

MT Energy Service GmbH | Ludwig-Elsbett-Str. 1 | 27404 Zeven

BIB landwirtschaftliche Beratung
Thomas Klein
Am Mühlenbach 2
17168 Sukow-Levitzow



MT Energy Service GmbH
Ludwig-Elsbett-Straße 1 | 27404 Zeven
Tel. +49 (0) 42 81 - 9845-0
Fax +49 (0) 42 81 - 9845-100
www.mte-service.de | info@mte-service.de

Ihre Mail: t.klein@blb-beratung.de

Ihr Tel: 0152 53199638

Ihr Fax:

Bearbeitung: Martin Pydde

Durchwahl: 04281 9845 618

04.05.2021

Prozessbiologische Betreuung
Durchführung eines kontinuierlichen Versuchs mit der Zugabe von Huminstoffen

Sehr geehrter Herr Klein,

wir möchten Ihnen die Ergebnisse des kontinuierlich geführten Laborversuchs zu Ihrer persönlichen Kenntnisnahme mitteilen.

Bei weiteren Fragen stehen wir Ihnen gerne zu Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen,

A handwritten signature in blue ink that reads 'M. Pydde'.

i.A. Martin Pydde

A handwritten signature in blue ink that reads 'N. Krakat'.

i.A. Niclas Krakat

Auswertung des kontinuierlichen Versuches

Auftraggeber: BIB Landwirtschaftliche Beratung
Thomas Klein

Probenart: Inputstoffe und aktives Gärsubstrat aus
einer Biogasanlage

Probe vom: 01.02.2021

Untersuchungshintergrund

Zur Erfassung des Einflusses eines Huminstoff- Prozessadditivs auf den qualitativen und quantitativen Biogasertrag, auf die Viskosität, die Ammoniumstickstoffkonzentration und die mikrobiologische Zusammensetzung wurde ein kontinuierlich geführter Gärversuch plus einem Referenzversuch (ohne Additive) in einer jeweiligen Doppelbestimmungen in Anlehnung an die VDI 4630 durchgeführt.

Versuchsdurchführung

Die Durchführung des Versuchs erfolgte in mehreren Phasen:

Start up: 4 Labor-Fermenter (je 15l Arbeitsvolumen, Rührwerk, Fütterungstauchrohr, Substratablassventil und Gasablass) wurden mit 15kg aktivem Gärsubstrat aus einer BGA befüllt. Es erfolgte eine Fütterung je Fermenter mit 200g vorgemischten Inputstoffen der BGA an 5 Tagen pro Woche für 20 Tage.

Versuchsphase: die Fütterungsmenge von 200g Inputstoffen an 5 Tagen pro Woche wurde für alle Fermenter für 5 Wochen beibehalten. Zwei der Fermenter (Huminstoff-Ansatz A und B) erhielten zu Beginn der Versuchsphase (Ende der 3. Woche) für 5 Tage eine Huminstoff- Zugabe von 200 µl pro Tag. Anschließend erfolgte eine Huminstoff-Zugabe von 21 µl/ pro Tag an 5 Tagen pro Woche (entsprechend 15 µl im 7 Tages-Schnitt) bis Woche 8.

Überlastungsphase: es erfolgte eine stoßweise Erhöhung der pro Woche zugeführten Inputstoffe. In der Überlastungsphase erfolgte eine Dosierung entsprechend 21 µl/ pro 200g zugefüttertem Substrat Input-Mix.

Die produzierten Biogasmengen wurden über den gesamten Versuch für alle Fermenter kontinuierlich aufgezeichnet. Die Durchführungszeitpunkte weiterer Analysen sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Zum Untersuchungszeitpunkt 1 wurde das angelieferte aktive Gärsubstrat einer BGA, das als Ausgangs-Fermenterfüllung diente, untersucht.

Zusammensetzung des Inputstoffs: 50% Mais, 21% Zuckerrübe, 18% HTK, 11% GPS

Labor-Fermenterfüllung zum Versuchsstart: aktives Fermentermaterial einer BGA mit der Inputstoffzusammensetzung 50% Mais, 21% Zuckerrübe, 18% HTK, 11% GPS

Tab. 1: Übersicht des Versuchsablaufs. Der Ablauf umfasste 3 Versuchsabschnitte bzw. einen Zeitraum von 12 Wochen mit 5 Untersuchungspunkten.

Start – Up Phase			Versuchsphase 1 (VP1)					VP 2 (Überlastung)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MB		MB			MB		MB				MB
pH		pH			pH		pH				pH
F/T		F/T			F/T		F/T				F/T
TS/oTS		TS			TS		TS				TS
NH4-N		NH4-N			NH4-N		NH4-N				NH4-N
Visko		Visko			Visko		Visko				Visko
GC											GC

MB= Mikroskopie, F/T= FOS/TAC-Quotient, TS= Trockensubstanz, oTS= org. TS

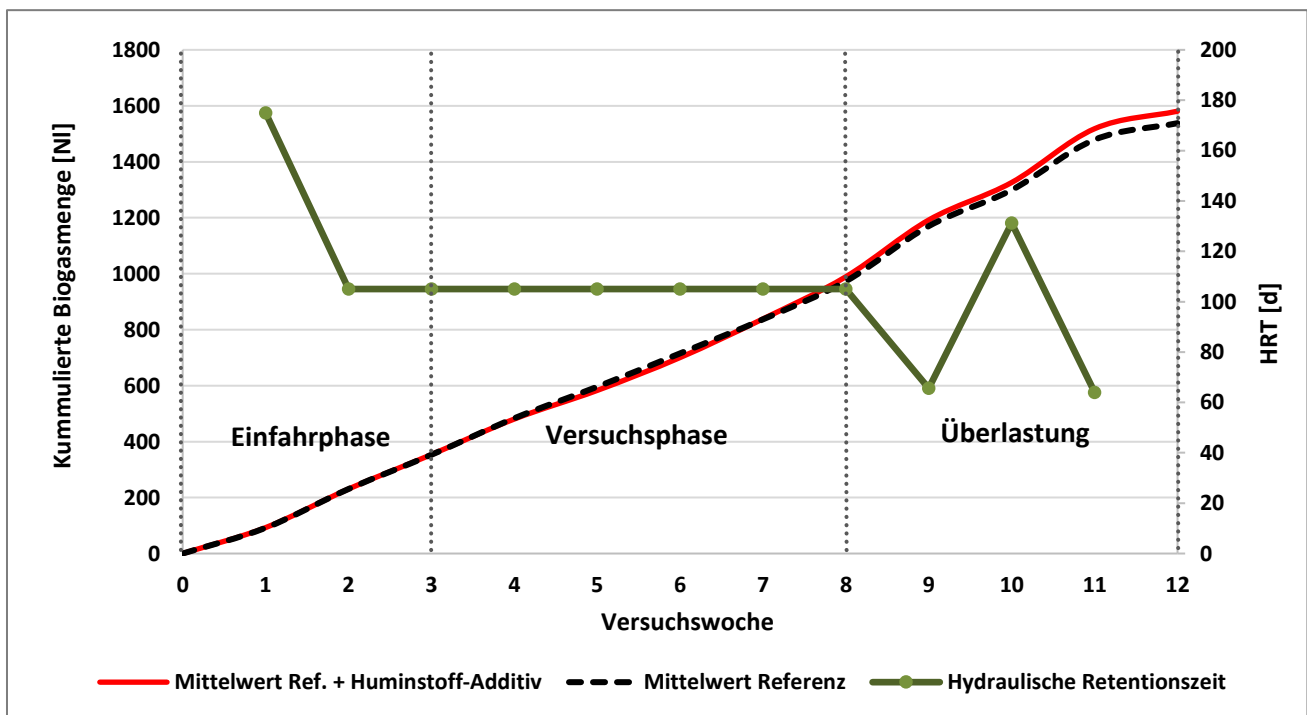


Abb. 1: Kumulierte Biogasproduktion in Normlitern sowie die hydraulische Retentionszeit über den Versuchszeitraum.

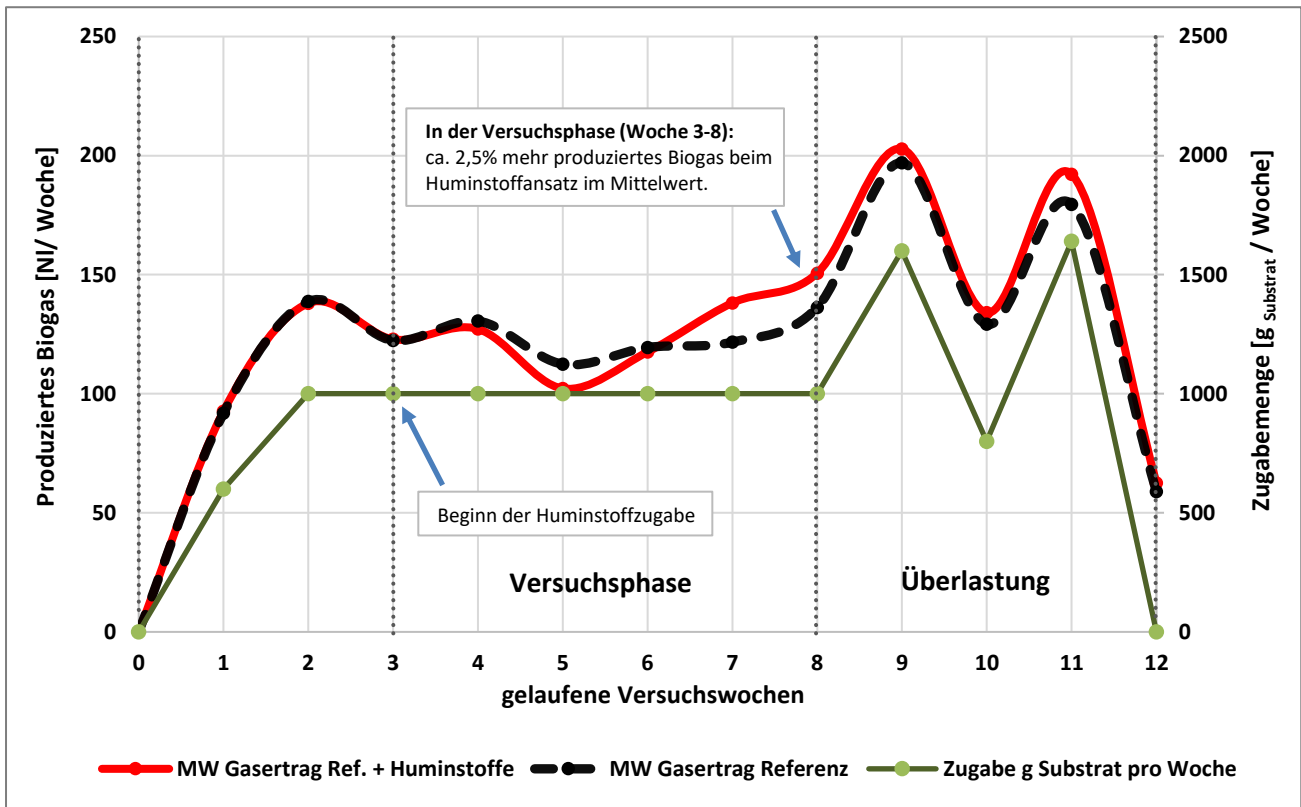


Abb. 2: Biogasproduktion in Normlitern pro Woche sowie Zugabemenge Inputmix je Fermenter pro Woche über den Versuchszeitraum.

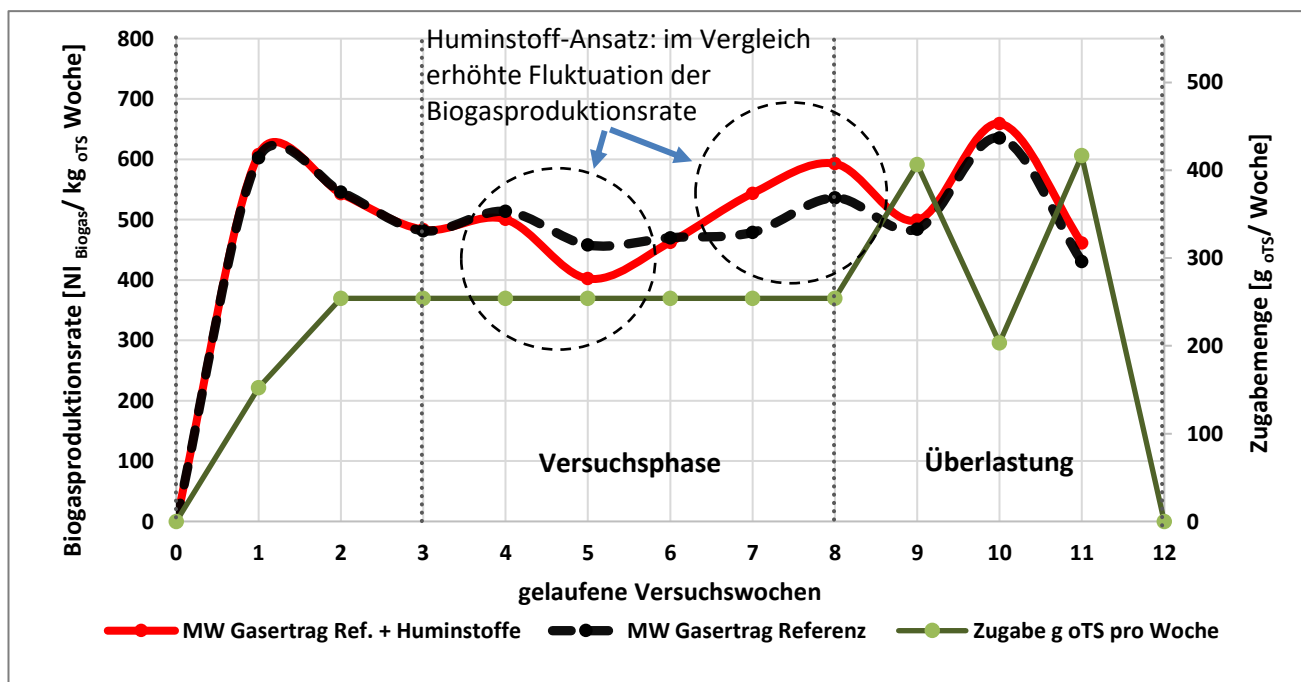


Abb. 3: Spezifische Biogasproduktionsrate in Normlitern pro Woche pro kg oTS sowie Zugabemenge Substratmix in g oTS je Fermenter pro Woche über den Versuchszeitraum.

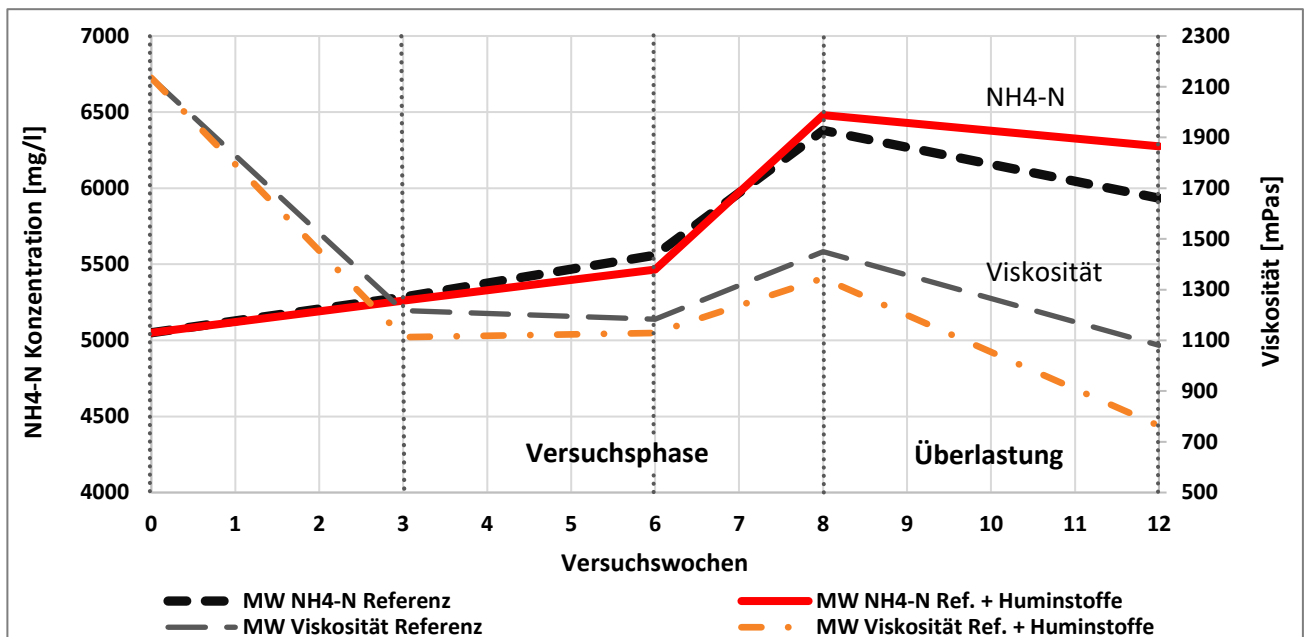


Abb. 4: Ammoniumstickstoffkonzentration sowie Viskosität zu Beginn und nach Wochen 3, 6, 8 und 12.

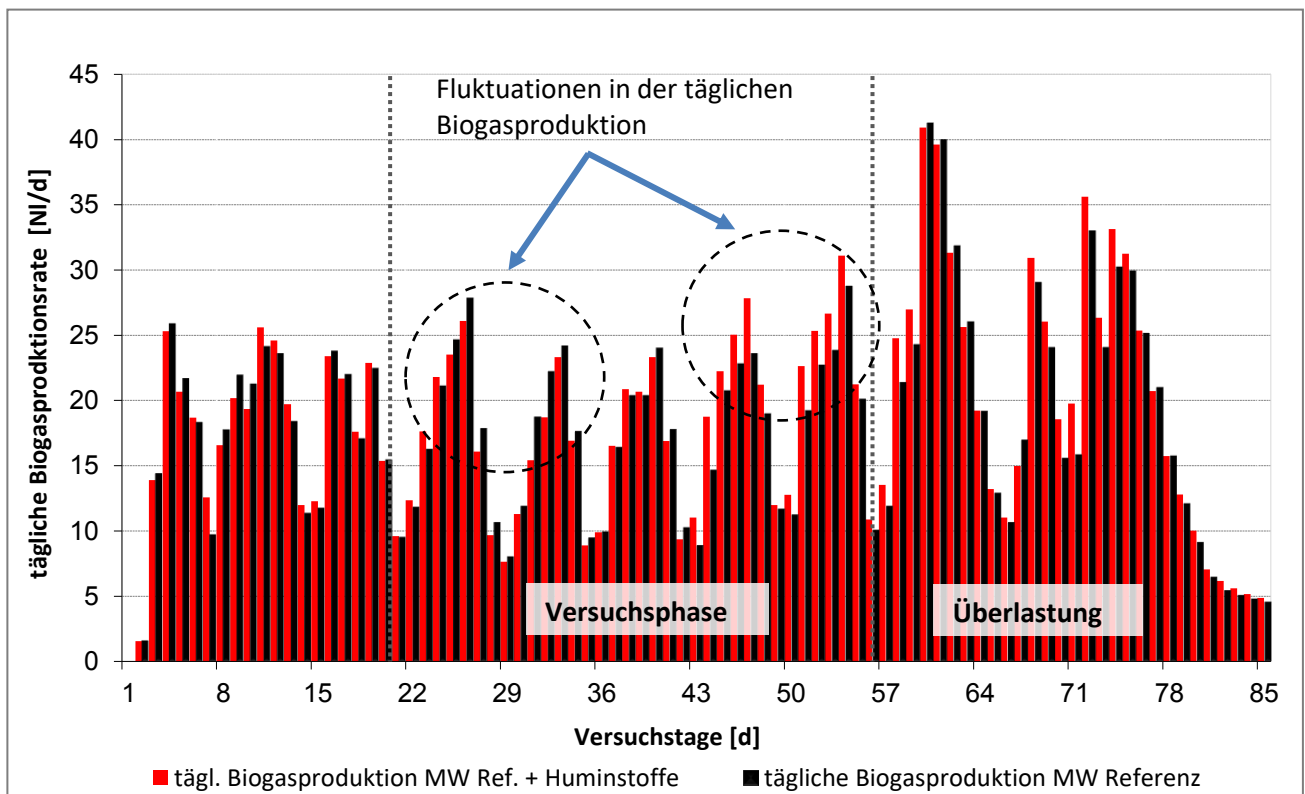


Abb. 5: Mittelwert der Biogasproduktionsraten in Normlitern pro Tag.

Diskussion:

Während der Start-up Phase (Start bis Woche 3) zeigte sich eine im Mittel parallel verlaufende spezifische Biogasproduktionsrate (Abb. 3) und ein nur geringer Unterschied in der kumulierten Biogasmenge von 0,17% (Tab. 4). In der 3. - 8. Woche unterlag die wöchentliche Biogasbildungsrate der Ansätze mit HS-Zugabe (Referenz + Huminstoff) Fluktuationen von 400-600 NI Biogas/ kg oTS pro Woche (Abb.3). Es zeigte sich jedoch für die Referenzansätze ein stabilerer Verlauf (450-500 NI). Diese Unterschiede in der Gasproduktion spiegeln sich ebenfalls in den täglichen Biogasproduktionsraten (Abb.5) wider (Vgl. Bereich Tag 30 und Tag 45). Über den Zeitraum der Versuchsphase lag die Menge des produzierten Biogases für die mit Huminstoffen versetzten Fermenter im Mittel ca. 2,5% höher (Tab.5).

Der Methangehalt sowie die NH₄-N-Konzentration wiesen nur geringfügige Schwankungen und Unterschiede in der Versuchsphase auf (Tab. 6, Tab. 7).

Die Viskosität der Ansätze ist im Vergleich zur Ausgangsmessung des BGA Gärsubstrats (vor Beginn der Start up-Phase) von ca. 2100 mPas bereits um ca. 40% gesunken (Vgl. Tab. 2 & Tab. 8). Vor der Zugabe des Huminstoffadditivs lag die Viskosität der Referenz + Huminstoffansätze ca. 8,7% unter der Referenz (Tab. 8). Zu den Messzeitpunkten in Woche 6 und Woche 8 lag die Viskosität der mit Huminstoffen versetzten Fermenter 4,5% bzw. 7,2% unter der Viskosität der Referenz. Die Zähflüssigkeit (Viskosität) der Fermentationsinhalte aller Versuchsansätze lag bei jedem Messzeitpunkt in einem Bereich, der erfahrungsgemäß eine gute Durchmischbarkeit in Biogasanlagen erlaubt.

Die Untersuchung der FOS/TAC-Verhältnisse (nicht aufgeführt) zeigte keine Auffälligkeiten, die auf mögliche Prozessstörungen schließen lassen würden. Das FOS/TAC-Verhältnis lag zu allen Messzeitpunkten (Woche 3,6,8,12) für alle Fermenter in einem Bereich zwischen 0,19 und 0,21. Auch die Konzentrationen der Gärsäuren lagen zum Versuchsstart und zum Versuchsende in einem unauffälligen Bereich (Tab. 9).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in der Versuchsphase (3. - 8. Woche) hinsichtlich Biogasmenge, Methangehalt, Ammoniumstickstoffkonzentration und Viskosität im Durchschnitt nur geringe Unterschiede detektierbar waren.

In der Überlastungsphase (8. bis 12 Woche), in der stoßweise die Fütterungsmenge erhöht wurde (HRT: Abb.1; Substratzugabemenge: Abb. 2), zeigten sich deutlichere Unterschiede zwischen den Versuchsansätzen. So lag die Ammoniumstickstoffkonzentration 5,8% über der Referenz.

Vermutlich kam mit fortgeschrittener Versuchsdauer das Kationen-Adsorptionspotential der eingesetzten Huminsäuren für NH₄⁺ zum Tragen, was wiederum in einer Verringerung der Bildung des Zellgiftes Ammoniak resultieren könnte.

Aber auch die produzierte Biogasmenge für die mit Huminstoffen versetzten Laborfermenter lag ca. 4,8% über der Referenz und die Viskosität ca. 29% unter der Referenz.

Allerdings zeigte sich bei der finalen Probennahme in Woche 12 ein fehlerhaftes Rührverhalten, welches bei beiden Referenzfermentern zu einer inhomogenen Verteilung des Reaktorinhaltes führte. Der Einfluss auf die Ergebnisse kann nicht abgeschätzt werden.

Fazit: Die Versuchsansätze mit Huminstoffen zeigten im Vergleich mit der Referenz passagenweise eine geringfügig verbesserte Reaktorperformance hinsichtlich der Biogasproduktionsrate und der Viskosität.

Tab. 2: Analysenergebnisse des BGA- Ausgangsmaterials vor Versuchbeginn

Parameter	NH4-N	Viskosität	Gärsäuren	TS	oTS
Ergebnis	5050 mg/l	2135 mPas	C2: 95 mg/l C3-C5: < 20 mg/l	12,6%	72,7%
Parameter	pH	FOS	TAC	FOS/TAC	
Ergebnis	8,2 -log.c H+	5844 mgHAcäq/l	28122 mgCaCO3/l	0,21	

Tab. 3: Input-Mix für die Fütterung der kontinuierlichen Versuche

Parameter	TS	oTS	Zusammensetzung
Ergebnis	27,8%	91,4%	50% Mais, 21% Zuckerrübe, 18% HTK, 11% GPS

Tab. 4: Produziertes Biogas [NI], kumuliert

Woche 3	Ansatz 1	Ansatz 2	Biogas (\bar{x})	% Differenz
Referenz	347,5	358,4	352,9	
Ref. (noch keine HS Zugabe)*	364,2	342,9	353,5	+0,17%
Woche 6				
Referenzwert	685,6	745,2	715,4	
Referenz + Huminstoffe	693,3	707,7	700,5	-2,08%
Woche 8				
Referenzwert	961,2	985,5	973,3	
Referenz + Huminstoffe	989,8	988,8	989,3	+1,62%
Woche 12				
Referenzwert	1531,0	1544,9	1537,9	
Referenz + Huminstoffe	1584,6	1577,0	1580,8	+2,79%

*HS = Huminstoff

Tab. 5: Produziertes Biogas [NI] in der Versuchs- und Überlastungsphase

Wochen 3-8	Biogas (\bar{x})	% Differenz
Referenz	620,4	
Referenz + Huminstoffe	635,7	+2,47%
Wochen 8-12		
Referenzwert	564,6	
Referenz + Huminstoffe	591,5	+4,76%

Tab. 6: Methangehalt im Biogas [%], punktuelle Messung

Woche 3	Ansatz 1	Ansatz 2	Methan (\bar{x})	% Differenz
Referenz	53,9	54,0	54,0	
Ref. (noch keine HS Zugabe)*	53,9	54,4	54,2	+0,37%
Woche 6				
Referenzwert	54,5	53,5	54,0	
Referenz + Huminstoffe	53,5	53,0	53,3	-1,30%
Woche 8				
Referenzwert	54,2	54,1	54,2	
Referenz + Huminstoffe	54,2	54,0	54,1	-0,18%

Tab. 7: NH₄-N [mg/l] Konzentrationen

Woche 3	Ansatz 1	Ansatz 2	NH ₄ -N (\bar{x})	% Differenz
Referenz	5330	5240	5285	
Ref. (noch keine HS Zugabe)*	5040	5480	5260	-0,47%
Woche 6				
Referenzwert	5650	5470	5560	
Referenz + Huminstoffe	5490	5440	5465	-1,71%
Woche 8				
Referenzwert	6340	6420	6380	
Referenz + Huminstoffe	6480	6480	6480	+1,57%
Woche 12				
Referenzwert	5740	6127	5934	
Referenz + Huminstoffe	6203	6349	6276	+5,76%

Tab. 8: Viskosität [mPas]

Woche 3	Ansatz 1	Ansatz 2	Viskosität (\bar{x})	% Differenz
Referenz	1204	1231	1218	
Ref. (noch keine HS Zugabe)*	1027	1197	1112	-8,7%
Woche 6				
Referenzwert	1253	1113	1183	
Referenz + Huminstoffe	1171	1088	1130	-4,48%
Woche 8				
Referenzwert	1393	1507	1450	
Referenz + Huminstoffe	1414	1277	1346	-7,17%
Woche 12				
Referenzwert	1209	952	1081	
Referenz + Huminstoffe	770	756	763	-29,4%

*HS = Huminstoff

Tab. 9: Gärsäuregehalte [mg/l]

Versuchsstart	Essigsäure	Propionsäure bis Valeriansäure
BGA Gärsubstrat	95	< 20
Woche 12		
Referenzwert	165	< 20
Referenzwert	100	< 20
Referenz + Huminstoffe	177	< 20
Referenz + Huminstoffe	147	< 20