



Einsatz von Bentonit-Montmorillonit als Unterstützungsmittel bei anaeroben Abbauprozessen

Erfahrung in der Praxis bestätigen, dass es beim Verzicht auf Gülle und Festmist sowie bei einseitiger Substratzusammensetzung im Laufe der Zeit zu einer Instabilität des Gärprozesses kommen kann, der auf den Mangel an Mikronährstoffen sowie auf das Vorhandensein von Hemmstoffen zurück zu führen ist. Um dem entgegenzuwirken, kommen in der Praxis verschiedene Gärhilfsstoffe zum Einsatz.

Die Wirkung von mineralischen Zusatzstoffen auf die anaerobe Vergärung zur Biogasgewinnung wurde in der wissenschaftlichen Literatur bereits früh untersucht. Der Grund für das Interesse an dem Tonmineral Bentonit liegt besonders in der Ausnutzung der großen Oberfläche zur Biofilmbildung und in den adsorptiven Eigenschaften zur Bindung störender Fermentationsbestandteile. Daher werden Bentonite als Biogasadditive im anaeroben Vergärungsprozess zur Erhöhung der Mikroorganismen-tätigkeit und zur Stabilisierung der Prozessabläufe eingesetzt.

Sahm beschreibt, dass der Wasserstoff-Transfer (Übertragung von H^+ Protonen von acetogenen auf methanogene Bakterien) häufig limitierender Faktor bei der mikrobiellen Methan-Gärung ist. In Anwesenheit des Trägermaterials Bentonit hingegen werden Umsetzungsprozesse beschleunigt und die Gasbildung gesteigert.

Der Grund ist, daß acetogene und methanogene Mikroorganismen sich auf den großen inneren und äußeren Oberflächen des Bentonits als Kolonisationsraum festsetzen können. Dadurch ist ein inniger Zellkontakt zwischen den beiden Bakteriengruppen gegeben und der Wasserstoff muß nicht über weite Entfernungen zwischen den Mikroorganismen diffundieren.

Untersuchungen in Dänemark von **Angelidaki et al.** an thermophil behandelten Rindergülle- und Schlachthausabfall-Gemischen zeigten, dass die Verwendung von Speiseöl bei der Cofermentation hemmend wirkt. Erst nach einer Adaptionphase von 55 Tagen zeigten alle getesteten Fermenter dieselbe Umsetzungsrate für Öl. Dieser Inhibierungs-Effekt wird durch die Zugabe von Bentonit signifikant reduzieren. In dem geschilderten Versuch wurden die Effekte der Bentonitzugabe auf die Raumauslastung der Fermenter in Verbindung mit Speiseölen untersucht. Es zeigte sich, dass die Zugabe von Bentonit die Verwertung des Öls erheblich steigert:



- Starke Inhibierung des Biogasprozesses ohne Bentonit in der Startphase bei Zugabe von Ölen, vor allem der hydrolytischen und acetogenetischen Bakterienstämmen. Noch nach 25 Tage lag die Abbauleistung in dem unbehandelten Versuchsansatz weiterhin 50% unter den Varianten mit dem Zusatzstoff Bentonit.
- Die 90%-ige Ölumsetzung wurde in den Bentonitvarianten 17 Tage früher erreicht als ohne Bentonitzusatz.
- Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Vergärung von Ölen der Zusatz von Bentonit einen positiven Effekt auf die Abbaurate des Öls hat, da der Inhibierungseffekt auf die Mikroorganismenaktivität kompensiert wird.

Kaiser untersuchte mineralische Zusatzstoffe auf ihre Wirkung hin, den biologischen Biomasseaufschluss zu beschleunigen und gleichzeitig den Abbauprozess stabil zu halten. Versuche unter Zusatz des Bentonits StabiSil, mit Aufwandmengen von 800 g/t FM Maissilage ergaben Mehrerträge an Gas von 6% und höhere Methangaskonzentrationen von 10%. Aus dem **ILT Jahresbericht 2009** ist über diesen Versuch weiterhin zu entnehmen, daß sich die Differenzierung der Gasausbeute selbst bei guten Ausgangsbedingungen im Batchversuch gezeigt hat. Da die Mehrerträge in den ersten Versuchstagen besonders hoch waren, liegt es nahe, daß diese Effekte auch für die Praxis im Durchflussbetrieb besonders relevant sind. Auffällig war weiterhin, daß der Gärhilfsstoff StabiSil bei Maissilage (6%) eine deutlichere Förderung der Gasbildung bewirkte als bei reiner Grassilage (4% Mehrertrag).

Im Rahmen einer Diplom- und einer Bachelor Arbeit aus dem Jahr 2009 wurde der Effekt des mineralischen Zusatzstoffes StabiSil, einem oberflächenaktiven Schichtsilikat, als leistungssteigernder Komponente auf Vergärungsprozesse zur Biogasgewinnung untersucht. Dabei wurde auch besonderes Augenmerk auf die Wechselwirkung von StabiSil mit der aktiven mikrobiellen Biomasse gelegt.

Benter kam als Ergebnis ihrer Diplomarbeit mit dem Titel „Optimierung des anaeroben Abbaus von Bioabfällen durch mineralische Zuschlagstoffe“ zu folgenden Aussagen:

„Anhand der produzierten Gasmengen der einzelnen Proben in den verschiedenen Durchläufen konnte eine Hemmung durch die Zuschlagstoffe eindeutig ausgeschlossen werden. Im Vergleich zu den reinen Bioabfallproben zeigten die Proben mit den Zuschlagstoffen bei ungünstigen Prozessverläufen sogar eine stabilisierende Wir-



kung, die sich über signifikant höhere Gasmengen äußerte. Dies war im ersten Versuch mit den Zuschlagstoffen Calcium-Bentonit und Zeolith der Fall. Bei besseren bzw. sehr guten Prozessbedingungen, die vom zweiten bis zum vierten Versuch gegeben waren, glichen sich die Gasmengen aller Proben immer mehr an. **Tendenziell scheint die Zugabe von Zuschlagstoffen bei Prozessstörungen durchaus Sinn zu machen.**“

„Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben, dass mineralische Partikel zusammen mit Substrat in die Flocken der Mikroorganismen eingebettet werden. Darin könnten sie möglicherweise als Nährstofflieferant oder Stoffwechsellinsen verwendet werden. Besiedelungen direkt auf den Zuschlagstoffen wurden nicht entdeckt.“

„Aufgrund der in diesen Versuchen gewonnenen Ergebnisse kann folgende Tendenz festgehalten werden:

- **Eine Zudosierung der Zuschlagstoffe in den Fermenter einer Abfallvergärungsanlage kann bei schlechten Prozessbedingungen (z.B. durch ungenügende Adaption der Bakterien an das Substrat) zu einer Stabilisierung und einer damit verbundenen höheren Gasproduktion führen.**“

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen des Schichtsilikats StabiSil mit den Mikroorganismen im Gärsubstrat erstellte **Neitmann** zu der oben zitierten Diplomarbeit die mikroskopischen Analysen und konnte folgende Beobachtungen machen:

„In den 3 Versuchsansätzen mit 3% Natrium-Bentonit waren mehr mineralisch aussehende Partikel (darunter wahrscheinlich Natrium-Bentonitpartikel) in den extrazellulären Polysacchariden neu gewachsener Flocken bzw. Flockenbereiche eingewachsen als im Kontrollansatz ohne Zusatzstoffe. Das deutet darauf hin, dass die Natrium-Bentonitpartikel in die Flocken integriert wurden.

Eine Aufwuchs-Immobilisierung bei den kleinen Natrium-Bentonitpartikeln war weder zu erwarten, noch wurde sie gefunden. Gelegentlich konnte eine Aufwuchs-Immobilisierung auf großen organischen Partikeln beobachtet werden.

Sowohl für Calcium-Bentonit als auch für Zeolith wurde beobachtet: die mineralischen Partikel werden in die frisch gewachsenen Flocken „eingebaut“: **Einschluß-Immobilisierung**: Dabei werden insbesondere die kleinen mineralischen Partikel (in etwa Bakteriengröße oder etwas größer) in die bakteriellen Schleim- und Gelsubstanzen (extrazelluläre Polysaccharide, EPS, u.a.) eingebettet. Ähnlich wie auch organische Substratpartikel. Der direkte Kontakt Bakterium – mineralischer Partikel spielte bei diesen Wachstumsbedingungen praktisch keine Rolle. Wahrscheinlich ist,



dass Diffusionsvorgänge innerhalb der Schleim-/Gelmatrix der Flocken bedeutsam sind.

Die Aufwuchs-Immobilisierung (Bakterien direkt auf mineralischen Partikeln) konnte so gut wie nicht beobachtet werden.

Es gab gelegentlich eine Aufwuchs-Immobilisierung auf Substrat (fluoreszierende Methangasbakterien auf organischen Partikeln, Cellulose-haltigen Fasern oder alten Chloroplasten. Dabei schienen die mechanisch geschädigten Enden von Faser-Bruchstellen, die fein aufgefasernden Enden) besonders attraktiv für die Ansiedlung von Bakterien zu sein.)

Calcium-Bentonit, Natrium-Bentonit und Zeolith (kleine Partikel: kleiner als Bakterien, genauso groß wie Bakterien, etwas größer als Bakterien) werden unter den hier eingestellten Versuchsbedingungen (< 5% TS) in die bakteriellen Flocken aufgenommen. Sie werden in die extrazellulären Polysaccharide (=bakterielle Schleim- und Gelsubstanzen) eingebettet. **Einschluß-Immobilisierung**. Voraussetzung für diesen Vorgang sind **aktiv wachsende Flocken** in Gegenwart der genannten Partikel. Findet kein bakterielles Wachstum statt, kann es zwar zu einer vorübergehenden Partikeladsorption kommen, aber nicht zu einem festen, dauerhaften Einschluß in die Flocken.

Größen-Diskriminierung: mineralische Partikel in Größen deutlich größer als Einzelbakterien, ab 10 µm Durchmesser aufwärts, wurden kaum in Flocken eingebettet. Sie lagen vereinzelt und völlig unbesiedelt in der Wasserphase herum.

Die Aufwuchs-Immobilisierung (Bakterien auf der Oberfläche großer mineralischer Partikel) wurde hier praktisch nicht beobachtet. Vielleicht waren die verwendeten Pulver dazu einfach zu fein. Möglicherweise ungünstige Scherkraft-Verhältnisse.

Wie könnte der **Wirkmechanismus** bei der beobachteten Einschluß-Immobilisierung von Calcium-Bentonit, Natrium-Bentonit und Zeolith (große, aktive Oberflächen) sein?

- Die räumlich fixierten Minerale könnten den Bakterien in der Flocke als Lieferanten für Mikro-Nährstoffe und Spurenelemente dienen (Diffusion durch die EPS).
- Die Minerale könnten als Senke für Stoffwechselprodukte der Bakterien fungieren (ebenfalls Diffusion durch die EPS).
- Sie könnten ganz allgemein zur Stabilisierung der Mikro-Umgebungsbedingungen in der Flocke beitragen (pH-Wert, Redoxpotential, Ionenstärke, Substratkonzentration, Hemmstoffe, Giftstoffe, usw.).
- Der Einschluß in die Schleim- bzw. Gelsubstanzen der Flocke bewirkt, dass die Partikel den Bakterien nicht so schnell verloren gehen können, z.B. durch Turbulenzen im Wasser “



Nach **Loodsrecht et al** kommen die Interaktionen zwischen Mikroorganismen und mineralischen, oberflächenaktiven Zuschlagsstoffen wie folgt zustande:
Die Bindungsfähigkeit der Mikroorganismen wird durch ihre extrazellulären Verbindungen von Polysacchariden auf ihrer Oberfläche, die sich als zweiwertige Kationen an der negativen Ladung der Zuschlagstoffe anlagern, erklärt.

Im Rahmen der Bachelor Arbeit von **Rouwen Teltschik** an der Hochschule Reutlingen wurde untersucht, wie die Schwankungen bei den üblichen Fermentationsparametern und der Gasqualität durch den Einsatz eines Unterstützungsmittels auf Bentonitbasis stabilisiert werden können.

„Bei der untersuchten Anlage handelt es sich eine anaerobe, thermophile Trockenfermentation mit kontinuierlicher Beschickung. Seit Inbetriebnahme des Fermenters stieg die Eintragsmenge an Bioabfällen von anfänglich 100 Tonnen auf bis zu 180 Tonnen täglich. Die hieraus resultierende Steigerung der Raumbelastung sowie eine ungleichmäßige Beschickung des Fermenters hatten zur Folge, dass die Gasqualität sich kontinuierlich verschlechterte.

Ziel der Untersuchung war es, zu überprüfen, in wie weit der Zuschlagsstoff StabiSil-FG7 eine Erhöhung der Raumbelastung und Stabilisierung des Prozessablaufs positiv unterstützen kann. Die Untersuchungen erfolgten im laufenden Betrieb und wurden durch technische Störungen und Änderungen in der Substratzusammensetzung überlagert, sodaß sich der kontrollierbare Beobachtungszeitraum auf ein Zeitfenster von nur 8 Wochen einschränkt.“

Dennoch konnten einige klare Tendenzen aufgezeigt werden:

Auswertung der Gärrestanalyse

- Geringe Schwankungen beim TS-Gehalt durch eine homogenere Verteilung des Prozesswassers
- In den letzten Versuchswochen war eine deutliche Stabilisierung des oTS-Gehaltes messbar, als Hinweis auf einen stabilen Abbauprozess. Ein Vergleich der oTS Differenzen zwischen Eingangsbiomüll und Gärrest, als Para-



meter für die Fermentationsleistung, ist aufgrund fehlender Betriebsdaten nicht möglich

- Absenkung des Ammonium-Stickstoffgehaltes von einem Spitzenwert um 2,1g/kg auf bis zu 1,6 g/kg um Durchschnitt um ca. 20%.
- Absenkung und Stabilisierung des Biogasproduktionspotentials 100% (BP 100) als Hinweis auf eine Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute

Auswertung der Rohgasmessungen

- Stabilisierung der Methangaskonzentration
- Absenkung des NH₃-Gehaltes von Spitzenwert 50 ppm auf durchschnittlich 10 ppm
- Einfluss auf den H₂S-Gehalt konnte wegen technischen Ausfalls der Mess-Sensoren nicht ermittelt werden.

Teltschik resümiert, daß zur Bestätigung der Messungen der Versuch im Labormaßstab wiederholt und der Versuchszeitraum um 2-4 Wochen ausgedehnt werden sollte.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der vorgestellten Arbeiten zum Einsatz von Bentonit als Gärhilfsstoff bei anaeroben Abbauprozessen können wie folgt zusammengefasst werden:

- **Acetogene und methanogene Mikroorganismen nutzen die Oberflächen des Bentonits als Kolonisationsraum. Durch den innigen Zellkontakt werden Umsetzungsprozesse beschleunigt und die Gasbildung gesteigert**
- **Stabile Prozessabläufe und die Adsorption schädigender Stoffwechselzwischenprodukte an die Schichtsilikatoberfläche führen zu gesteigerten Gaserträgen und höheren Methangaskonzentrationen**
- **Für Biogasanlagen mit variierender Substratzusammensetzung und instabilen Prozessbedingungen bietet sich der Einsatz von Bentonit an, um Adaptionenzeiträume zu verkürzen und die Gasausbeute zu erhöhen**



- **Aufgrund seiner thixotropen Eigenschaften erhöht der Einsatz von Bentonit die Homogenität des Fermenters und vermindert ausgeprägte Sink- und Schwimmschichten**
- **Durch Einsatz von Bentonit werden der Ammoniakgehalt im Methangas reduziert und die Gasproduktion stabilisiert**

Quellennachweis:

I. Angelidaki, S. Petersen and B. Ahring, Department of Biotechnology, The Technical University of Denmark, 2800 Lyngby, Denmark, aus: Applied Microbiology and Biotechnology [Springer, 1990]

Benter, Melanie, Optimierung des anaeroben Abbaus von Bioabfällen durch mineralische Zuschlagstoffe, Diplomarbeit für den Studiengang Umweltschutztechnik Universität Stuttgart Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Arbeitsbereich Siedlungsabfall, 2009

ILT-Jahresbericht 2009, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Einsatz von Zusatzstoffen zur Prozessoptimierung bei der Vergärung von Mais- und Grassilage in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, Seite 28-30, 2009

Kaiser, Felipe, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik, aus: Wissenschaftliche Grundlagen für den biologischen Biomasseaufschluss, 6.Rottaler Biomasse Fachgespräch, Seiten 39-47, 2007

Loodsrecht, M. et al. 1989; Boeftink, H. 1983

Neitmann, Elisabeth, Dipl. Biologin, Research & Development, Süd-Chemie AG, 2009, unveröffentlicht

Sahm, Cem.-Ing.-Tech. 53 (1981) Nr. 11, S. 854-863

Teltschik, Rouwen, Biogas aus Biomüll, Bachelor Arbeit an der Hochschule Reutlingen, 2009