

badenova AG & Co. KG  
 Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz  
 Tullastr 61, 79108 Freiburg  
 als e-mail an: Anke.Held@badenova.de oder Richard.Tuth@badenova.de

<b>Halbjährlicher Zwischenbericht Nr.</b>	<b>2/2017</b>
---	---------------

Projektnummer: 2015-11	Berichtsdatum: 30.10.2017
Laufzeit : 2 Jahre	Fördervolumen: 75.812,- €
Projektname: Anorganische Zuschlagstoffe in Biogasanlagen	

Auf Grund einer kostenneutralen Verlängerung bis zum 31.03.2018 (Ihr Schreiben vom 09.05.2016) hat sich die Arbeitsplanung wie folgt geändert:

Kennung	Aufgabenname	Q2 16			Q3 16			Q4 16			Q1 17			Q2 17			Q3 17			Q4 17			Q1 18		
		Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	Mrz	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Jan	Feb	Mrz
1	Charakterisierung anorganischer Zuschlagstoffe																								
2	Wirkungsweise der anorganischen Zuschlagstoffe																								
3	Untersuchungen mit hemmenden Biogassubstrate																								
4	Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger																								

a) Bisher erzielte Ergebnisse:

**Arbeitspaket 1: Charakterisierung anorganischer Zuschlagstoffe**

Geplanter Bearbeitungszeitraum: 04.2016 – 03.2018

Ziel: Das Ziel dieses Arbeitspaketes ist in drei Bereiche eingeteilt. Der erste Teilbereich legt die Auswahl verschiedener Zuschlagstoffe fest. Dabei sollte nach Literaturrecherche definiert werden, welche Zuschlagstoffe für welchen Zweck (Immobilisierung von Biogasbakterien/Verminderung der Inhibierung) in Frage kommen. Der zweite Teilbereich beschäftigt sich mit der Etablierung der benötigten Analytik, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Durch die zu erstellenden Versuchsvorschriften ist es möglich, verschiedene Zuschlagstoffe zu vergleichen. Der dritte Teilbereich beinhaltet die Charakterisierung der unterschiedlichen anorganischen Zuschlagstoffe hinsichtlich ihres Einsatzes in einer Biogasanlage.

#### Ergebnisse seit der letzten Berichtsphase:

Von Braunkohlekoks C-85 wurde die **innere Oberfläche** bestimmt, um eine Aussage über dessen Adsorptionseigenschaften machen zu können. Diese liegt bei ca. 18 m<sup>2</sup>/g. Aktivkohle hat eine innere Oberfläche von bis zu 1500 m<sup>2</sup>/g. Der Wirkmechanismus der Adsorption spielt daher im Fall des C-85 eher eine untergeordnete Rolle.

Das **Sedimentationsverhalten** der Kieselgure Celite 503 M, Celite 512 M und AFA wurde getestet: Die Sedimentationszeit von Kieselgur Celite 503 M ist schneller ( $K_{\text{Sed, Celite 503 M}} = 9,8 \pm 0,8$  min) als die Kieselgure Celite 512 M und AFA ( $K_{\text{Sed, Celite 512}} = 12,3 \pm 0,6$  min;  $K_{\text{Sed, AFA}} = 27,6 \pm 1,0$  min): Dies bedeutet, dass die Kieselgure Celite 512 M und AFA langsamer in einem Biogasreaktor sedimentieren. Dieses wird durch die höheren Sedimentationskonstanten bestätigt.

Für die Biogasanlage der Firma Monte Ziego wurde zu Beginn ein schnell sedimentierender Zuschlagstoff bevorzugt, um einen schnellen Austrag des Zuschlagstoffes und somit einen höheren Verbrauch zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden die Zuschlagstoffe Kieselgur Celite 512 M und AFA nicht in weitere Untersuchungen einbezogen.

Der Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC50 wird aufgrund der Ergebnisse in AP 3 nicht weiter untersucht.

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. [1]

An der HS Offenburg gibt es eine Arbeitsgruppe (Prof. Kray) die Biokohle produziert und Anwendungsfelder überprüft. Hierbei liegt es nahe, diesen anorganischen Zuschlagstoff ebenfalls in die Screeninguntersuchungen einzubeziehen und im Rahmen von AP3 auf ihre Wirkung im Biogasreaktor zu untersuchen.

## **Arbeitspaket 2: Wirkungsweise der anorganischen Zuschlagstoffe**

Geplanter Bearbeitungszeitraum: 07.2016 – 06.2017

Ziel: In diesem Arbeitspaket sollen die Wirkungsweisen der anorganischen Zuschlagstoffe überprüft und deren Verhalten im Biogasreaktor quantifiziert werden.

#### Ergebnisse seit der letzten Berichtsphase:

Die **Probenahmeverrichtung** für eine störungsfreie pH-Messung/Probenahme wurde entwickelt und erfolgreich im Biogasbatchgärteteststand getestet. [2]

Um das **Säuremuster** zu bestimmen, wurde in einer weiteren Bachelor-Thesis eine entsprechende Methode etabliert, um flüchtige organische Säuren in einer Modellmatrix mittels Gaschromatographie zu vermessen [3]. Zur Zeit wird in einer Master-Thesis die Adaptierung dieses Protokolls auf die reale Biogasmatrix angestrebt. [4]

Die **Wirkkonzentrationen** von verschiedenen Zuschlagstoffen in der Biogasmatrix wurden untersucht und sind in Tabelle 1 aufgelistet. Als Substrat wurde Molke verwendet.

Tabelle 1: Untersuchte Konzentrationen der verschiedenen anorganischen Zuschlagstoffe.

Anorganischer Zuschlagstoff	0,1 %	0,5 %	1,0 %	1,5 %	2,0 %	4,0 %
Bentonit StabiSil P7	✓	✓	✓	✗	✓	✓
Bentonit StabiSil P10	✓	✗	✓	✗	✗	✗
Braunkohlekoks C-85	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Zeolith ZeoSorb ZC50	✗	✓	✗	✗	✗	✗

(✓ = getestet; ✗ = nicht getestet)

Die untersuchten Wirkkonzentrationen von Bentonit StabiSil P7 (bis 1,0 %) zeigen alle einen ähnlichen Verlauf und können eine Inhibierung verringern. Allerdings zeigte die höchste Konzentration (4,0 %) einen um ca. 23 % geringeren finalen Methanendwert als das Substrat ohne anorganischen Zuschlagstoff. Der Zuschlagstoff sollte daher mit einer Konzentration von 0,1 % bis 1,0 % eingesetzt werden.

Die Wirkkonzentrationen von Braunkohlekoks C-85 (bis 1,5 %) zeigen alle einen ähnlichen Verlauf und können eine Inhibierung effektiv verringern. (Abbildung 1). Allerdings zeigte 2,0 % C-85 eine Verringerung des finalen Methanendwertes um 6 % und die höchste Konzentration (4,0 % C-85) eine Reduktion um 14 %.

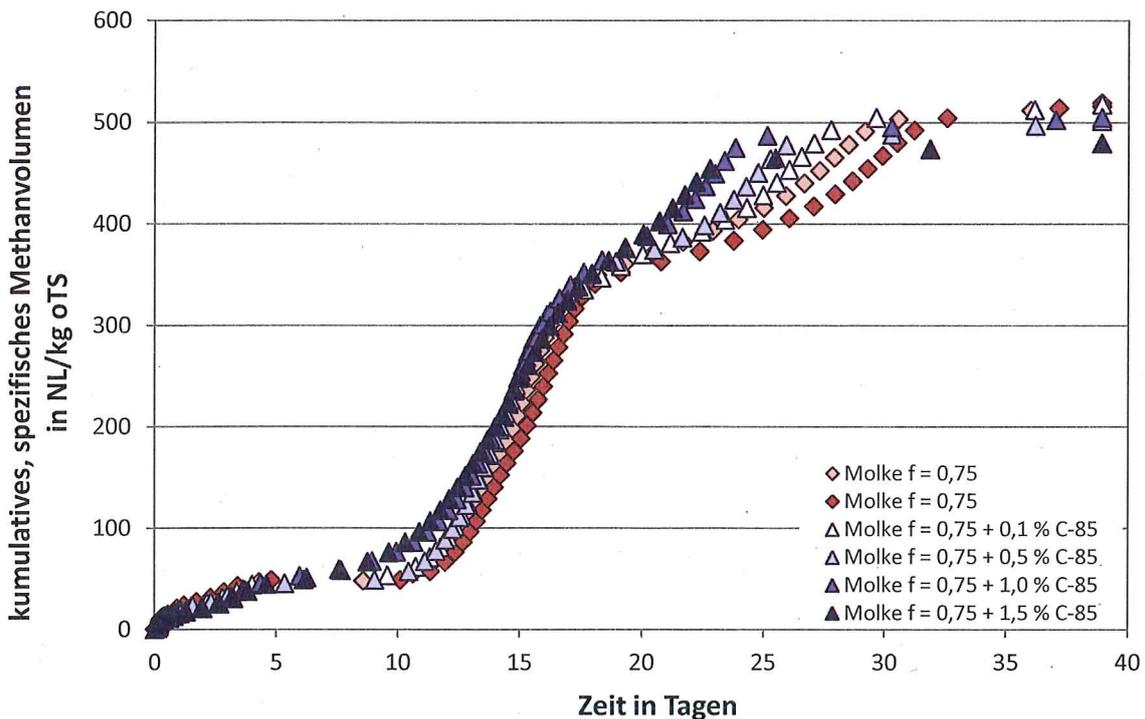


Abbildung 1: Biogas-Batch-Versuch mit Molke als Substrat und C-85 als Zuschlagstoff in vier verschiedenen Konzentrationen. [5]

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.

In Abbildung 2 ist die Methanproduktion mit dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff Zeolith ZeoSorb ZC50 zu sehen. Verwendet wurde zwei unterschiedliche Faktoren ( $f = 0,5; 0,75$ ). Bei Beiden ist eine Inhibierung erkennbar. 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.

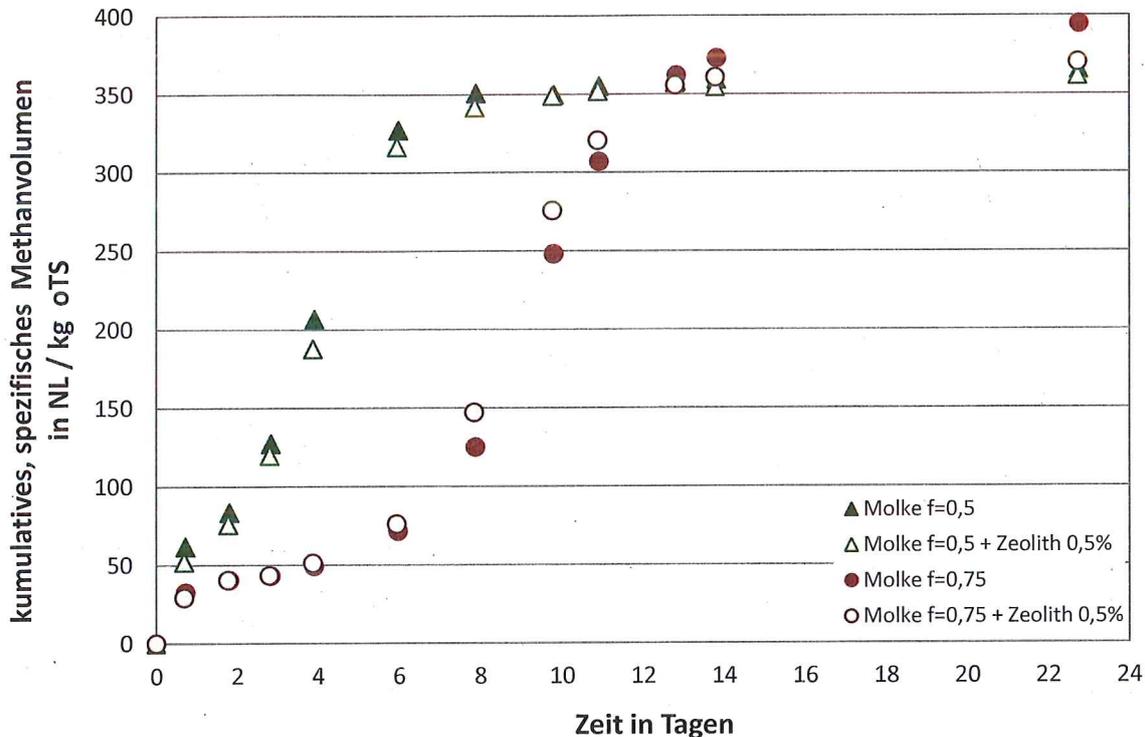


Abbildung 2: Ergebnis der kumulativen Methanproduktionskurve mit und ohne Zeolith ZeoSorb ZC50 (0,5 %).

### Arbeitspaket 3: Untersuchungen mit hemmenden Biogassubstraten

Geplanter Bearbeitungszeitraum: 10.2016 – 03.2018

Ziel: Im Gegensatz zu Arbeitspaket 2, wo die hemmenden Komponenten zum Teil als Einzelstoffe in Modellösungen eingesetzt und betrachtet werden, sollen in diesem Arbeitspaket die wachstumshemmenden Stoffe in der realen Biogasmatrix untersucht werden.

#### Ergebnisse seit der letzten Berichtsphase:

Um die Funktionsfähigkeit der anorganischen Zuschlagstoffe zu testen, wird ein inhibierendes Substrat benötigt. Dazu wurde Molke der Firma Monte Ziego, Teningen verwendet. Als sehr nachteilig erwies sich, dass unterschiedliche Molkechargen deutlich unterschiedliche Inhibierungspotentiale aufweisen. Gleiche Mengen an eingesetzter Trockensubstanz bei Verwendung verschiedener Molken hatte im Batchversuch eine große Bandbreite der Inhibierung zur Folge, von sehr deutlicher Inhibierung bis keine Inhibierung. Aus diesem Grund beschäftigt sich zur Zeit eine Masterarbeit [4] mit der Fragestellung, welche Parameter in welcher Höhe eine Inhibierung bewirken.

a) Screening potentiell hemmender Biogassubstrate

Um die Eignung der anorganischen Zuschlagstoffe zu untersuchen, soll in diesem Arbeitspaket ein möglichst breites Spektrum an Biogassubstraten auf ihre Hemmwirkung getestet werden:

Das potentielle Biogassubstrat „Holzpresssaft“ (aus gepressten Holzhackschnitzeln) Fichte/Tanne (75%/25%) zeigte eine konzentrationsabhängige Inhibierung. Getestet wurden die Faktoren  $f = \frac{m \cdot oTS_{\text{Holzpresssaft}}}{m \cdot oTS_{\text{Inokulum}}} = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ . Mit zunehmendem Faktor steigt auch die Inhibierung, wobei Faktor 0,4 noch keinerlei Hemmung aufweist. Versuche zur Reduzierung der Inhibierung unter Einsatz der anorganischen Zuschlagstoffe stehen noch aus.

Ein weiteres in diesem Projekt untersuchtes Substrat entsteht bei der Entsorgung/Verwertung des Restmülls im Ortenaukreis durch die Firma ZAK Kahlenberg. Hier wird der gesamte Restmüll aus der „schwarzen Tonne“ in einem Perkolator gewaschen und der gelöste organische Anteil mit dem Waschwasser abgeführt. Dieses Waschwasser wird Perkolat genannt.

Im Batchgärttest konnte jedoch gezeigt werden, dass trotz des hohen Anteils an leicht metabolisierbaren Reststoffen im Perkolat bei einem eingesetztem Faktor von  $f = 0,4$  im Batchversuch keine Hemmung auftritt.

Kontinuierliche Versuche mit anorganischen Zuschlagstoffen

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.  $2,8 \frac{g_{\text{Molke}}}{L_{\text{Reaktorvolumen}} \cdot h}$  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.  $0,09 \frac{L_{\text{Biogas}}}{L_{\text{Reaktorvolumen}} \cdot h}$  auf  $0,03 \frac{L_{\text{Biogas}}}{L_{\text{Reaktorvolumen}} \cdot h}$ ), 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.

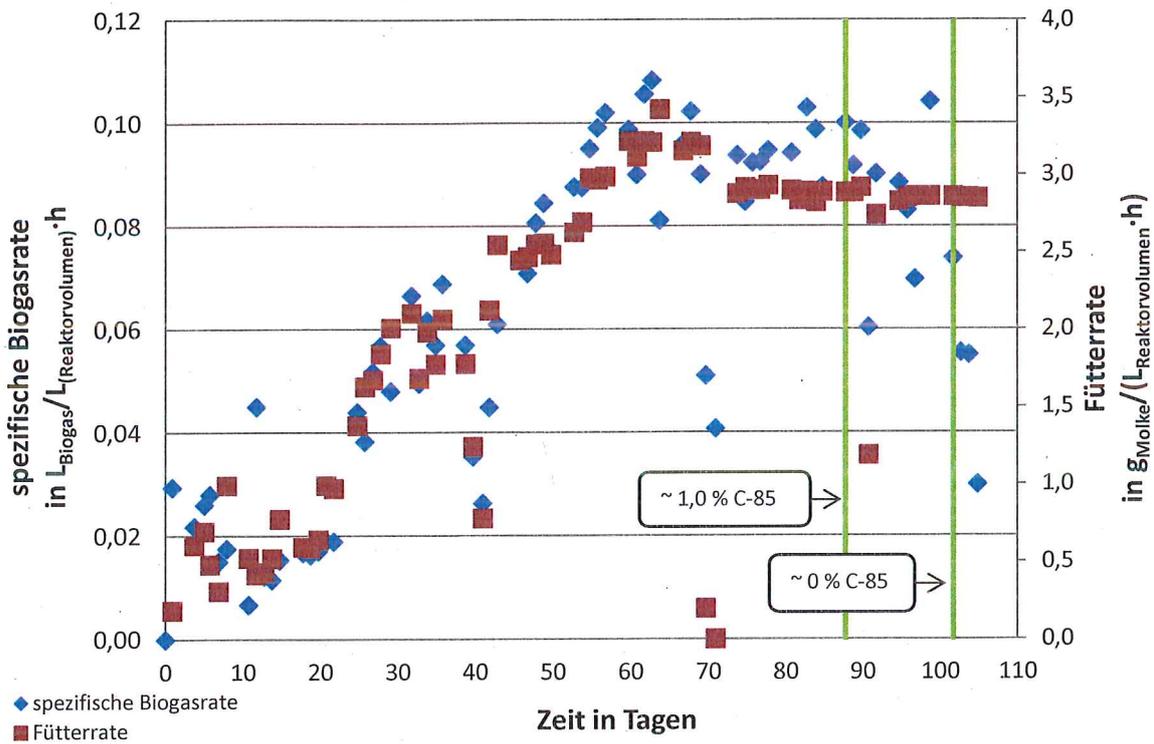


Abbildung 3: Kontinuierlicher Biogas Versuch über 105 Tage mit dem Substrat Molke und dem anorganischen Zuschlagstoff C-85 (1,5 %) [5]

Ausblick auf weitere Arbeiten:

Bis Abschluss des Projektes sollen noch folgende potentiell inhibierende Substrate im Biogas Batchversuch getestet werden:

- Weintrester
- Weintrub
- Hühnertrockenkot
- Abpressrückstände aus der Apfelsaftherstellung
- Produktionsrückstände aus der Süßwarenherstellung

Es hat sich gezeigt, dass zuckerhaltige Reststoffe zu einer schnellen Versäuerung des Systems führen und das die untersuchten anorganischen Zuschlagstoffe hier eine stabilisierende Wirkung auf den Biogasprozess ausüben.

Biogassubstrate mit einem niedrigem C:N Verhältnis (z.B. Hühnertrockenkot) wirken ebenfalls inhibierend aufgrund einer Ammoniakhemmung. Die Wirkung der anorganischen Zuschlagstoffe auf diese Substrate ist zudem Gegenstand weiterer Untersuchungen in diesem Projekt.

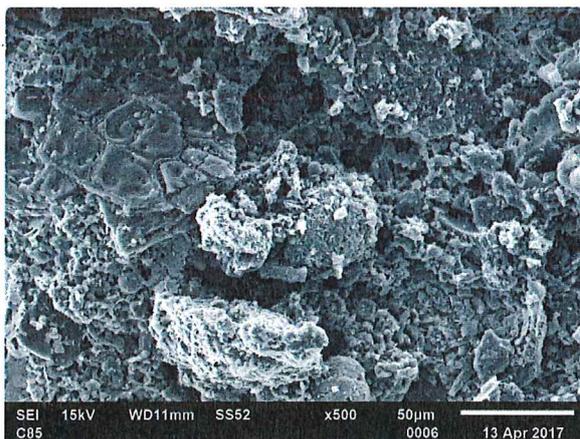
## Arbeitspaket 4: Anorganische Zuschlagstoffe als Bakterienträger

Geplanter Bearbeitungszeitraum: 01.2017 – 03.2018

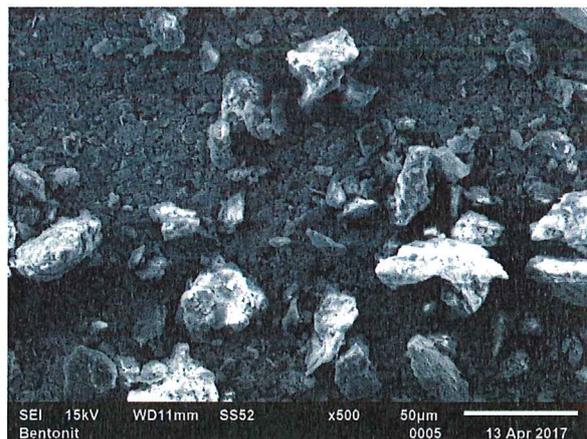
Ziel: Untersuchungen zum Aufwuchsverhalten der Biogasbakterien auf der Oberfläche der verwendeten anorganischen Zuschlagstoffe. Lassen sich Biogasbakterien auf den Oberflächen immobilisieren, kann ein kontinuierlicher Biogasreaktor mit einer niedrigeren Verweilzeit bzw. höheren organischen Belastung betrieben 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.

Ergebnisse seit der letzten Berichtsphase:

Ein Probenaufarbeitungsprotokoll für biologische Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde etabliert. Die Zuschlagstoffe Bentonit StabiSil P7 und Braunkohlekoks C-85 wurden bereits unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet (siehe Abbildung 4 und Abbildung 5). [6]



**Abbildung 4: Mikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffs Braunkohlekoks C-85 mit dem Rasterelektronenmikroskop, 500-fache Vergrößerung**



**Abbildung 5: Mikroskopische Aufnahme des Zuschlagstoffs Bentonit StabiSil P7 mit dem Rasterelektronenmikroskop, 500-fache Vergrößerung**

Ausblick auf weitere Arbeiten:

Bis Abschluss des Projektes sollen weitere Untersuchungen zur Immobilisierung von Biogasbakterien auf den anorganischen Zuschlagstoffen durchgeführt werden und mit bildgebenden Verfahren wie z.B. dem Rasterelektronenmikroskop dokumentiert werden.

b) Erreichen der gesetzten Meilensteine:

In diesem Projekt wurden keine Meilensteine gesetzt.

c) Aufgetretene Probleme (z.B. mit Finanzierung, Personal, technischer Realisierung, Planabweichung): keine

d) Vorgeschlagene Lösungen zur Behebung dieser Probleme: keine

e) Publikationen

Markowski, M.\*, Stahl, K., Wilke, A. (2016) Effect of Lignite Coke on the Biogas Formation using Whey as Substrate, Poster, Environmental Best Practices – The 5<sup>th</sup> International Conference, Offenburg

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, Environmental Best Practices – The 5<sup>th</sup> International Conference, Offenburg

Wilke, A.\*, Stahl, K., Bieri, M.\*, Stalder, M. (2017) Erweiterte Erfahrungen mit anorganischen Zuschlagstoffen im Biogasbetrieb, Vortrag, biogas – expo & congress, Offenburg

f) Literatur

[1] Bamdad, H., Renewable and Sustainable Energy Reviews (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261>.

[2] N. Rentschler, „Wirkungsweise von anorganischen Zuschlagstoffen auf die Biogasproduktivität unter Verwendung von Molke,“ Bachelor-Thesis, Hochschule Offenburg, 2017.

[3] M. Wacker, „Quantifizierung kurzkettiger Carbonsäuren aus der Mikrobiozönose eines Biofermenters,“ Bachelor-Thesis, Hochschule Offenburg, 2015.

[4] J. Quer Barnadas, „Biogas Inhibition by using Sour Whey as Substrate - which Parameters are Responsible?,“ Master-Thesis, Hochschule Offenburg, in Bearbeitung.

[5] M. Markowski, „Effect of inorganic Additives on the Biogas Formation using different Substrates,“ Master-Thesis, Hochschule Offenburg, 2016.

[6] P. Wybraniec, „Etablierung von Probenvorbereitungsprotokollen zur Untersuchung verschiedener biologischer Proben im Rasterelektronenmikroskop,“ Bachelor-Thesis, Hochschule Offenburg, 2017.

Offenburg, d. 27/10/2017

Unterschrift (wenn möglich):  
(Projektkoordinator)

A. Wilke Stahl K.

Letzter Zwischenbericht wurde erstellt am: 28.04.2017