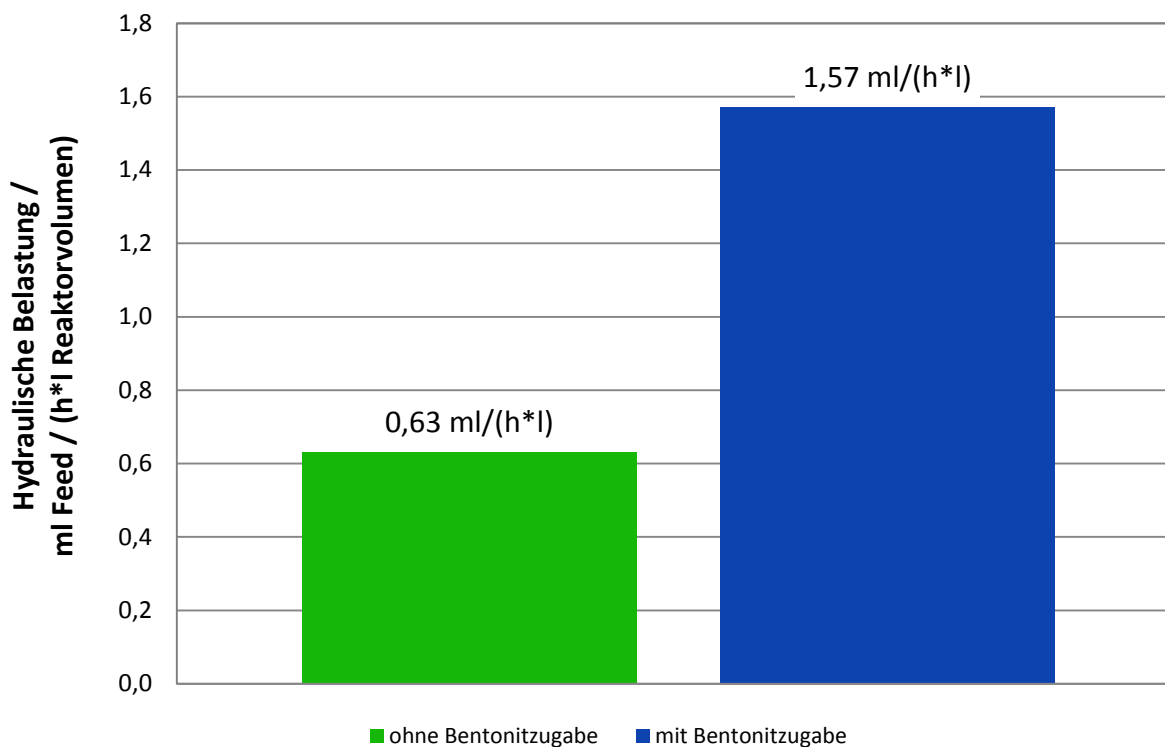


Abbildung 4.28: Steigerung der hydraulischen Belastung durch Zugabe von Bentonit

### Überwachung der Reaktorstabilität mit Hilfe des FOS/TAC-Wertes

Der FOS/TAC-Wert gibt Auskunft über die Prozessstabilität. In der Literatur werden oft FOS/TAC-Richtwerte kleiner 0,3 mg Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )/mg Kalziumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) genannt. Es wird jedoch auch immer darauf hingewiesen, dass die Werte von Anlage zu Anlage deutlich abweichen können. Bei der Firma Monte Ziego wird der FOS/TAC-Wert nicht routinemäßig bestimmt. Ein Anhaltspunkt liegt hier also nicht vor.

In Abbildung 4.29 sind die FOS/TAC-Werte über die gesamte Projektlaufzeit für den verwendeten Laborbiogasreaktor dargestellt.

Es wird sofort ersichtlich, dass die FOS/TAC-Werte während der gesamten Projektlaufzeit deutlich über 0,3 mg  $\text{CH}_3\text{COOH}$ /mg  $\text{CaCO}_3$  liegen. Vor allem zu Projektbeginn zeigen sich zudem deutliche Schwankungen. Diese sind auf Störungen und damit einhergehenden Schwankungen in der Molkezufuhr zurückzuführen. Der Sprung zwischen den Betriebstagen 36 und 38 zum Beispiel ist auf eine Molkeüberdosierung zurückzuführen. Durch die Überdosierung gelangte sehr viel Substrat in den Reaktor, der zu organischen Säuren verstoffwechselt wurde. Diese konnten erst nach und nach von den methanogenen Mikroorganismen verwertet werden. Durch die Überdosierung kam es zudem zu einem Absinken des pH-Wertes (nicht dargestellt). Da die methanogenen Mikroorganismen ihr pH-Optimum im neutralen bis leicht alkalischen Bereich haben, waren sie zudem in ihrer Aktivität gehemmt. Der deutliche Abfall von Betriebstag 43 auf Betriebstag 48 ist auf eine versehentliche Abschaltung der Feedpumpe zurückzuführen.

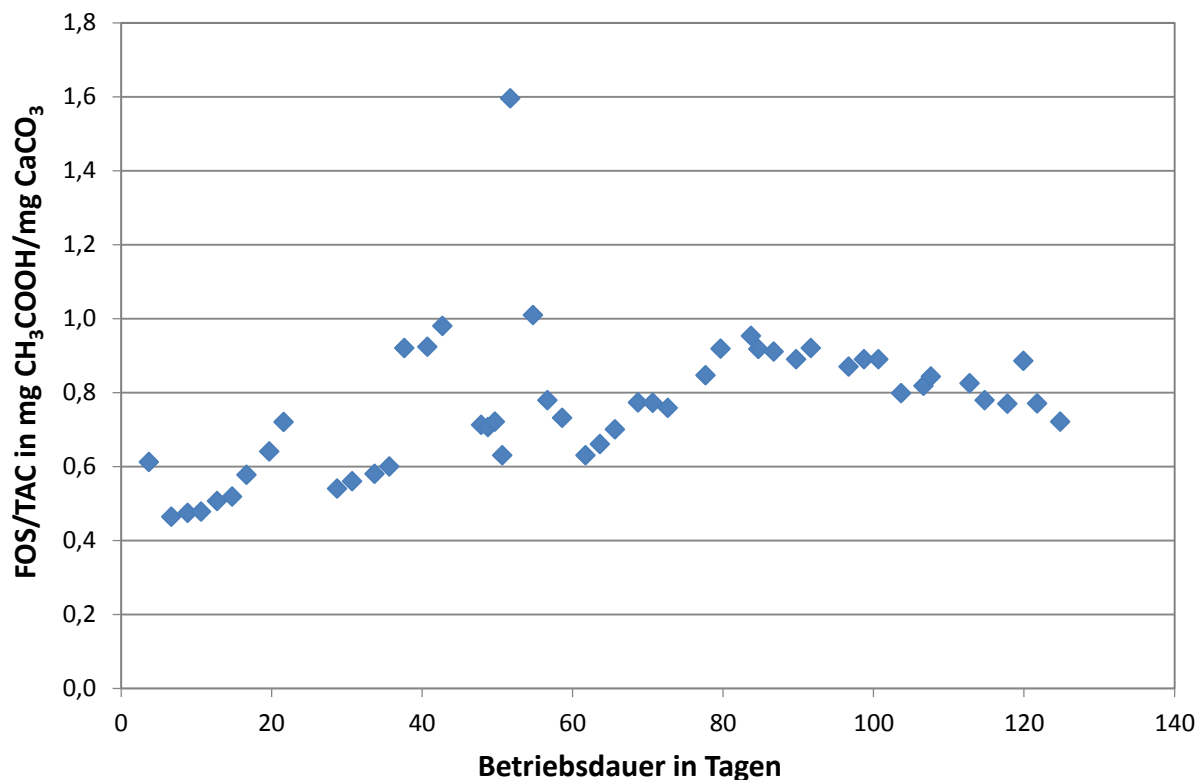


Abbildung 4.29: Darstellung der FOS/TAC-Werte über die gesamte Projektlaufzeit

Ab Betriebstag 65, also mit Start der Bentonitzugabe stabilisierten sich die FOS/TAC-Werte. Bis Betriebstag 84 stiegen die Werte auf ein lokales Maximum von 0,95 mg CH<sub>3</sub>COOH/mg CaCO<sub>3</sub> an. Danach sanken sie kontinuierlich ab. Der letzte Messwert lag bei 0,72 mg CH<sub>3</sub>COOH/mg CaCO<sub>3</sub>. Wie bereits bei der Methanproduktion liegt der Grund vermutlich darin, dass durch das Bentonit zwar organische Säuren adsorbiert werden. Die methanogenen Archaeen wachsen aber langsamer als die Säurebildner, weshalb bei steigender Molkezugabe zunächst der Anteil organischer Säuren im System ansteigt. Erst nach einiger Zeit sind genügend methanogene Mikroorganismen vorhanden, um diese abzubauen. Generell kann festgehalten werden, dass die Laboranlage auch noch bei FOS/TAC-Werten nahe eins stabil läuft bzw. erst in diesem Bereich ausgelastet ist. Eine Übersäuerung ist, außer bei Störfällen, durch die pH-gesteuerte Molkezugabe ausgeschlossen.

#### 4.5.2 Wirkung von Braunkohlekoksstaub C-85 im kontinuierlichen Biogasprozess

In diesem Versuch wurde das inhibierende Biogassubstrat Molke verwendet. Um den Prozess zu stabilisieren wurde 1,5 % Braunkohlekoks (C-85) dem Biogasreaktor zugefügt und entsprechend der Fütterrate kontinuierlich zugegeben. Es zeigte sich, dass unter Verwendung von C-85 die Fütterrate bis ca.  $2,8 \frac{g_{Molke}}{L_{Reaktorvolumen} \cdot h}$  gesteigert werden konnte. Nach Beendigung der C-85 Zugabe (führte zu einer Reduktion der C-85-Konzentration) konnte die Biogasproduktionsrate konstant gehalten werden (bis zu einer verbleibenden C-85-Konzentration von ca. 1 %). Bei einer weiteren Reduktion fiel die Biogasproduktionsrate drastisch ab (von ca.  $0,09 \frac{L_{Biogas}}{L_{Reaktorvolumen} \cdot h}$  auf  $0,03 \frac{L_{Biogas}}{L_{Reaktorvolumen} \cdot h}$ ), was eine Destabilisierung des Systems andeutet. Als Folge war zeitverzögert an Tag 101 ein Anstieg des FOS/TAC Wertes auf 1,86 zu verzeichnen.

Als Ergebnis des kontinuierlichen Biogasversuchs kann gesagt werden, dass mindestens eine 1 % Konzentration des anorganischen Zuschlagstoffes C-85 notwendig ist, um stabilisierend auf das Biogassystem zu wirken.

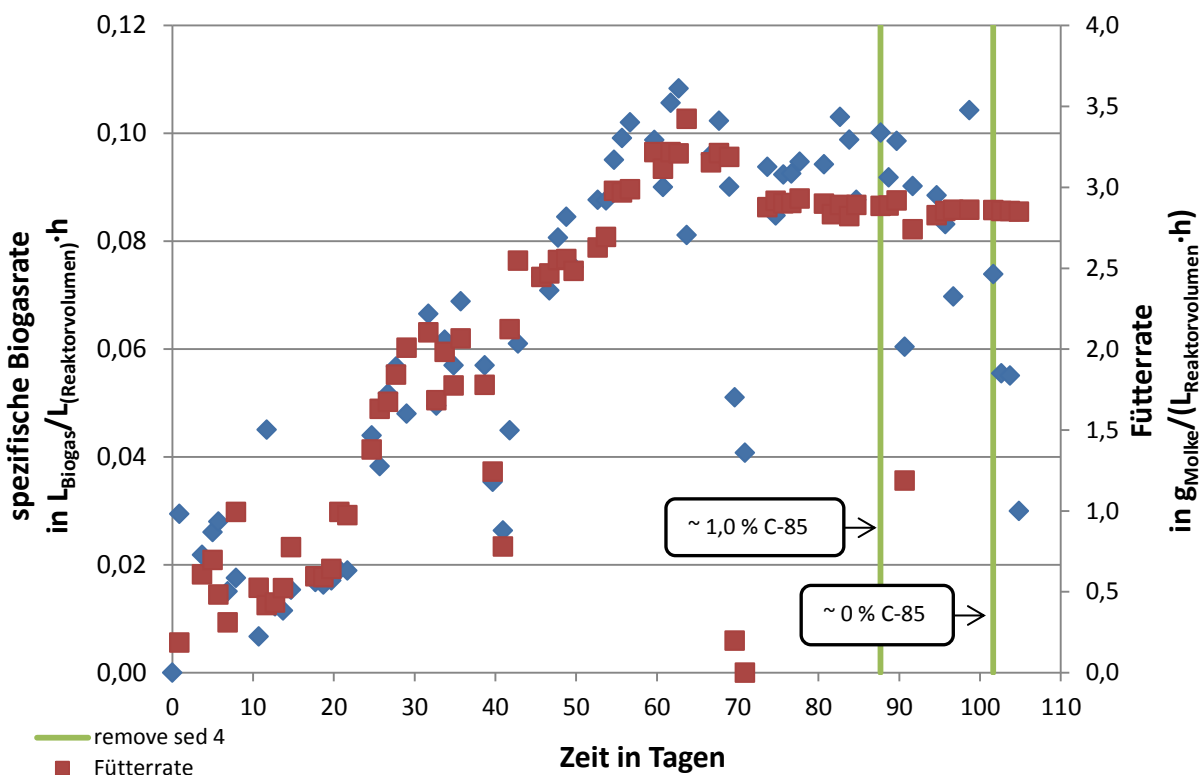


Abbildung 4.30: Kontinuierlicher Biogas Versuch über 105 Tage mit dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff C-85 (1,5 %) [42]

Eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse im kontinuierlichen Laborbiogasreaktor und den Einfluss von C-85 kann der Masterarbeit von Michal Markowski [42] entnommen werden.

### Vergleich Labormaßstab mit Pilotanlage

Die maßstabsverkleinerte Laborbiogasanlage wurde in der oben beschriebenen Masterarbeit mit der Biogasanlage Monte Ziego für verschieden Parameter verglichen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Anlage im Produktionsmaßstab noch nicht vollständig ausgelastet ist. Bei erhöhtem Anfall an Molke kann die Feedrate mehr als verdoppelt werden, ohne dass eine Versäuerung einzutreten droht. Dies bedingt auf der anderen Seite jedoch eine Verringerung des Biogasertrags, da die Verweilzeit im Reaktor nahezu halbiert ist und die Biogasbiologie nicht mehr ausreichend Zeit zur Verfügung steht, das gegebene Substrat vollständig zu methanisieren. Die Zusammenhänge sind übersichtlich in Tabelle 4.21 dargestellt.

Tabelle 4.21: Vergleich der Pilotbiogasanlage Monte Ziego und der optimierten Laborbiogasanlage [52]

	Einheit	Labormaßstab	Produktionsmaßstab Monte Ziego
<b>Reaktorvolumen</b>	L	5	36000
<b>Biogasproduktivität</b>	mL Gas/L Reaktor/h	90	60
<b>Feedrate</b>	mL Molke/L Reaktor/h	2,7	1,3
<b>Biogasertrag</b>	L Biogas/L Molke	33	46
<b>Spez. Biogasvolumen</b>	L Biogas/kg oTS	943	1314
<b>Verweilzeit</b>	Tagen	15,4	32

## 4.6 Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger

### 4.6.1 Lichtmikroskopische Untersuchung von Molke, Bentonit und Inokulum [29]

Ausgehend von der Zielsetzung, Mikroorganismen für den kontinuierlichen Betrieb mit Hilfe des Bentonits als Trägermaterial zu immobilisieren, soll zur Überprüfung eine mikroskopische Untersuchung erfolgen. Bei der lichtmikroskopischen Betrachtung ist es wichtig, verschiedene Substanzen oder Organismen identifizieren zu können. Aus diesem Grund wird das Substrat, in diesem Fall Molke, sowie das Bentonit zunächst separat untersucht.

#### Lichtmikroskopische Aufnahmen der Sauermolke und der verwendeten Bentonite

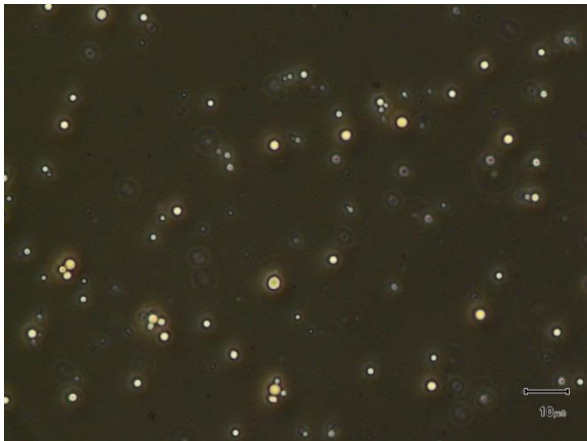


Abbildung 4.31: Molke, 400x vergrößert

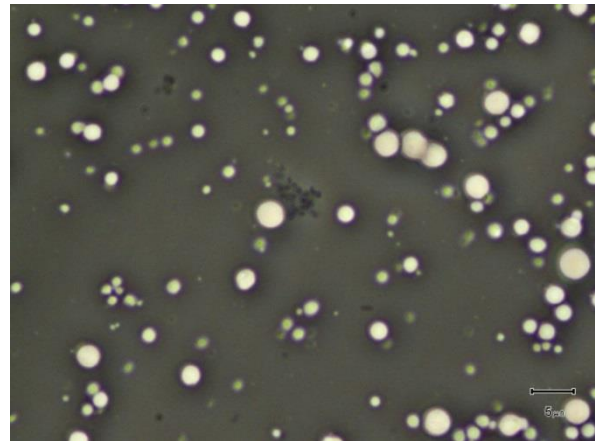


Abbildung 4.32: Molke, 1000x vergrößert

Auf den Bildern lassen sich Lipidtröpfchen, die in der Sauermolke vorhanden sind, sehr gut darstellen. Im Folgenden werden die Bentonite StabiSil P7 und P10 verglichen. Hierzu wird das Bentonit mit Wasser in Suspension gebracht, um mögliche Unterschiede besser erkennen zu können.

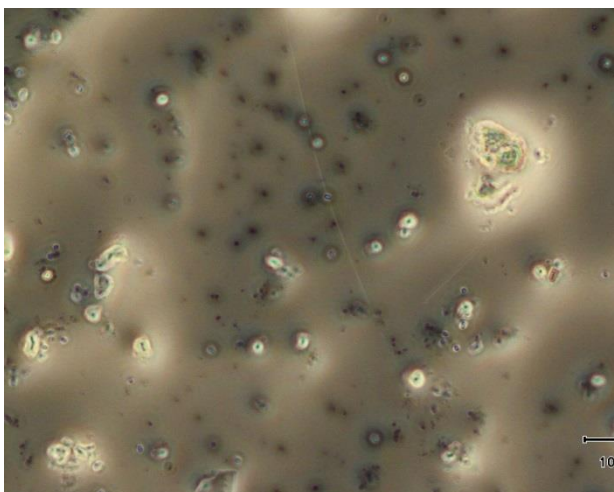


Abbildung 4.33: Bentonit Stabisil P7 mit Wasser, 400x vergrößert

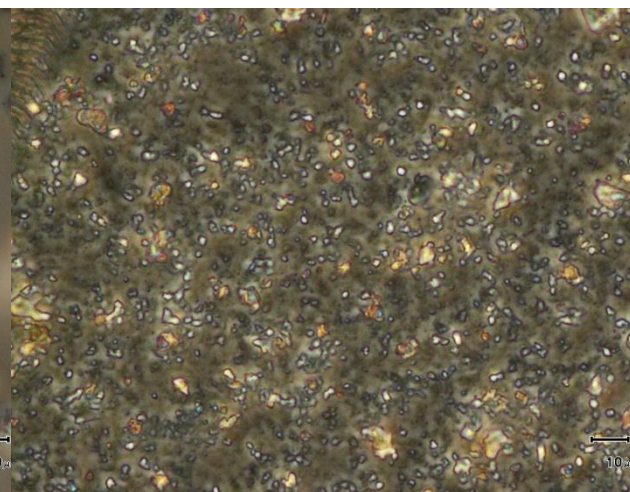


Abbildung 4.34: Bentonit Stabisil P10 mit Wasser, 400x vergrößert

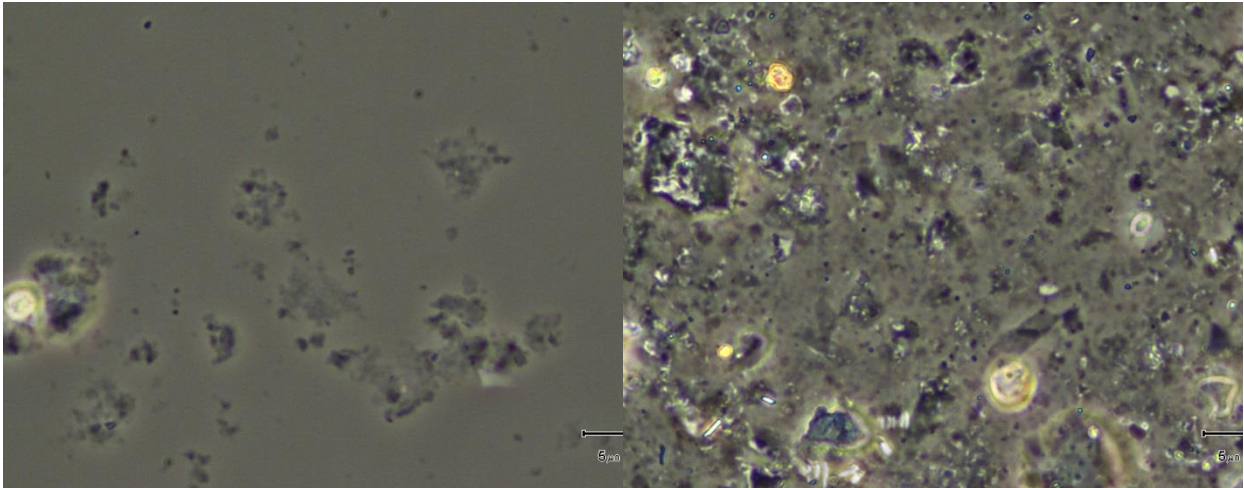


Abbildung 4.35: Bentonit Stabisil P7 mit Wasser, 1000x vergrößert

Abbildung 4.36: Bentonit Stabisil P10 mit Wasser, 1000x vergrößert

Auf den Bildern (Abbildung 4.33, Abbildung 4.34, Abbildung 4.35 und Abbildung 4.36) lassen sich Bentonitpartikel erkennen, welche teilweise als einzelne Partikel vorliegen oder mit anderen Partikeln verklumpen und so als größere Gebilde sichtbar sind. Die offensichtlich höhere Konzentration an Bentonit in der StabiSil P10 Probe liegt an einem Fehler der durch das Auftragen auf den Objektträger erfolgt ist. Aufgrund der unterschiedlichen Sedimentationsverhalten der untersuchten Bentonite konnte keine näherungsweise gleiche Menge an Bentonit auf den Objektträger aufgetragen werden. Zur besseren Darstellung wurden die Aufnahmen im Phasenkontrast aufgenommen.

Das Bentonit hat optisch keine eindeutige Form. Es sind sowohl kleine, einzelne Partikel, als auch größere verklumpte Partikel vorhanden. Anhand des Maßstabs erkennt man, dass die Partikelgröße im Bereich zwischen 1 µm und teilweise über 10 µm liegt. Einen optischen Unterschied zwischen Stabisil P7 und P10 ist nicht zu erkennen.

#### **Betrachtung der Inokuli mit Substrat und Bentonit**

Die folgenden Bilder (Abbildung 4.37, Abbildung 4.38, Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40) zeigen Proben, die unterschiedliche Inokuli, Molke als Substrat und Bentonit enthalten. Die Inkubationszeit dieser Proben beträgt eine Woche. Die verwendeten Inokuli sind zum einen aus der kommunalen Kläranlage (Griesheim) und zum anderen aus der hochschulinternen Biogasanlage (Offenburg). Es wird folgende Beschreibung für die angesetzten Proben verwendet: **„Bentonit-Art\_Inokulumherkunft, Vergrößerung“**.

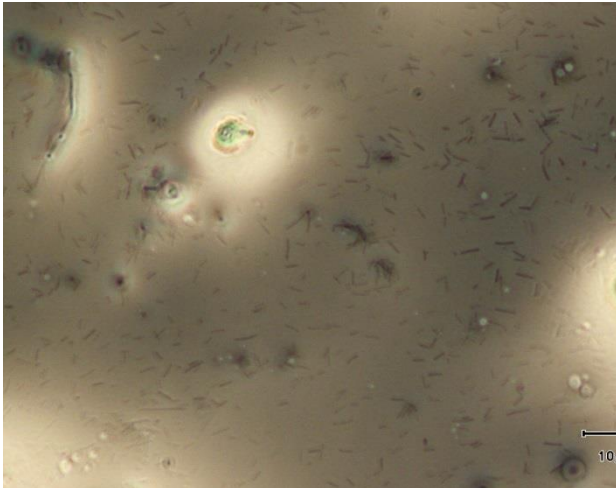


Abbildung 4.37: StabiSil P7\_Kommunale Kläranlage (Griesheim), 400x vergrößert

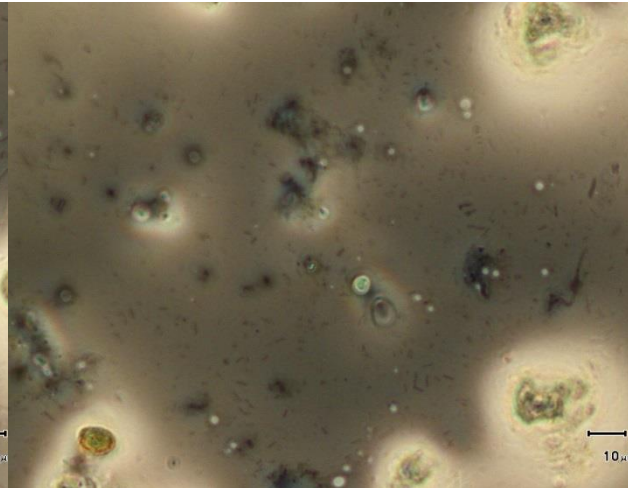


Abbildung 4.38: StabiSil P7\_hochschulinterne Biogasanlage (Offenburg), 400x vergrößert

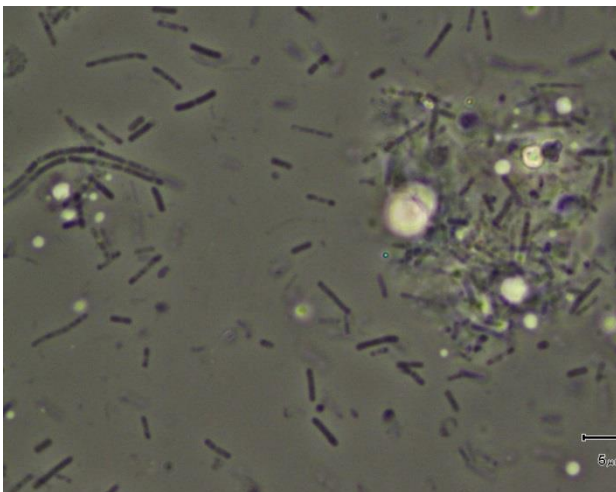


Abbildung 4.39: StabiSil P7\_Kommunale Kläranlage (Griesheim), 1000x vergrößert

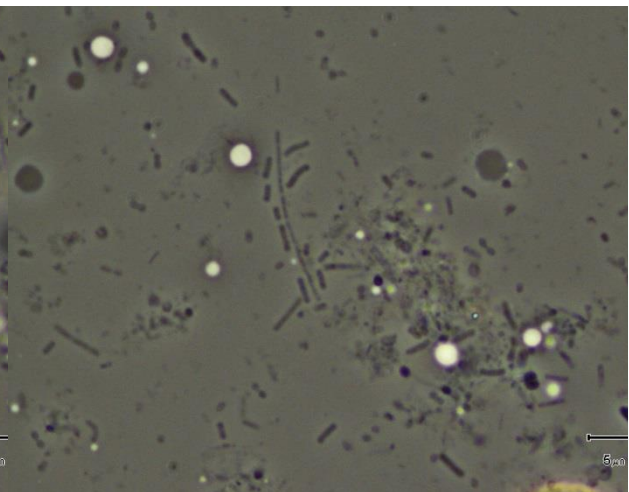


Abbildung 4.40: StabiSil P7\_hochschulinterne Biogasanlage (Offenburg), 1000x vergrößert

Auf diesen Bildern sind die weißen kreisförmigen Partikeln eindeutig als Lipidtröpfchen der Molke zu identifizieren (s. Abbildung 4.39). Die stäbchenförmigen Teilchen, im Maßstab von  $\pm 5 \mu\text{m}$  sind im Inokulum enthaltene Mikroorganismen. Diese sind in den Aufnahmen der Bentonit-Wasser-Gemische nicht zu finden. Die zum Teil bis zu einer Größe von  $>10 \mu\text{m}$  verklumpten Partikel müssen demnach die Bentonitpartikel sein. Eine Immobilisierung von Biogasbakterien an den Bentonitpartikeln ist mit den Aufnahmen nicht nachzuweisen.

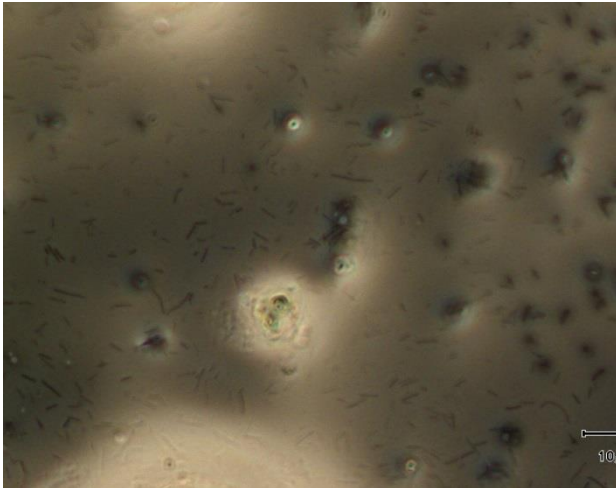


Abbildung 4.41: StabiSil P10\_ Kommunale Kläranlage (Griesheim), 400x vergrößert

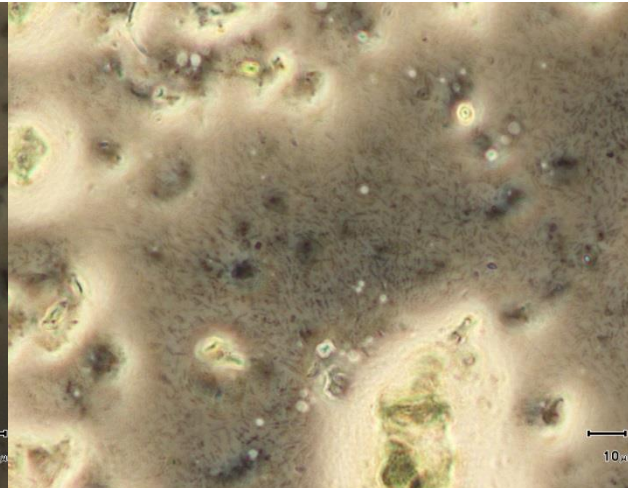


Abbildung 4.42: StabiSil P10\_ hochschulinterne Biogasanlage (Offenburg), 400x vergrößert

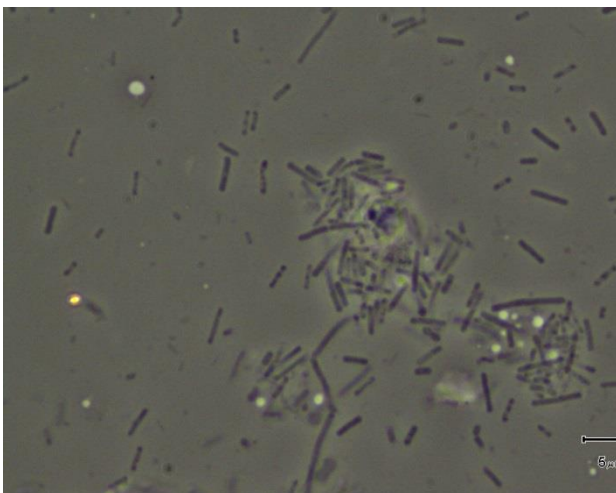


Abbildung 4.43: StabiSil P10\_ Kommunale Kläranlage (Griesheim), 1000x vergrößert

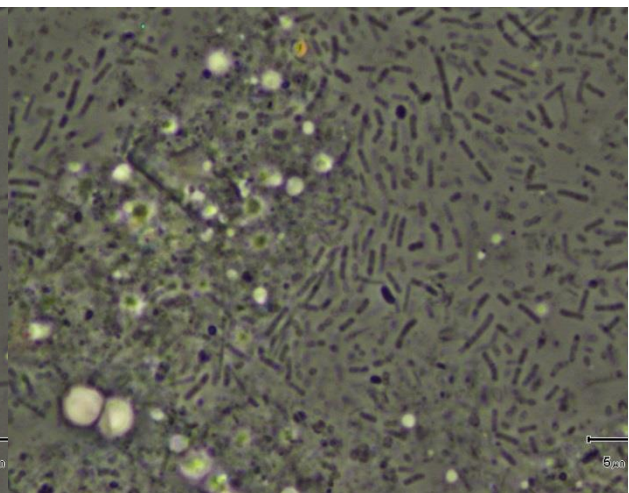


Abbildung 4.44: StabiSil P10\_ hochschulinterne Biogasanlage (Offenburg), 1000x vergrößert

Ähnlich wie bei den StabiSil P7 Aufnahmen siedeln auch hier Mikroorganismen in der Nähe von Bentonitklumpen an (Abbildung 4.41, Abbildung 4.42, Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44). Man kann aber auch in diesem Fall nicht von einer Immobilisierung der Biogasbakterien durch Bentonite sprechen.

Als Unterschied lässt sich bei diesen Aufnahmen eine deutlich höhere Dichte an Mikroorganismen bei den StabiSil P10 Aufnahmen feststellen, dies könnte entweder daran liegen, dass das Inokulum aus Offenburg dichter besiedelt ist als das aus Griesheim oder daran, dass beim Erstellen der Probe etwas mehr Inokulum zum Animpfen benutzt wurde.

Die lichtmikroskopische Betrachtung der Bentonite wurde, um die Immobilisierung der Mikroorganismen nochmals zu untersuchen, mit einer Bentonitkonzentration von 5 % wiederholt (Abbildung 4.45, Abbildung 4.46, Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48). Hierfür wurde der Einfachheit halber nur das Inokulum der hochschulinternen Biogasanlage verwendet. Hier wird folgende Beschriftung für die Aufnahmen verwendet: „**Bentonit-Art\_Bentonitkonzentration, Vergrößerung**“.

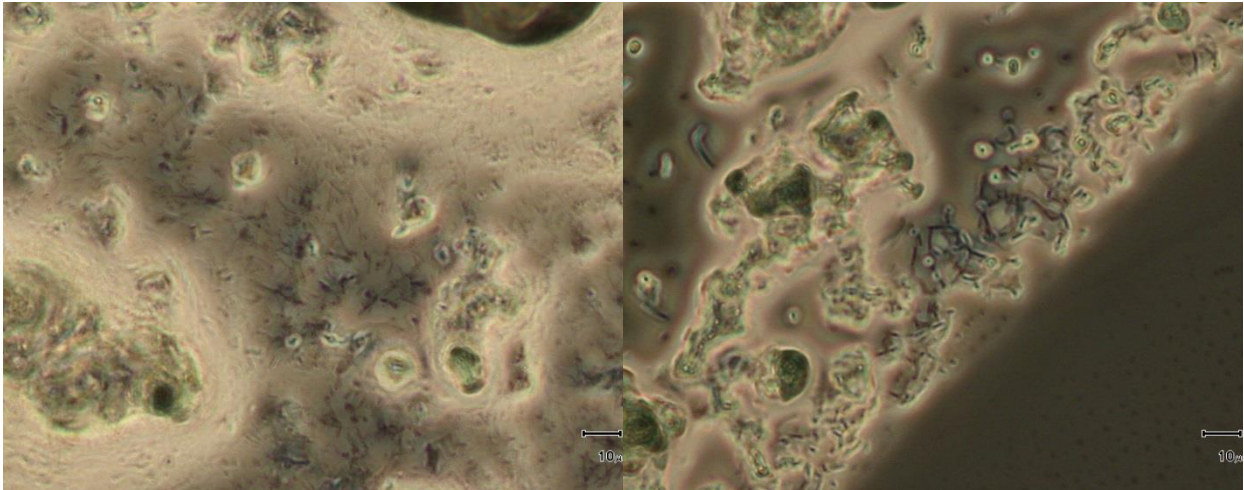


Abbildung 4.45: StabiSil P7\_5 %, 400x vergrößert

Abbildung 4.46: StabiSil P10\_5 %, 400x vergrößert

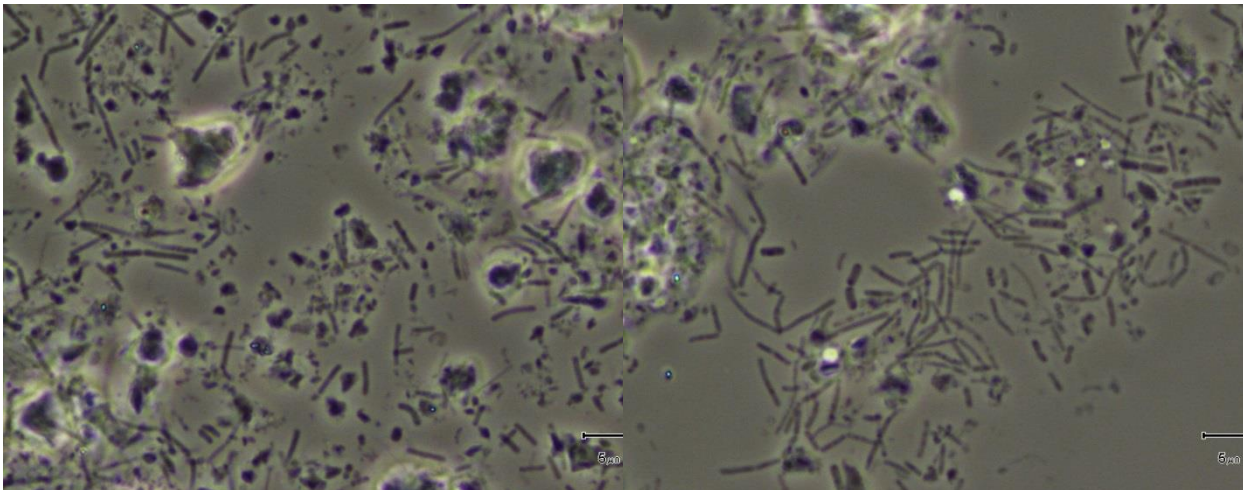


Abbildung 4.47: StabiSil P7\_5 %, 1000x vergrößert

Abbildung 4.48: StabiSil P10\_5 %, 1000x vergrößert

Durch das Erhöhen der Bentonitkonzentration in der Probe lassen sich keine neuen Erkenntnisse, zu den bereits oben beschriebenen, erschließen.

#### 4.6.2 Probenaufarbeitungsprotokoll für die verschiedenen bildgebenden Verfahren

Ein Probenaufarbeitungsprotokoll für biologische Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde etabliert. Die Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7 und Braunkohlekoks C-85 wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet (siehe Abbildung 4.49 und Abbildung 4.50). Die Abbildung 4.51 ist eine 1000-fache Vergrößerung des Zuschlagstoffes C-85. Die feine Struktur der Oberfläche ist erkennbar. Abbildung 4.52 ist eine 2000-fache Vergrößerung des Zuschlagstoffes Bentonit StabiSil P7. Auch hier ist die Oberfläche zu erkennen, wobei die 2000-fache Vergrößerung fast nicht scharf zu stellen war. Abbildung 4.53 und Abbildung 4.54 zeigen die Zuschlagstoffe Braunkohlekoks C-85 und Bentonit StabiSil P7 die für 14 Tage mit Faulschlamm inkubiert wurden (500-fache Vergrößerung). Es sind keine Mikroorganismen zu erkennen. Hierzu müssen weitere Versuche zur Ansiedlung von Mikroorganismen auf den Zuschlagstoffen erfolgen.

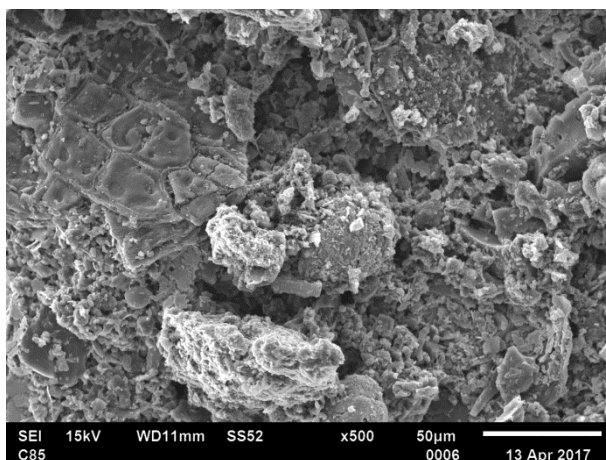


Abbildung 4.49: Mikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffes Braunkohlekoks C-85 mit dem Rasterelektronenmikroskop, 500-fache Vergrößerung

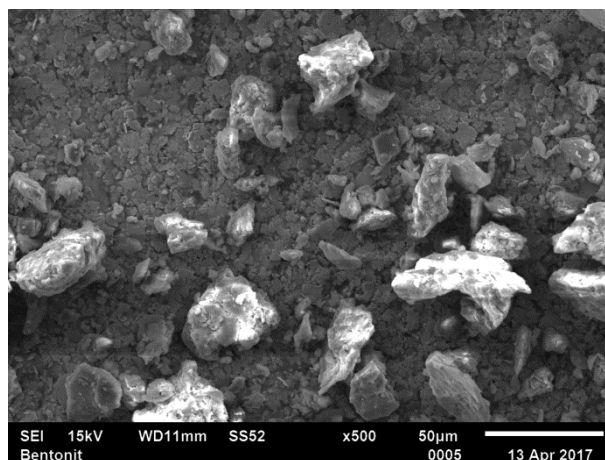


Abbildung 4.50: Mikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffes Bentonit StabiSil P7 mit dem Rasterelektronenmikroskop, 500-fache Vergrößerung

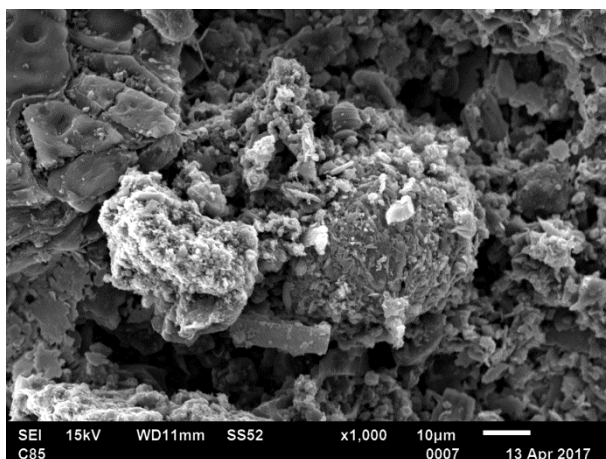


Abbildung 4.51: Mikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffes Braunkohlekoks C-85 mit dem Rasterelektronenmikroskop, 1000-fache Vergrößerung

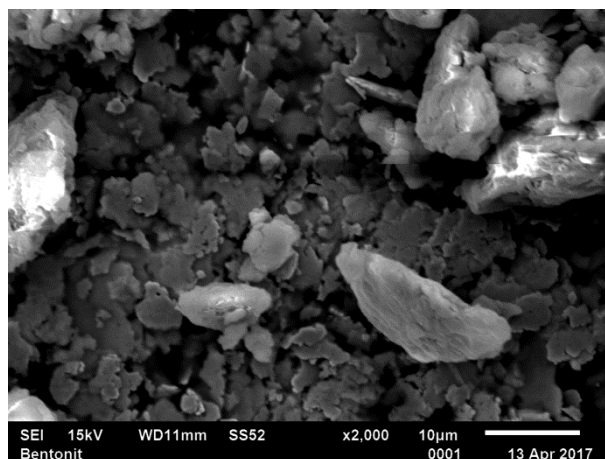


Abbildung 4.52: Mikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffes Bentonit StabiSil P7 mit dem Rasterelektronenmikroskop, 2000-fache Vergrößerung

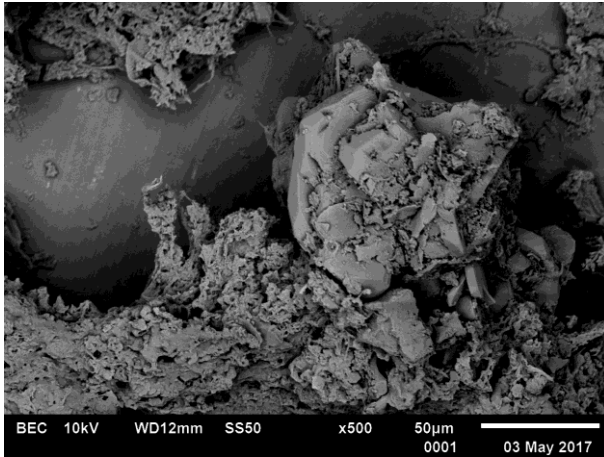


Abbildung 4.53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffs Braunkohlekoks C-85, 14 Tage inkubiert mit Faulschlamm, lyophilisiert und mit Gold bedampft, 500-fache Vergrößerung

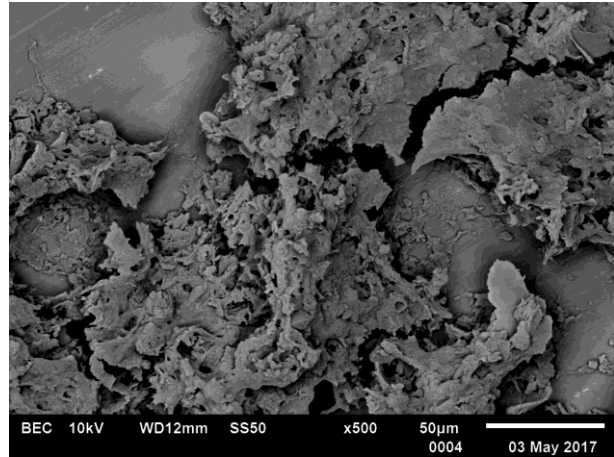


Abbildung 4.54: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffs Bentonit StabiSil P7, 14 Tage inkubiert mit Faulschlamm, lyophilisiert und mit Gold bedampft, 500-fache Vergrößerung

## 5 Diskussion

### 5.1 Charakterisierung der anorganischen Zuschlagstoffe

#### Innere Oberfläche

Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.2 zeigen, ist die innere Oberfläche von den anorganischen Zuschlagstoffen vergleichsweise gering im Gegensatz zu der inneren Oberfläche von Aktivkohle. Cuetos et al. beschreibt ein Adsorptionsvermögen von Aktivkohle für Ammonium und kann damit die Ammoniumkonzentration von ca. 5000 mg/L auf ca. 3000 mg/l reduzieren, was einen positiven Effekt auf die Biogasproduktion hat. [53]

Trotz der vergleichsweise geringen inneren Oberfläche, zeigen die anorganischen Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7 (Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), raunkohlenkoksstaub C-85 (Kapitel 4.4.2) und die Biokohle (in der Konzentration 0,5 %, Kapitel 4.4.3) während der Inhibierung bzw. beim Biogasendwert im Vergleich zum Substrat deutliche Verbesserungen.

#### Sedimentationsverhalten [28]

Das Sedimentationsverhalten gibt Aufschluss darüber, wie sich der Zuschlagstoff in einem Biogasreaktor verhält. Ist der Sedimentationskoeffizient zu hoch, muss beim Ablassen des verbrauchten Substrats mit langen Wartezeiten bis zur ausreichenden Sedimentation, oder zu hohen Verlusten an Zuschlagstoff gerechnet werden. Ist der Sedimentationskoeffizient zu niedrig, sedimentiert der Zuschlagstoff zu schnell, wodurch die Durchmischungsrate eventuell angepasst werden muss. Der Sedimentationskoeffizient ist ein erster Anhaltspunkt für die Auslegung eines kontinuierlichen Betriebs mit dem Einsatz der Zuschlagstoffe.

Es ist wahrscheinlich, dass sich das Sedimentationsverhalten der Zuschlagstoffe während des Biogasprozesses in unterschiedlicher Form ausprägt, da sich die Partikel in Schlammflocken einbinden können und so unterschiedlich schnell sedimentieren.

#### Quellungsverhalten [29]

Über das Quellverhalten von Bentonit wird überwiegend in der Fachliteratur aus der Bauindustrie berichtet. Hier werden Feststoffmischungen mit gewissen Anteilen an Bentonit zum Füllen von Hohlräumen und bei Bohrungen eingesetzt, da bei Kontakt mit Wasser die gewünschte Quellung der Mischung auftritt [54] [55]. Insofern ist es von grundlegender Bedeutung, den Quellfaktor der eingesetzten Mischung zu kennen.

Die Fachliteratur unterscheidet mehrere Arten von Bentoniten. Hauptsächlich erfolgt die Einteilung über die Zusammensetzung des Bentonits und damit auch in Abhängigkeit von der Förderregion. So bestehen die Bentonite, die in den USA gefördert werden, ausschließlich aus Natriumionen. Europäische Bentonite weisen dagegen hohe Anteile an Calcium- und Magnesiumionen auf. Ihre gemeinsame Fähigkeit, große Mengen an Wasser binden zu können und damit zu quellen, verdanken sie ihrem mikroskopischen Aufbau. Die Ionen liegen in Schichten vor und nehmen das Wasser zwischen sich auf. Angaben über die Quellfaktoren schwanken in der Literatur stark. Für Natriumbentonite werden Quellfaktoren zwischen 500-700% angegeben. Calciumbentonite liegen mit 150-300% deutlich darunter [56].

Bei den genutzten Bentoniten der Firma agrimont GmbH handelt es sich um in Bayern geförderte Bentonite mit höherem Calciumanteil. Daher waren Quellfaktoren im Bereich 150-300% anzunehmen. Dies wird durch die Versuche zum Quellverhalten in Kapitel 4.2 auch bestätigt. StabiSil P7 liegt mit  $180\% \pm 3\%$  Quellung genau in diesem Bereich. Eine andere Zusammensetzung des StabiSil P10 könnte die Ursache dafür sein, dass der Quellfaktor mit  $320\% \pm 3\%$  etwas oberhalb dieses in der Literatur angegebenen Bereichs liegt – womöglich ein höherer Anteil an Natriumionen.

In jedem Fall gilt es zu beachten, dass beide Bentonite quellen, was sich auf die Menge an eingesetztem Material im Reaktor und dem Reaktorvolumen selbst auswirkt.

### Austauschkapazität/Adsorptionsvermögen

#### Austauschkapazität [28]

Die Bestimmung der Austauschkapazität von anorganischen Zuschlagstoffen hat gezeigt, dass Zeolith mit 2,5 mmol/g die größte Kationenaustauschkapazität der untersuchten anorganischen Zuschlagstoffe besitzt. Für Bentonit wurde mit 1,9 mmol/g ebenfalls eine hohe Kationenaustauschkapazität gemessen.

Zeolithe verfügen allgemein über verschieden große Kationenaustauschkapazitäten. Die Höhe der Kapazität ist dabei stark abhängig von Beschaffenheit und Zusammensetzung des Zeoliths. Zeolith A, ein künstlich hergestellter Zeolith besitzt beispielsweise eine Kationenaustauschkapazität von 5,48 mmol/g [57]. Natürliche Zeolithe besitzen in der Regel Kationenaustauschkapazitäten von 0,8 mmol/g bis 1,5 mmol/g [58]. Der Hersteller gibt für die Austauschkapazität einen Wert von 0,85 mmol/g an, was dem Datenblatt [59] zu entnehmen ist. Die gemessene Austauschkapazität von 2,5 mmol/g ist deutlich höher, als dass man noch von einer Messungenauigkeit sprechen kann.

Laut Herstellerangaben liegt die Kationenaustauschkapazität von Bentonit bei 0,70 mmol/g bis 0,85 mmol/g [60]. Die gemessene Austauschkapazität von 1,9 mmol/g liegt also deutlich über diesem Messwert. Auch in der Literatur liegen die Kationenaustauschkapazitäten von Bentonit weit unterhalb des Messwerts, bei etwa 0,53 mmol/g bis 0,91 mmol/g [61].

Über gemessene Anionenaustauschkapazitäten der untersuchten Stoffe finden sich keine Angaben in der Literatur. Die Messwerte lassen sich daher nicht bewerten.

Diese große Abweichung der gemessenen Kationenaustauschkapazität von Bentonit und Zeolith zu den Herstellerangaben kann auf verschiedene Fehlerquellen hinweisen. Zum einen ist zu bedenken, dass keine Kenntnis über die Bestimmungsmethode, welche vom Hersteller angewandt wurde vorliegt. Die doch recht ungenaue Angabe der Kationenaustauschkapazität von 0,70 mmol/g bis 0,85 mmol/g [60] für Bentonit ist daher entweder über eine ungenaue Messmethode, oder durch chargenspezifische Unterschiede zu erklären.

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass Zeolith und Bentonit Ammonium adsorbieren und die Adsorption durch das Langmuir-Modell beschrieben werden kann. Bei Zeolith wurde in diesem Versuch die größte maximale Beladung von 21 mg/g  $\text{NH}_4^+$  gemessen. Für Bentonit ergab sich eine maximale Beladung von 16 mg/g  $\text{NH}_4^+$ .

In der Literatur finden sich für die Adsorption von Ammonium an Zeolith weitaus höhere Beladungen mit Ammonium. Bei einem Zeolith der Partikelgröße von 1-2 mm wurde beispielsweise eine maximale Beladung von 58,4 mg/g  $\text{NH}_4^+$  gemessen [62]. Es sind also durchaus höhere Adsorptionskapazitäten denkbar. Dies hängt damit zusammen, dass Zeolithe sehr unterschiedlich in Beschaffenheit und Zusammensetzung sind. Es ist daher wahrscheinlich, dass synthetische Zeolithe größere Beladungen mit Ammonium zulassen.

#### Pufferkapazität der verschiedenen Zuschlagstoffe

Zur Regelung des pH-Wertes können Neutralisationsmittel zum Einsatz kommen. Bei schlecht gepufferten Systemen kann die Pufferkapazität durch Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , oder  $\text{NaCO}_3$  angehoben werden. Eine Erhöhung der Pufferkapazität beseitigt das Problem allerdings nicht zwangsläufig, da sich weiter organische Säuren anreichern können. [4]

Novais et al. hat zweierlei Geopolymere auf Abfallbasis als pH-Regulatoren im Biogasprozess getestet. Durch die pH-Stabilisierung konnte verhindert werden, dass der pH-Wert zu sauer wird und in Folge dessen wurde eine Methanausbeute von 78 Vol% erreicht. [63]

Abbildung 4.10 zeigt die Pufferkapazität der anorganischen Zuschlagstoffe Braunkohlekoksstaub C-85, Bentonit StabiSil P7 und Biokohle. Mit steigender Konzentration des Zuschlagstoffes, erhöht sich auch der TAC-Wert. In den Biogasbatchversuchen hat sich bestätigt, dass die anorganischen Zuschlagstoffe die Inhibitoren abpuffern können (Abbildung 4.18, Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20), allerdings wirkt sich eine zu hohe Konzentration anorganischer Zuschlagstoffe eher negativ auf den Biogasprozess aus (Abbildung 4.17, Abbildung 4.21).

## **5.2 Biogassubstrate mit potentiell hemmender Wirkung auf den Biogasbatchprozess**

### Ziegenmolke

In Kapitel 4.3.1 wurden verschiedene Konzentrationen des eingesetzten Substrates verwendet. Parallel wurde der pH-Wert und der FOS/TAC-Wert bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass eine steigende Molkekonzentration negativ auf den pH- und FOS/TAC-Wert auswirkt.

Novais et al. bestätigen diese Ergebnisse mit ihren Versuchen. Als Substrat wurde Molkepulver verwendet und im Batchprozess getestet. Als Anfangs-pH-Wert wurde pH 7,04 gemessen. Dieser fiel am ersten Tag direkt auf pH 4,68 ab. Nach 21 Tagen wurde erneut der pH-Wert gemessen und betrug nur noch pH 4,42. Als Ursache gibt Novais et al. die schnelle Vergärbarkeit des Substrates und die daraus resultierende schnelle Säureproduktion an. [63]

### Verschiedene nicht inhibierende Biogassubstrate

Aufgrund der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Gründe wurde eine Inhibierung durch diese Substrate vermutet. Da die Versuchsansätze aber gemäß der VDI-Richtlinie 4630 angesetzt wurden ( $f \leq 0,5$ ), ist keine Inhibierung aufgetreten. Bei dem Einsatz einer höheren Konzentration bzw. bei der Verwendung im kontinuierlichen Prozess mit einer hohen Raumbeladung, könnte es jedoch zu einer Inhibierung kommen. Dies wurde aber in diesem Projekt nicht weiter untersucht.

### 5.3 Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im Biogasbatchprozess

#### Bentonite StabiSil P7 und Ziegenmolke als Substrat

Aus dem mikroskopischen Befund aus Kapitel 4.6.1 geht hervor, dass sich Bentonit nicht als Immobilisierungsträger für Mikroorganismen eignet. Die Partikel sind viel zu klein, dass Mikroorganismen darauf Platz haben könnten. Dennoch geht aus den Versuchen am Gärtteststand hervor, dass Bentonit einen positiven Effekt auf die Kinetik der Biogasproduktion besitzt. Zu sehen ist dies anhand Abbildung 4.16. Der Verlauf der Kurve von „Molke“ hat zunächst eine geringere Steigung, als die zu vergleichende Probe mit Bentonit. Der große Unterschied im Verlauf legt nahe, dass Bentonit als Adsorbens organischer Säuren wirkt. Zu Anfang des Versuchs wird das Substrat während der Acidogenese in organische Säuren umgesetzt. Dadurch verschiebt sich der pH-Wert außerhalb des für die methanogenen Archaeen optimalen, neutralen bis leicht alkalischen Bereichs. Diese sind für ein leicht alkalisches Milieu optimiert, da sie die Protonen aus der Umgebung zur Methanbildung nutzen. Bei einem zu niedrigen pH-Wert arbeiten die Archaeen zu langsam und sind dadurch zu diesem Zeitpunkt der limitierende Faktor. Das Substrat wird dabei nicht schnell genug umgesetzt, wodurch sich die geringere Wachstumsgeschwindigkeit erklären lässt.

Diese Einschränkung scheint nicht für Bentonit zu gelten. Die Biogasproduktion ist nicht limitiert, was bedeutet, dass die Methanogenese hier sofort ungehindert abläuft. Zu erkennen ist dies an der Kurve „Molke + Bentonit“ bei der die Biogasproduktion zu Versuchsstart schon deutlich ansteigt. Bentonit hat offensichtlich einen positiven Einfluss auf die Kinetik der Biogasproduktion und die Aktivität der methanogenen Bakterien. Diese Beobachtung legt nahe, dass sich der pH-Wert aufgrund des Bentonits nicht ändert, wodurch die Methanogenese in voller Geschwindigkeit ablaufen kann. Eine denkbare Erklärung wäre, dass sich Bentonit als Adsorbens organischer Säuren verhält und somit den pH-Wert auf einem konstanten Level hält.

Dass sich Bentonit nicht als Immobilisierungsträger für Mikroorganismen eignet wurde aufgrund der lichtmikroskopischen Bilder angenommen.

#### Ziegenmolke als Substrat mit verschiedenen Wirkkonzentrationen des Bentonites StabiSil P7

Nachdem in diesem Versuch keine Inhibierung festgestellt werden konnten, wurde die Säureanalytik (Kapitel 4.1.1) und die Lactosemessung der Molke (Kapitel 4.1.2) mit einbezogen, um vorab einen Eindruck zu bekommen, ob die jeweilige Molke zu einer Inhibierung führt.

Die Verringerung der Biogasproduktion durch die hohe Konzentration des anorganischen Zuschlagstoffes kommt vermutlich durch eine ionogene Wirkungsweise zustande. Das bedeutet, dass die Inhibitoren (z.B. gebildete Säuren) an dem anorganischen Zuschlagstoff gebunden bleiben und nicht über das Gleichgewicht wieder an die flüssige Phase abgegeben werden. Aufgrund der fehlenden Säuremoleküle kann das ursprüngliche Biogaspotential des Ausgangssubstrats nicht erreicht werden.

Desai und Madamwar bestätigen die Annahme, dass eine Erhöhung der Bentonit- und Aktivkohlekonzentration zu einer Erhöhung der Biogasproduktion führt. Allerdings benutzten diese Forscher einen Bentonitkonzentration von 0,4 %. [64] Eine 10-fache Erhöhung dieser Konzentration hat eher einen nachteiligen Effekt (siehe Abbildung 4.17).

### Ziegenmolke und Bentonit StabiSil P7 mit integrierter pH-Messung

Bentonit StabiSil P7 hat die Fähigkeit einer Übersäuerung im Biogasreaktor entgegen zu wirken und die Biogasproduktion zu unterstützen. Eine gravierende Auswirkung auf den pH- oder FOS/TAC-Wert konnte in diesem Versuch nicht festgestellt werden. Allerdings zeigt sich, dass höhere FOS-Werte im Biogasprozess toleriert werden (Tabelle 4.14). Das Biogasvolumen während der Inhibierung und zu Ende des Biogasprozesses nimmt mit Bentonit StabiSil P7 um 8 % bzw. 12 % zu.

Novais et al. berichten von einer Stabilisierung des pH-Wertes durch die Zugabe der verwendeten Geopolymere. Mit der höchsten Konzentration (8 %) der beiden verwendeten Geopolymere konnten sie den pH-Wert teilweise drastisch anheben (zum Ende des Versuches pH 10 bis pH 11,5). Mit geringeren Konzentrationen (2 % und 4 %) konnte der pH in einem leicht sauren bis leicht basischen Bereich gehalten werden. [63]

### Fermentationsrückstände Vitaminherstellung

Die Bildung von mehreren Plateaus bei der Biogasbildung weist auf eine Diauxie hin (Abbildung 4.20). Nach anfänglichem Umsatz eines leicht verstoffwechselbaren Inhaltsstoffes (erstes Plateau) werden, nach entsprechender Adaptionszeit der Mikrobiologie, weitere Inhaltsstoffe zu Biogas umgesetzt bis diese verbraucht sind (2. Plateau).

Im Fall der eingedickten Fermentationsrückstände werden diese weiteren Inhaltsstoffe im beobachteten Versuchszeitraum noch nicht verstoffwechselt (keine 2. Plateaubildung zu beobachten).

Das eingesetzte Bentonit StabiSil P7 zeigt im Fall der nicht eingedickten Fermentationsrückstände eine ca. 10 % Erhöhung der Biogasmenge, sowie eine deutlich schnellere Umsatzgeschwindigkeit. Diese könnte in einem kontinuierlichen Biogasreaktor zu kleinerem Reaktionsvolumen bei konstanter Beschickungsrate oder zu höherer Beschickungsrate bei konstantem Reaktorvolumen führen.

Die grundsätzlichen Verbesserungen hinsichtlich der Biogasbildungskinetik und der absoluten Menge an gebildetem Biogas weist darauf hin, dass im vorliegenden Fall der Fermentationsreststoffe der anorganische Zuschlagstoff evtl. wachstumshemmende Zwischenprodukte abpuffert. Inwieweit diese Ergebnisse auch in einem kontinuierlichen System positive Wirkung zeigen, sollte in einem gesonderten Versuch überprüft werden, war aber nicht mehr Bestandteil dieses Projektes.

### Braunkohlekoks C-85

In Abbildung 4.21 sind bei allen Verläufen eine (größtenteils) zweistufige Hemmung zu erkennen. Die Biogaskurve ohne die Zugaben von anorganischen Zuschlagstoffen zeigt, dass nach ca. 30 Tagen eine komplette Verstoffwechslung des Substrates stattgefunden hat.

Barth und Behnke [48] schreiben, dass verschiedene Kohlenhydrate in der Molke vorkommen. Genannt werden neben Lactose als dominierender Zucker die Glucose, Galactose, Lactulose sowie ca. 30 weitere Oligosaccharide. Die Lactulose entsteht nur durch Erhitzung oder Alkalisierung.

Die verwendete Sauermolke entsteht in einer Käserei. Im Käsereiprozess wird unter anderem die Milch erhitzt und Lactulose (kann) entstehen.

Das Vorkommen von Glucose und Galactose würde den sofortigen Anlauf der Biogasproduktion am ersten Tag erklären. Diese Kohlenhydrate sind leicht verstoffwechselbar und müssen nicht erst gespalten werden.

Ab Tag 2 wird der Stoffwechsel der Mikroorganismen so umgestellt, dass sie fähig sind die vorhandene Lactose in Galactose und Glucose zu spalten. An Tag 17 ist nun auch diese Substratquelle aufgebraucht und es kommt zu einer erneuten Stoffwechsellumstellung (Tag 17 bis 22).

Das „letzte“ vorhandene Substrat ist die Lactulose. Diese muss gespalten werden in Galactose und Fructose. Vermutlich ist die Lactulose für die Mikroorganismen schwerer verstoffwechselbar als die Lactose.

### Biokohle

Bamdad et al. (2017) vergleichen verschiedene Biokohlen mit Aktivkohle und vertreten die Meinung, dass Biokohlen eine Alternative zur Aktivkohle darstellen, da diese ein umweltfreundliches und kostengünstiges Adsorbent darstellen. [65]

In der Arbeitsgruppe von Professor Kray an der HS Offenburg wird Biokohle produziert und potentielle Anwendungsfelder getestet. Aus diesem Grund wurde die Biokohle in die Screeninguntersuchung mit aufgenommen und auf ihre Wirkung im Biogasbatchprozess untersucht.

Die Ergebnisse in Kapitel 4.4.3 zeigen, dass eine geringe Konzentration der Biokohle (0,5 %) zu einer Verbesserung der Inhibierung bis zu 17,3 % führen. Auch der Endwert ist um 12,2 % höher als ohne Biokohle. Bei den höheren Konzentrationen ist ebenfalls eine Verbesserung der Inhibierung zu erkennen, allerdings wesentlich geringer als bei 0,5 % Biokohle (vgl. Tabelle 4.17). Die Endwerte bei Verwendung höherer Biokohlekonzentrationen differieren deutlich. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Biokohle auch, für die Biogasproduktion notwendige, Stoffe adsorbiert und diese den Biogasbakterien nicht mehr zur Verfügung stehen. Daraus resultieren dann die Endwerte die der Molke ohne Biokohle entsprechen. Hierzu müssten die Adsorptionsisothermen der Mikronährstoffe mit den jeweiligen anorganischen Zuschlagstoffen aufgenommen werden. Dies war aber nicht mehr Bestandteil dieses Forschungsprojekts.

Cuetos et al. verwendeten Geflügelblut als Substrat und stabilisierten den Prozess mit Aktivkohle. Im Batch Biogas Versuch konnten Sie gerademal 46,5 L/kg VS erreichen mit einem Ammoniumwert von 4500 mg/L. Während des Biogasprozesses erreichten die VFA einen Wert von 2184 mg/L (C3-C5 Säuren: 350 mg/L). Die hohen Säure- und Ammoniumwerte führten vermutlich zu der Inhibierung in diesem Prozess. Im Parallelversuch wurde mit ansteigender Konzentration Aktivkohle zugegeben. Dies führte zu einer Reduktion der Ammoniumwerte (auf ca. 3000 -3500 mg/L) und einer Verbesserung des Batchprozesses mit bis zu 317 L CH<sub>4</sub>/kg VS. [53]

## 5.4 Einfluss der anorganischen Zuschlagstoffe auf inhibierende Substrate im kontinuierlichen Biogasprozess

### Bentonit StabiSil P7

Im folgenden werden die Ergebnisse unter verschiedenen Gesichtspunkten verglichen und diskutiert.

### Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf Schlammvolumina und Umwälzung

Das Schlammvolumen bzw. die Durchmischung im Reaktor wurde als limitierender Faktor identifiziert. Die elementare Bedeutung einer ausreichenden Durchmischung für die Biogasproduktion ist bereits hinreichend bekannt. Kaltschmitt schreibt zum Beispiel: „...Während des Gärprozesses wird der Abbau durch eine gute Durchmischung des Gärgutes gefördert; dadurch werden Substrat- und Nährstoffgradienten ausgeglichen und der Kontakt zwischen Bakterien und Substrat wird intensiviert. Darüber hinaus wird die Ausgasung des Substrates gefordert und Sink- bzw. Schwimmschichten können vermieden bzw. zerstört werden...“ [51] Weiland weist darauf hin, dass die Ursache von Prozessstörungen nicht nur bei einem Mangel an Mikro- und Makronährstoffen oder dem Eintrag von Hemmstoffen zu suchen ist, sondern oft auch bei einer unzureichenden Durchmischung [66]. Auch Jäkel und Mau geben – allerdings ohne Nennung eines Vergleichsniveaus – an, dass der Gasertrag bei Erreichen einer vollständigen Durchmischung um 10 % steigen kann [67]. Tatsächlich konnte in diesem Forschungsprojekt im Laborreaktor, alleine durch die Steigerung des Schlammvolumens, eine Steigerung des Methanvolumenstroms um 80 % (von 0,35 L/h auf 0,63 L/h) erzielt werden.

Die bei der Firma Monte Ziege wie auch im Laborreaktor eingesetzte Mischtechnik mittels externer Rezirkulation ist für Substrate mit geringem Trockenmassegehalt prinzipiell durchaus geeignet. Ein Schwachpunkt bei der verfahrenstechnischen Gestaltung von Biogasanlagen ist aber oft, dass die Rühr- bzw. Mischintervalle und -zeiten in der Regel empirisch festgelegt werden. In der Folge bleiben die Anlagen oft hinter den wirtschaftlichen Erwartungen der Betreiber zurück. [68]. Über Erfahrungswerte anderer Anlagenbetreiber konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden. Ein Lösungsansatz für rührwerksdurchmischte Fermenter wurde 2006 von Hennig, Grän-Heedfeld und Deerberg vorgestellt. Sie untersuchten das Potential von Strömungssimulationen mittels CFD für die Beurteilung von Rührwerkstechnik. Ihr Fazit war, dass die Strömungsverhältnisse mittels CFD gut wiedergegeben werden können. Allerdings sindunter anderem noch Modellanpassungen nötig [68]. Eine solche Simulation wäre sicher auch für Fermenter mit externer Rezirkulation denkbar.

Im Falle der Firma Monte Ziege wäre zunächst ein deutlich einfacheres Vorgehen sinnvoll: Bei Monte Ziege werden derzeit keine Schlammstände in den einzelnen Reaktoren ermittelt, obwohl dies einfach möglich wäre. Probenahmestellen in verschiedenen Höhen sind dort bereits installiert. Eine erste wichtige Maßnahme wäre es also, regelmäßige Probennahmen in die Betriebsroutine zu integrieren. So könnte verifiziert werden, ob die geringen Schlammvolumina, die bei der Laboranlage beobachtet wurden, auch bei der Großanlage gegeben sind. Falls sich die Vermutung bestätigt, dass eine unzureichende Durchmischung vorliegt, sollten die Umpumpintervalle verlängert werden. Diese Maßnahme wurde vor Projektbeginn bereits einmal für kurze Zeit ausgetestet und hatte nicht zum Erfolg geführt. Im Projekt hat sich aber klar gezeigt, dass eine Steigerung oft erst deutlich verzögert eintritt. Ein kurzer Testlauf über wenige Tage ist also nicht aussagekräftig.

Einschränkend muss ergänzt werden, dass sich die beiden Anlagen in der Führung des Umwälzstromes unterscheiden: Im Projekt wurde der Reaktorinhalt oben abgezogen und von unten wieder in den Reaktor zurückgepumpt. Diese Betriebsweise wurde gewählt, da es bereits vor Projektbeginn aufgrund der fehlenden Konusspülung zu Verstopfungen gekommen war. [30] Bei der Firma Monte Ziego wird der Schlamm unten abgezogen und oben in den Reaktor zurückgeführt. Dies ist ohne Verstopfen möglich, da die Reaktoren eine Konusspülung besitzen, mit der der abgesetzte Reaktorinhalt aufgewirbelt werden kann. Von oben sinkt der Schlamm nach dem Umpumpen durch den Behälter wieder nach unten. Dabei passiert er immer wieder eine möglicherweise oben aufschwimmende Molkeschicht, was vermutlich einen besseren Kontakt zwischen Molke und Schlamm bewirkt.

### Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf den Einfluss des Bentonits

In einem Laborpraxisprojekt an der Hochschule Offenburg wurde für die Biogasproduktion bereits Bentonit eingesetzt. Anfangs wurde angenommen, dass das Bentonit sich als Immobilisierungsträger für Mikroorganismen eignet. Diese Vermutung wurde in dem Vorgängerprojekt mithilfe von Batchversuchen widerlegt. Dennoch zeigte sich ein positiver Effekt des Bentonits auf die Biogaskinetik. Die Versuchsergebnisse legen nahe, dass das Bentonit als Adsorbens für die gebildeten organischen Säuren wirkt [29]. Da für die Biogasproduktion in diesem Projekt ausschließlich Molke als Substrat verwendet wurde, ist die Methanogenese limitierend für den Gesamtprozess. Durch die Molke liegen leicht abbaubare Verbindungen für die Säurebildner vor, welche sich dadurch schneller vermehren. Ohne Bentonit sinkt der pH-Wert unter das pH-Optimum für die Methanbildung bei pH 7,0 bis pH 7,5 und die Methanbildner sind gehemmt [51].

Die Feedzugabe des Laborreaktors erfolgte pH-geregelt. Sobald die obere eingestellte Grenze einen pH-Wert von pH 6,9 überschritten hatte, wurde solange Molke hinzugepumpt bis ein unterer pH-Wert von pH 6,8 unterschritten war. Anschließend wurde die Molkepumpe wieder ausgeschaltet. Bei dem Methanvolumenstrom konnte eine Steigerung von 97 % erreicht werden (von 0,63 L/h auf 1,24 L/h). Auch die Methanproduktionsrate konnte von 0,6 L/(h·L Molke) auf 0,8 L/(h·L Molke) erhöht werden, was die Annahme des Bentonits als Adsorbens für die Säuren stützt. Bei Anwesenheit von Bentonit wird die Methanogenese durch die gebildeten organischen Säuren nicht verlangsamt, da das Bentonit diese adsorbiert. Dies spiegelt sich auch im Anstieg der hydraulischen Belastung um 149 % (0,65 mL/(h·L) auf 1,57 mL/(h·L), von durch die Bentonitzugabe wieder. Durch die puffernde Wirkung kann mehr Molke zugeführt werden. Dadurch werden wiederum während der Acidogenese mehr Säuren gebildet. Diese werden durch die bei voller Geschwindigkeit ablaufende Methanogenese schneller in Methan umgewandelt. Tatsächlich tritt eine Steigerung erst nach einer Zeitspanne bei allen betrachteten Messwerten (Methanvolumenstrom, Methanproduktionsrate und hydraulische Belastung) von 23 bis 30 Tagen auf. Dies stützt die Annahme, dass die Mikroorganismen sich erst vermehren und adaptieren müssen. Außerdem zeigte das CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-Verhältnis, dass es zu keiner Versäuerung des Prozesses kam, obwohl die Molkezufuhr erhöht wurde.

### Braunkohlekoksstaub C-85 [42]

Im kontinuierlichen Prozess wurde mit Molke als Substrat und Braunkohlekoksstaub C-85 (2 %) Biogas produziert. Zuerst wurde die Fütterrate erhöht, um eine höhere Biogasproduktion zu erreichen und einen optimalen, maximalen Fütteratenbereich zu finden. Diese Abhängigkeit bestätigt auch die Literatur. Antonopoulou et al. bestätigt, dass eine höhere Fütterrate zu einer höheren Produktivität führt und, wie erwartet steigt die Säurekonzentration. [69] In diesem Versuch wird dies bestätigt, da mit Erhöhung der Fütterrate auch die Säurekonzentration ansteigt, worauf die FOS/TAC-Werte hindeuten.

Hansen et al. berichtet ebenfalls von positiven Effekten im kontinuierlichen Biogasprozess bei der Addition von Aktivkohle (1,5 %). Es hat positiven Einfluss auf die Biogas- und Methanausbeute, somit erreicht der Reaktor mit Additiven schneller den stationären Zustand als ohne Additive. Die Aktivkohle hat eine positive Wirkung auf die Prozessstabilität. Bestätigt wurde dies durch die niedrigeren Säurekonzentrationen (mit Aktivkohle) als ohne Aktivkohle. [70] Im vorliegenden Experiment wurde der Braunkohlekoksstaub C-85 zum Ende hin ausgeschlichen. Daraufhin stieg die Säurekonzentration und der Prozess wurde instabil.

### Fehlerdiskussion

Es wurde angenommen, dass es sich bei der Laboranlage um eine maßstabsgetreue Nachbildung der Pilotanlage handelt. Tatsächlich weisen die beiden Anlagen aber Unterschiede auf. Ein wichtiger Unterschied ist der, dass die Pilotanlage im Gegensatz zur Laboranlage eine Konusspülung besitzt. Dadurch kann der Schlamm in der Pilotanlage unten abgezogen und oben wieder in den Reaktor zurückgeführt werden. Beim Absinken passiert der Schlamm dadurch immer wieder eine möglicherweise oben aufschwimmende Molkeschicht, was vermutlich einen besseren Kontakt zwischen Molke und Schlamm bewirkt.

Ein weiterer Unterschied findet sich bei den Umwälzintervallen. Bei der Pilotanlage wird nur in Intervallen umgepumpt, in der optimierten Laboranlage kontinuierlich. Dies hat wahrscheinlich ebenfalls Einfluss auf den Biogasprozess. Eventuell wird das Zusammenspiel der verschiedenen Mikroorganismen durch die kontinuierliche Umwälzung gestört. Im Gespräch mit der Firma Ecobel ergab sich, dass an der Pilotanlage bereits häufigere Umpumpintervalle ausgetestet wurden, dies jedoch nicht zu einem höheren Biogasertrag führte.

Auf eine Umrechnung der gemessenen Biogasvolumina auf Normbedingungen wurde im Rahmen dieser Projektarbeit verzichtet. Da sich das Projekt aber über mehrere Monate erstreckte, schwankten die Temperaturen und Luftdrücke zum Teil deutlich. Dadurch sind die Ergebnisse eventuell leicht verzerrt.

Auch andere Parameter hatten eventuell unbemerkt Einfluss auf die Messergebnisse. Die Feststoffanteile der Molke beispielsweise setzten sich bei langer Standzeit im Vorlagebehälter ab. Der Vorlagebehälter wurde zwar immer wieder geschüttelt, um eine bessere Durchmischung zu erreichen. Dies geschah jedoch nur in unregelmäßigen Abständen von einigen Tagen. Es ist also wahrscheinlich, dass die dem Reaktor zugeführte Molke bei gleicher Charge zum Teil sehr unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung war. Auch Unterschiede zwischen verschiedenen Molkechargen könnten eine Rolle spielen. Die einzelnen Chargen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher charakterisiert.

## 5.5 Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger

### Lichtmikroskopische Untersuchung von Molke, Bentonit und Inokulum [29]

Aus dem mikroskopischen Befund aus Kapitel 4.6.1 geht hervor, dass sich Bentonit nicht als Immobilisierungsträger für Mikroorganismen eignet. Die Partikel sind viel zu klein, dass Mikroorganismen darauf Platz haben könnten. Aufgrund der lichtmikroskopischen Bilder kann angenommen werden, dass sich Bentonit nicht als Immobilisierungsträger für Mikroorganismen eignet.

## 5.6 Anlagenbetrieb Monte Ziego

Im folgenden Abschnitt wird die Effizienz der Pilotanlage mit der Laboranlage der Hochschule Offenburg verglichen.

Da der Laborbiogasreaktor eine maßstabsgetreue Nachbildung des Biogasreaktors der Pilotanlage ist und beide Biogasanlagen dasselbe Substrat vergären, können die beiden Anlagen über das berechnete Volumenverhältnis miteinander verglichen werden. Für die Laboranlage werden bei diesem Vergleich nur Ergebnisse berücksichtigt, die nach der Optimierung der Anlage erzielt wurden. Bei der Pilotanlage werden die vorhandenen Messwerte von April und Mai 2015 verwendet.

Eine der wichtigsten Größen einer Biogasanlage ist die Methanproduktivität. Sie sagt aus, wieviel ( $\text{m}^3$  Methan/ $\text{m}^3$  Reaktorvolumen und d) produziert werden. Die Methanproduktivität folgt also direkt aus dem Methanvolumenstrom und dem Reaktorvolumen und eignet sich zum Vergleich verschiedener Reaktoren. Die Methanproduktivität ist deshalb so wichtig, da bei der anaeroben Vergärung Methan das gewünschte Produkt ist. Bei der Pilotanlage liegt die Methanproduktivität bei  $0,45 \text{ m}^3 \text{ Methan}/(\text{m}^3 \text{ Reaktorinhalt} \cdot \text{d})$ . Bei der Laboranlage hingegen wurde ein Wert von  $0,71 \text{ m}^3 \text{ Methan}/(\text{m}^3 \text{ Reaktorinhalt} \cdot \text{d})$  erreicht. Dies bedeutet eine Steigerung von 58 % gegenüber der Pilotanlage.

Auch bei der hydraulischen Belastung ist die Laboranlage deutlich besser als die Pilotanlage. Die hydraulische Belastung gibt an, wieviel (L Molke/h und L Reaktorvolumen) in den Biogasreaktor gepumpt wurden. Bei der Pilotanlage wurden  $0,92 \text{ L Molke}/(\text{h} \cdot \text{L Reaktorvolumen}) \cdot 10^{-3}$ , bei der Laboranlage  $1,57 \text{ L Molke}/(\text{h} \cdot \text{L Reaktorvolumen}) \cdot 10^{-3}$  in den Reaktor gepumpt. Dies entspricht einem Plus von 71 %. Es ist also zu erkennen, dass die Laboranlage eine deutlich höhere Auslastung als die Pilotanlage hat. Allerdings geht dies mit einer Reduzierung der Methanausbeute einher. Die Methanausbeute liegt bei der Pilotanlage bei etwa  $30 \text{ L Methan}/\text{L Molke}$ . Bei der Laboranlage hingegen nur bei ungefähr  $20 \text{ L Methan}/\text{L Molke}$ . Ein Grund für die geringere Methanausbeute der Laboranlage liegt in der geringeren Verweilzeit. Der Biogasbiologie hat für eine vollständige Methanisierung nicht ausreichend Zeit.

Bei der Zusammensetzung des entstandenen Biogases sind die beiden Anlagen sehr ähnlich. Im Biogas sind jeweils durchschnittlich 52 % Methan enthalten. Dieser Wert liegt nur knapp unter dem in der Literatur aufgeführten Wert von 53,5 % [71] und resultiert aus der stöchiometrischen Zusammensetzung des Biogassubstrats.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Laboranlage der Hochschule Offenburg nach der Optimierung deutlich bessere Werte als die Pilotanlage aufweist. Als Grund könnte die unterschiedliche Durchmischung der beiden Biogasreaktoren in Betracht gezogen werden. Bei dem Laborbiogasreaktor wird der Reaktorinhalt kontinuierlich umgepumpt, während bei Monte Ziego nur

jede Stunde für zwei Minuten umgepumpt wird. In der übrigen Zeit setzt sich der Schlamm mit den darin enthaltenen Mikroorganismen ab, wodurch diese nicht mehr optimal mit Nährstoffen versorgt werden. Für die Pilotanlage wäre es sicher von Vorteil, mehr Umpumpintervalle durchzuführen und das Schlammvolumen im Reaktor in regelmäßigen Abständen zu überprüfen.

## 6 Ausblick

Es hat sich gezeigt, dass eine allgemeingültige Vorhersage hinsichtlich des inhibierenden Verhaltens eines neuen Biogassubstrats schwierig ist. Neben der Konzentration an leicht metabolisierbaren Zuckern spielen die Konzentration an weiteren Mikro- und Makroelementen, der Zusammensetzung von Cosubstraten oder die Prozessführung (z.B. hydraulische Verweilzeit) eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund sind für jedes neue Biogassubstrat Voruntersuchungen hinsichtlich des Inhibierungspotentials und der maximalen Einsatzkonzentration der eingesetzten anorganischen Zuschlagstoffe zwingend notwendig. Da die Konzentration der flüchtigen organischen Säuren ein wichtiger Parameter zur Beurteilung des Inhibierungspotentials darstellt, ist diese ebenfalls kontinuierlich in den Voruntersuchungen mit zu bestimmen. Hierbei spielt die Analytik der Propionsäurekonzentration als Inhibitor eine wichtige Rolle.

In dem durchgeführten Projekt hat sich die, an der Hochschule Offenburg hergestellte, Biokohle als sehr guter anorganischer Zuschlagstoff erwiesen. Biokohle wird vermehrt zur dauerhaften Fixierung von Kohlendioxid zur Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Bilanz mittels Pyrolyse oder hydrothermale Carbonisierung (HTC) hergestellt. Die bisherigen Erkenntnisse belegen das Potenzial von Biokohlen zur Verbesserung von Bodenfunktionen (z.B. Nährstoff- und Wasserhaushalt, Bodenreaktion, Bindung von Schadstoffen, Ertragsfähigkeit) vor allem in solchen Böden, die entsprechende Defizite aufweisen. Neben einer Bodenverbesserung fördern besonders Pyrolysekohlen aufgrund ihrer hohen Stabilität auch die C-Sequestrierung in Böden. Zudem kann die Biokohle beim Einsatz in einer Biogasanlage als Besiedelungsmatrix für Biogasbakterien dienen [104]. Dies könnte dazu führen, dass bei sehr hohen Beladungsraten einer Biogasanlage die Mikroorganismen weniger stark ausgespült werden und der Biogasprozess auch unter diesen Bedingungen stabil gehalten werden kann. Hierzu wären weitere, strukturierte Untersuchungen notwendig.

Die Ergebnisse der anorganischen Zuschlagstoffe (Bentonit, C85) an der Biogasanlage der Fa. Monte Ziego haben gezeigt, dass die positiven Effekte, die in den Laborversuchen ermittelt worden sind, sehr wohl auf eine kleine Biogasanlage im halbtechnischen Maßstab übertragen werden können.

Ein Einsatz in einer Biogasanlage im technischen Maßstab steht jedoch noch aus und wäre in Verbindung mit den anorganischen Zuschlagstoffen C85 oder Biokohle angeraten.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., 2013.
- [2] S. Kunst, „Mikrobiologische Grundlagen,“ in *Anaerobtechnik*, Heidelberg, Springer-Verlag, 2005, pp. 23-48.
- [3] P. Weiland, „Biogas production: current state and perspectives,“ Springer-Verlag, Braunschweig, 2009.
- [4] H. Kroiss und K. Svardal, „Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge,“ in *Anaerobtechnik*, Heidelberg, Springer-Verlag, 2005, pp. 49-86.
- [5] F. Scholwin, W. Edelmann und J. Liebetrau, „Biogaserzeugung- und nutzung,“ in *Energie aus Biomasse; Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Heidelberg, Springer-Verlag, 2009.
- [6] Bagi et al., „Biotechnological intensification of biogas production,“ Springer-Verlag, Szeged, Ungarn, 2007.
- [7] Apples et al., „Principles and potential of the anerobic digestion of waste-activated sludge,“ *Progress in Energy and combustion Science*, Bd. 34, pp. 755-781, 2008.
- [8] Andrade et al., „Biogasgewinnung aus Grassilage: Prozessstabilität,“ *Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science*, Bd. 3, pp. 529-538, 2009.
- [9] Chen et al., „Inhibition of anerobic digestion process: A review,“ *Bioresource Technology*, Bd. 99, pp. 4044-4064, Juli 2008.
- [10] Hansen et al., „Anaerobic digestion of swine manure: Inhibition through ammonia,“ *Water Research*, Bd. 32, Nr. 1, pp. 5-12, 1998.
- [11] P. Weiland und C. Rieger, „Prozessstörungen frühzeitig erkennen,“ *BIOGAS Journal*, Nr. 04/2006, pp. 18-20, 2006.
- [12] Koch et al., „Hilfsmittleinsatz bei der Biogaserzeugung – Überblick und Erfahrungen aus Labor und Praxis,“ *Gülzower Fachgespräche*, Bd. 35, 2010.
- [13] Marín-Pérez et al., „Mehr Gas aus Gras,“ *BIOGAS Journal*, pp. 72-75, April 2009.
- [14] M. Stieg, „Untersuchungen einer Biogasanlage im Hinblick auf verbesserte Biogasproduktion durch Zusatzmittel,“ Raumberg- Gumpenstein , 2006.
- [15] R. Kretschmar, „Chemische Eigenschaften und Prozesse,“ in *Lehrbuch der Bodenkunde*,

- Heidelberg, Spectrum Akademischer Verlag, 2010, pp. 121-170.
- [16] A. Silber, B. Bar-Yosef, S. Suryano und I. Levkovitch, „Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature and pre-use as growth substrate,“ *Geoderma* 170, pp. 159-167, 2012.
- [17] O. Bello, K. Adegoke und R. Oyewole, „Insights into the Adsorption of Heavy metals from Wastewater Using Diatomaceous Earth,“ *Separation Science and Technology*, 2014.
- [18] H. Hadjar, B. Hamdi und C. Ania, „Adsorption of p-cresol on novel diatomite/carbon composites,“ *Journal of Hazardous Materials* 188, pp. 304-310, 2011.
- [19] A. Nielsen, K. Christensen und H. Moller, „Inline NH<sub>3</sub> removal from biogas digesters,“ *Biomass and Bioenergy* 50, 2013.
- [20] X. Jiang, J. Hayashi, Z. Sun und L. Yang, „Improving biogas production from protein-rich distillery waste water by decreasing ammonia inhibition,“ *Process chemistry* 48 (11), p. 1778, 2013.
- [21] M. Bajaj und J. Winter, „Biogas and biohydrogen production potential of high strength automobile industry wastewater during anaerobic degradation,“ *Journal of Environmental Management* 128, p. 522, 2013.
- [22] J. Jiménez, Y. Guardia-Puebla, M. Cisneros-Ortiz, J. Morgan-Sagastume, G. Guerra und A. Noyola, „Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig-manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive,“ *Chemical Engineering Journal* 259, pp. 703-714, 2015.
- [23] X. Wang, L. Zhang, B. Xi, W. Sun, X. Xia, C. Zhu, X. He, M. Li, T. Yang, P. Wang und Z. Zhang, „Biogas production improvement and C/N control by natural clinoptilolite addition into anaerobic co-digestion of *Phragmites australis*, feces and kitchen waste,“ *Bioresourcetechnology* 180, pp. 192-199, 2015.
- [24] F. Xu, Y. Li, X. Ge, L. Yang und Y. Li, „Review - Anaerobic digestion of food waste - Challenges and opportunities,“ *Bioresourcetechnology* 247, pp. 1047-1058, 2018.
- [25] C. P. C. Bong, L. Y. Lim, C. T. Lee, J. J. Klemeš, C. S. Ho und W. S. Ho, „The characterisation and treatment of food waste for improvement of biogas production during anaerobic digestion - A review,“ *Journal of Cleaner Production* 172, pp. 1545-1558, 2018.
- [26] M. Buhl, „Erste Null Energie Käserei in Baden Württemberg - Molke-Biogasanlage Monte Ziego,“ Teningen, 2015.
- [27] Firma Ecobel GmbH, Interviewee, *Persönliches Interview mit Herrn M. Bieri: Abrasivität der anorganischen Zuschlagstoffe*. [Interview]. 26. März 2018.

- [28] S. Baas, „Wirkung von verschiedenen anorganischen Zuschlagstoffen auf den Biogasprozess,“ Bachelor-Thesis, Hochschule Offenburg, 2015.
- [29] S. Baas, D. Kapp, N. Schlosser, M. Wacker, E. Wissert und J. Witka, „Biogas aus Molke - Einfluss von Bentoniten auf den Prozess der Biogasbildung aus Molke,“ Bericht Laborpraxis 2, Hochschule Offenburg, 2014.
- [30] A. Wilke und A. Chaberek, „Report - Project Biogas from Whey,“ Projektbericht, Hochschule Offenburg, 2015.
- [31] Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V. (FNR), „Prozessgrößen,“ [Online]. Available: <https://biogas.fnr.de/gewinnung/gaerbiologie/prozessgroessen/>. [Zugriff am 04 06 2018].
- [32] S. Kreiser, „Einfluss einer enzymatischen Hydrolyse der Substrate einer Hefefermentation auf die Abwasserbelastung,“ Projektbericht, Hochschule Offenburg, 2016.
- [33] F. Weißbach, „Das Gasbildungspotenzial von Hühnertrockenkot bei der Biogasgewinnung,“ *Landtechnik*, pp. 299-304, 2012.
- [34] H. Kroiss und K. Svardal, „Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge,“ in *Anaerobtechnik*, Berlin, Heidelberg, Springer Vieweg, 2015, p. 105 ff.
- [35] C. H. Möbius, „Eigenschaften der Abwässer der Papier- und Zellstoffindustrie - Inhaltsstoffe,“ in *Abwasser in der Papier- und Zellstoffindustrie - Biologische Reinigung von Abwässern aus der Erzeugung von papier und Zellstoff*, Augsburg, 2014, p. 99ff.
- [36] ZAK Kahlenberg, „Zweckverband Abfallbehandlung Kahlenberg - Broschüre MYT - Maximum Yield Technology,“ 2009. [Online]. Available: [https://kahlenberg-ringsheim.de/1\\_3\\_1\\_maximum\\_yield\\_technology.html](https://kahlenberg-ringsheim.de/1_3_1_maximum_yield_technology.html). [Zugriff am 04 06 2018].
- [37] Taifun-Tofu GmbH, „Taifun...stark in Tofu - Ernährung & Gesundheit,“ Taifun-Tofu GmbH, 29 06 2017. [Online]. Available: <https://www.taifun-tofu.de/de/so-stellen-wir-tofu-her>. [Zugriff am 04 06 2018].
- [38] H. Reiner, „Mögliche Einflußfaktoren der Zusammensetzung und der funktionellen Eigenschaften des Sojaproteins auf die Tofu-Qualität: Eine Zusammenstellung aus der Literatur,“ p. 2 und p. 12, 1995.
- [39] Wikipedia, „Phytinsäure,“ [Online]. Available: [https://de.wikipedia.org/wiki/Phytins%C3%A4ure#cite\\_note-3](https://de.wikipedia.org/wiki/Phytins%C3%A4ure#cite_note-3). [Zugriff am 04 06 2018].
- [40] S. Kreiser, „Verringerung der Stickstoffbelastung im Abwasser einer Biohefeproduktion mittels vorgeschalteter enzymatischer Hydrolyse,“ Bachelor-Thesis, Hochschule Offenburg, 2016.

- [41] E. Abrahams, „Reducing the Operating Costs of Biogas Produced from Domestic Waste Residues,“ Student Research Project, Hochschule Offenburg, 2017.
- [42] M. Markowski, „Effect of inorganic Additives on the Biogas Formation using different Substrates,“ Master-Thesis, Hochschule Offenburg, 2016.
- [43] L. Reber, S. Bär, S. Kreiser und Y. Winter, „Optimierung einer Biogasanlage anhand eines Modellreaktors - Projektbericht: Biogas aus Molke,“ Bericht Laborpraxis 2, Hochschule Offenburg, 2016.
- [44] P. Wybraniec, „Etablierung von Probenvorbereitungsprotokollen zur Untersuchung verschiedener biologischer Proben im Rasterelektronenmikroskop,“ Hochschule Offenburg, Bachelorthesis, Offenburg, 2017.
- [45] Donau Carbon GmbH, „Porenstruktur und innere Oberfläche,“ *Aktivkohle und ihre Anwendung*, p. 8.
- [46] K. Dorfner, „Eigenschaften,“ in *Ionentauscher*, Berlin, De Gruyter-Verlag, 1963, pp. 41-68.
- [47] Widiastuti et al., „Removing ammonia from greywater using natural zeolite,“ *Desalination*, Bd. 277, pp. 15-23, 2011.
- [48] C. A. Barth and U. Behnke, "Ernährungsphysiologische Bedeutung von Molke und Molkebestandteilen," *Nahrung Nr. 1 - Übersichtsbeiträge/Reviews*, vol. 41, no. 1, pp. 2-12, 1997.
- [49] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Abteilung Öffentlichkeitsarbeit, „Milieubedingungen - pH-Wert,“ in *Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung*, 7. Auflage, Gülzow-Prüzen, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V (FNR), 2016, p. 13ff.
- [50] Verein deutscher Ingenieure e.V., „7.1.3 Probenmenge,“ in *VDI 4630 - Vergärung organischer Stoffe - Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche*, 10772 Berlin, Beuth Verlag GmbH, 2016, p. 59.
- [51] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, „Grundlagen, Techniken und Verfahren,“ in *Energie aus Biomasse*, Heidelberg, 2. Auflage, Springer, 2009.
- [52] A. Wilke, K. Stahl, M. Bieri und M. Stalder, *Erweiterte Erfahrungen mit anorganischen Zuschlagstoffen im Biogasbetrieb*, Vortrag auf der Biogasmesse: biogas - expo & congress: Hochschule Offenburg; Ecobel GmbH Biotechnik, 2017.
- [53] M. J. Cuetos, J. E. Martinez, R. Moreno, R. Gonzalez, M. Otero und X. Gomez, „Enhancing anaerobic digestion of poultry blood using activated carbon,“ *Journal of Advanced Research*, 8, pp. 297-307, 2017.

- [54] W. Qiong, M. T. Anh, Y.-J. Cui, P. Delage und B. Gatmiri, „Experimental study on the swelling behaviour of bentonite/claystone mixture,“ *Engineering Geology*, Nr. 124, pp. 59-66, 2012.
- [55] M. Hayati-Ashtiani, S. N. Ashrafizadeh, M. Ghannadi-Maragheh und A. Nozad, „Experimental Studies on Swelling and Non-Swelling Bentonites,“ *Particulate Science and Technology*, pp. 42-552, 2009.
- [56] P. D.-I. D. Stein, D.-I. B. Schößer und D.-I. C. Statetzni, „Entwicklung und Erprobung von optimierten Injektionsmitteln und -verfahren zur kontinuierlichen Ringspaltstützung beim Rohrvortrieb im heterogenen Baugrund,“ Bochum, 2007.
- [57] EFSA/FEEDAP, „Opinion of the Scientific Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed on the request from the Commission on the use of synthetic sodium aluminium silicate (zeolite) for the reduction of risk of milk fever in dairy cows,“ *The EFSA Journal*, Bd. 160, pp. 1-11, 2004.
- [58] R. Frank, „Reinigung von Badewasser in Schwimmteichen mit bepflanzten Bodenfiltern,“ in *Stadt+Grün, Das Gartenamt*, Patzer Verlag, 2003, pp. 38-41.
- [59] apj GmbH, *Technical Datasheet ZeoSorb ZC50*, Krefeld: apj GmbH.
- [60] agrimont GmbH, „[www.agrimont.de](http://www.agrimont.de),“ agrimont GmbH, 2015. [Online]. Available: <http://www.agrimont.de/produkte/2-uncategorised/65>. [Zugriff am 09. Juni 2015].
- [61] M. B. Rollins und D. L. Pool, „Measurement of exchangeable cations in Bentonites,“ *Clays and Clay Minerals*, Bd. 16, pp. 165-172, 1968.
- [62] Kucic et al., „Ammonium adsorption on natural zeolite (clinoptilolite): adsorption isotherms and kinetics modeling,“ *The Holistic Approach to Environment*, Bd. 2, pp. 145-158, 2012.
- [63] R. M. Novais, T. Gameiro, J. Carvalheiras, M. P. Seabra, L. A. Tarelho, J. A. Labrincha und I. Capela, „High pH buffer capacity biomass fly ash-based geopolymer spheres to boost methane yield in anaerobic digestion,“ *Journal of Cleaner Production*, pp. 258-267, 10 January 2018.
- [64] M. Desai und D. Madamwar, „Anaerobic digestion of a mixture of cheese whey, poultry waste and cattle dung: a study of the use of adsorbents to improve digester performance,“ *Environmental pollution* 86.3, pp. 337-340, 1994.
- [65] Bamdad, H., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261>.
- [66] P. Weiland, „Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis,“ in *Gülzoer Fachgespräche, Band 27 - Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung*, Hannover, 2007, pp. 17-31.

- [67] K. Jäkel und S. Mau, Natürlicher Prozess der Entstehung von Biogas, Biogaserzeugung und Verwertung, Kapitel 3.1, p. 4.
- [68] T. Hennig, J. Grän-Heedfeld und G. Deerberg, „Simulation der Strömung in Fermentern von Biogasanlagen,“ *Chemie Ingenieur Technik Bd 78, Nr. 12*, pp. 1859-1863, 2006.
- [69] G. Antonopoulou, K. Stamatelatos, N. Venetsaneas, M. Kornaros und G. Lyberatos, „Biohydrogen and Methane Production from Cheese Whey in a Two-Stage Anaerobic Process,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research 47*, pp. 5227-5233, 2008.
- [70] K. H. Hansen, I. Angelidaki und B. K. Ahring, „Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure,“ *Water Research, Volume 33, Issue 8*, pp. 1805-1810, June 1999.
- [71] Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, „Biogasausbeuten verschiedener Substrate,“ [Online]. Available: <http://www.lfl.bayern.de/iba/energie/049711/index.php>. [Zugriff am 29 12 2015].
- [72] N. Campbell und J. Reece, Biologie, 8. Auflage, München: Pearson Studium, 2009.
- [73] H. Linder, LINDER Biologie, 22. Auflage, Braunschweig: Schroedel Verlag, 2006.
- [74] W. Kammermann, Mikroskopie in der Papierindustrie, Books on Demand, 2012.
- [75] O. Fritsche, Mikrobiologie, 1. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2016.
- [76] M. Wacker, „Quantifizierung kurzkettiger Carbonsäuren aus der Mikrobiozönose eines Biofermenters,“ Bachelor-Thesis, Hochschule Offenburg, 2015.
- [77] J. Quer Barnadas, „Biogas Inhibition by using Sour Whey as Substrate - which Parameters are Responsible? --- in Bearbeitung,“ Master-Thesis, Hochschule Offenburg, 2018.
- [78] M. Apelt, „Bestimmung von aliphatischen organischer Säuren und Benzaldehyden mit Head-Space-GC,“ in *Messmethodensammlung Biogas*, Leipzig, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, 2015, pp. 36-40.
- [79] L. Moeller, K. Görsch, D. Ramhold und E. Kielhorn, „Bestimmung der organischen Säuren,“ in *Messmethodensammlung Biogas*, Leipzig, DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, 2015, pp. 40-43.
- [80] M. Okrusch und S. Matthes, Mineralogie, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [81] F. Neukirchen und G. Ries, Die Welt der Rohstoffe, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014.
- [82] H. Cypionka, Grundlagen der Mikrobiologie, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.

- [83] M. Madigan und J. Martinko, Brock Mikrobiologie, 11. Auflage, München: Pearson Studium, 2006.
- [84] M. Mulisch und U. Welsch, Romeis Mikroskopische Technik, 19. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [85] Höggerberg, SGOEM Grundkurs REM, Zürich, 1981.
- [86] H. Bodenbug, „Einfluß der Aperturblende auf die Tiefenschärfe und andere Abbildungseigenschaften im Raster-Elektronenmikroskop,“ Dissertation, Freie Universität Berlin, 1971.
- [87] D. Robinson und U. Ehlers, Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie - Eine Einführung für Biologen und Mediziner, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.
- [88] Witka et al., „Projekt II - Biogas aus Molke,“ Offenburg, Projektarbeit, 2014.
- [89] U. Lossie, „Targeted control of biogas plants with the help of FOS/TAC,“ *Practice Report by Lange*, 2008.
- [90] S. Tafdrup, „Viable energy production and waste recycling from anaerobic digestion of manure and other biomass materials,“ *Biomass and Bioenergy 9.1*, pp. 303-314, 1995.
- [91] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), „Biogas Basisdaten Deutschland,“ FNR, Gülzow, 2008.
- [92] LOT Quantum Design, „Good Practice in der Elementaranalyse - Stolpersteine der EDX am Rasterelektronenmikroskop,“ Ausgabe 140, 2015.
- [93] R. Blume, „www.chemieunterricht.de,“ Cornelsen Verlag, 2002. [Online]. Available: [http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it\\_6.htm](http://www.chemieunterricht.de/dc2/iat/dc2it_6.htm). [Zugriff am 9. Juni 2015].
- [94] Ecobel Biotech GmbH, *GasprodMZ\_Mai18 - Daten der Biogasanlage von der Firma Monte Ziege*, 2018.
- [95] J. Böcker, *Chromatographie: Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*, 1997.
- [96] Konradin Medien GmbH, „wissen.de,“ [Online]. Available: <http://www.wissen.de/lexikon/chromatographie>. [Zugriff am 30 August 2015].
- [97] M. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik: Biosubstanzen, Trennmehoden, Strukturanalytik, Applikationen*, Springer, 2008.
- [98] C. Urbanke und A. Pingoud, *Arbeitsmethoden der Biochemie*, Walter de Gruyter, 1997.

- [99] K. Kaltenböck, *Chromatographie für Einsteiger*, Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- [100] P. Mühlbach, *Telefonat am 23.06.2015 bezüglich "Memory Effekt" der Trennsäule am GC*.
- [101] E. Heitling et al., „Chemgapedia,“ [Online]. Available: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen\\_der\\_adsorption.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu.html). [Zugriff am 30 August 2015].
- [102] R. Vasold, „<http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de>,“ 2003. [Online]. Available: [http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/OCP/ch/chb/ocp3/HPLC\\_skript\\_bw.pdf](http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/OCP/ch/chb/ocp3/HPLC_skript_bw.pdf). [Zugriff am 30 August 2015].
- [103] Universität Konstanz, „[www.uni-konstanz.de](http://www.uni-konstanz.de),“ 2007. [Online]. Available: [http://www.uni-konstanz.de/agprzybylski/chemie/files/Anal\\_Chem\\_1\\_2\\_WS07\\_08\\_1.pdf](http://www.uni-konstanz.de/agprzybylski/chemie/files/Anal_Chem_1_2_WS07_08_1.pdf). [Zugriff am 11 Juni 2018].
- [104] TEXTE 04/2016 Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit Forschungskennzahl 3712 71 222 UBA-FB 002191;  
"Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und "veränderter" Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die C-Sequestrierung in Böden." Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2016

## **8 Öffentlichkeitsarbeit**

### **8.1 Beiträge in Tagungsbänden**

Markowski, M., Stahl, K., Wilke, A. (2016) „Effect of Lignite Coke on the Biogas Formation using Whey as Substrate“, Poster, Fifth Environmental Best Practices Conference, p. 54, 20th-22nd September, Hochschule Offenburg, Germany

Wilke, A., Stahl, K., Bieri, M. (2016) „Application of inorganic Additives in Biogas Plants – A Tool to increase the Biogas Productivity for inhibitory Biogas Substrates“, Fifth Environmental Best Practices Conference, p. 26, 20th-22nd September, Hochschule Offenburg, Germany

### **8.2 Poster**

Markowski, M., Stahl, K., Wilke, A. (2016) „Effect of Lignite Coke on the Biogas Formation using Whey as Substrate“, Poster, Fifth Environmental Best Practices Conference, p. 54, 20th-22nd September, Hochschule Offenburg, Germany

### **8.3 Vorträge**

Wilke, A., Bieri, (2015) „Einsatz von anorganischen Zuschlagstoffen in der Biogasanlage - vom Labor zum Realbetrieb“, Vortrag, Biogasmesse&Congress Offenburg, 25.-26. November 2015, Offenburg, Deutschland

Wilke, A., Stahl, K., Bieri, M. (2016) „Application of inorganic Additives in Biogas Plants – A Tool to increase the Biogas Productivity for inhibitory Biogas Substrates“, Vortrag, Fifth Environmental Best Practices Conference, 20th-22nd September, Hochschule Offenburg, Germany

Wilke, A., Stahl, K., Bieri, M., Stalder M. (2017) „Erweiterte Erfahrungen mit anorganischen Zuschlagstoffen im Biogasbetrieb“ Vortrag, Biogasmesse&Congress Offenburg, 8.-9. Februar 2017, Offenburg, Deutschland

### **8.4 Betreute Projekt- und Abschlussarbeiten**

Baas, Swen; Kapp, Daniel; Schlosser, Nicolas; Wacker, Michael; Wissert, Elias; Witka; Janosch (2014); Einfluss von Bentoniten auf den Prozess der Biogasbildung aus Molke Projekt 2; Hochschule Offenburg im WS 2014/2015

Baas, Swen (2015); Wirkung von verschiedenen anorganischen zuschlagstoffen auf den Biogasprozess, Bachelorthesis, Hochschule Offenburg

Reber, L.; Bär, S.; Kreiser, S.; Winter, Y. (2016); Optimierung einer Biogasanlage anhand eines Modellreaktors; Projekt 2; Hochschule Offenburg im WS 2015/2016

Markowski, Michal (2016); Effect of inorganic Additives on the Biogas Formation using different inhibitory Substrates; Masterthesis, University of Applied Science Offenburg

### **8.5 Veröffentlichungen in sonstigen Medien**

Hochschule Offenburg sucht Zuschlagstoffe für Biogasanlagen, SWR Radiobeitrag, Juni 2015; Interview mit Dr. Michael Seidel, Leiter Hörfunk SWF

## 8.6 Eigene Handouts



### Anorganische Zuschlagstoffe in Biogasanlagen Verbesserte Biogasbildung bei problematischen Substraten

Als problembehaftete werden Biogassubstrate bezeichnet, wenn diese trotz ihres hohen organischen Anteils zu einer verzögernden oder inhibierenden Biogasbildung führen. Hierzu können stark zuckerhaltige Abfallstoffe aus der industriellen Produktion zählen. Diese werden in einer Biogasanlage sehr schnell biologisch verwertet. Der Abbau erfolgt zunächst über organische Säuren bevor die eigentliche Methanbildung einsetzt. Hierbei kann es zu einer deutlichen pH-Erniedrigung im Biogasreaktor kommen, die dann zu einer Hemmung der Methanbildung führt.

In einem Forschungsprojekt an der Hochschule Offenburg konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von anorganischen Zuschlagstoffen wie Bentonit oder Koksstaub dieser Hemmung effektiv entgegenwirkt. Hierzu sind bereits kleine Konzentrationen dieser Zuschlagstoffe hochwirksam, wie aus der folgenden Grafik zu entnehmen ist.

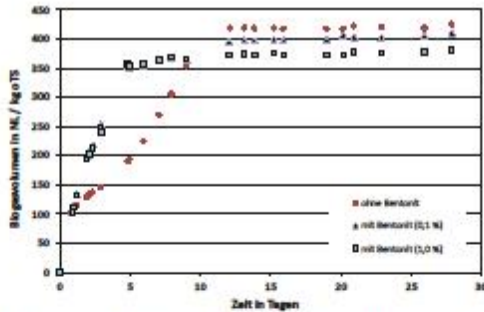


Abb. 1: Erzieltes Biogasvolumen aus Sauermilch ohne und in Anwesenheit des anorganischen Zuschlagstoffes Bentonit (0,1% und 1,0%).

Neben den zuckerhaltigen Substraten können aber auch unbekannte Inhaltsstoffe zu einer Inhibierung der Methanbildung führen. Am Beispiel von Fermentationsreststoffen einer biotechnologischen Wertstoffproduktion konnte im Batchgärtestand gezeigt werden, dass die Zugabe von anorganischen Zuschlagstoffen zu einer deutlichen Verbesserung der Biogasproduktion führt. Eine Inhibierung ist zwar auch nach Zugabe der Zuschlagstoffe zu erkennen, aber Biogasbildungsgeschwindigkeit und Biogasvolumen sind nachhaltig verbessert (vgl. Abb. 2).

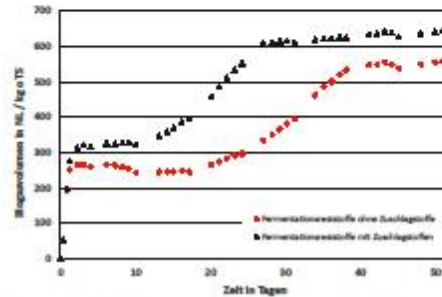


Abb. 2: Erzieltes Biogasvolumen bei Reststoffen aus der biotechnologischen Wertstoffherstellung ohne und in Anwesenheit des anorganischen Zuschlagstoffes Bentonit.

#### Was können wir Ihnen anbieten?

Sollten Sie problematische Biogassubstrate verwenden oder zukünftig einsetzen wollen, könnten wir Sie folgendermaßen unterstützen:

- Untersuchungen Ihres Biogassubstrats ohne anorganische Zuschlagstoffe im Biogasbatchversuch (nach VDI 4630)
- Untersuchungen Ihres Biogassubstrats unter Verwendung unterschiedlicher anorganischer Zuschlagstoffe im Biogasbatchversuch (nach VDI 4630)
- Bestimmung der optimalen Einsatzkonzentration des anorganischen Zuschlagstoffes
- Durchführung von kontinuierlichen Biogasversuchen im Labormaßstab zur Abschätzung der Effizienz eingesetzter anorganischer Zuschlagstoffe

#### Ansprechpartner

Dr.-Ing. Andreas Wilke  
Hochschule Offenburg | Arbeitsgruppe Biomasse  
Badstraße 24 | 77652 Offenburg  
Telefon 0781 205-119  
E-Mail: andreas.wilke@hs-offenburg.de



## 9 Projekterkenntnisse

### Darstellung drei wesentlicher Erkenntnisse aus dem Projekt.

(Je Punkt maximal 300 Zeichen.)

1.	Die Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7, Braunkohlekoks C85 zeigten sich als geeignet, einer Versäuerung in kontinuierliche gefütterten Biogasanlagen entgegenzuwirken.
2.	Bentonit StabiSil P7 kann mit einer Konzentration von 0,1 % bis 1,0 % und Braunkohlekoks C-85 bis zu einer Konzentration bis 1,5 % bei versäuernden Substraten eingesetzt werden, um die hydraulische Belastung einer Biogasanlage deutlich zu erhöhen.
3.	Überdosierungen der anorganischen Zuschlagstoffe können zu einer Verminderung der Biogasausbeute führen. Allgemeingültige Voraussagen können nicht getroffen werden. Voruntersuchungen sind entsprechend der Paarung „anorganischer Zuschlagstoff/Biogassubstrat“ in jedem Fall dringend anzuraten.