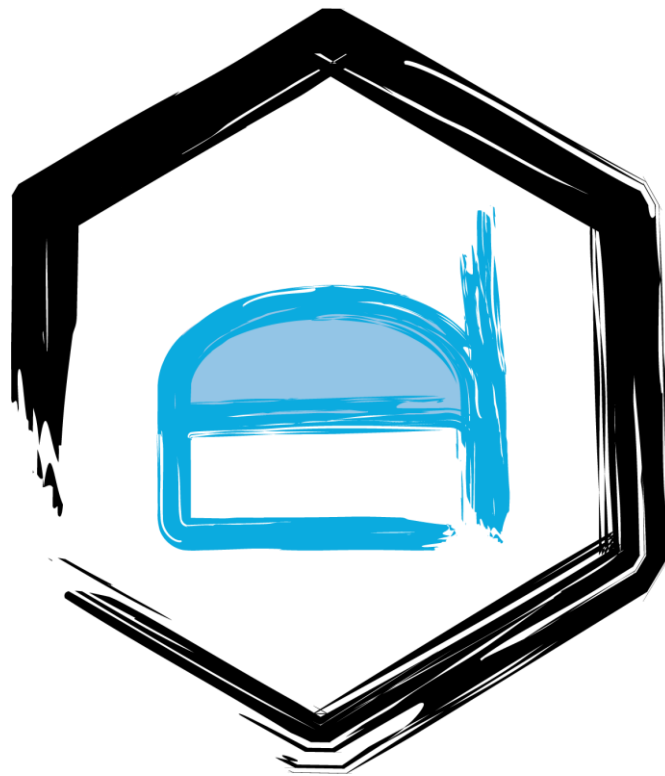


# Pflanzenkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

*Abschlussbericht*



gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

31.12.2021

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

# Pflanzenkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

Abschlussbericht

**Bewilligungsempfänger:**

Carbuna AG, Memmingen

**Projektpartner:**

Hochschule Offenburg

Ithaka Institut gGmbH, Goldbach (zuvor Freiburg)

**Projektlaufzeit:** 20.05.2019 bis 31.12.2021

**Gefördert durch:** DBU Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**Autoren:**

Benedikt Zimmermann (Carbuna AG)

Andreas Wilke (Hochschule Offenburg)

Stefan Turad (Hochschule Offenburg)

Patricia Semke (Hochschule Offenburg)

Nikolas Hagemann (Ithaka Institut)

# Inhalt

1	Kurzzusammenfassung (Projektkennblatt) .....	8
1.1	Zielsetzung und Anlass des Vorhabens .....	8
1.2	Arbeitsschritte und Methoden .....	9
1.3	Ergebnisse und Diskussion .....	10
1.4	Öffentlichkeitsarbeit .....	12
1.5	Fazit.....	12
2	Einleitung und Ziele .....	14
2.1	Projektziele.....	16
2.2	Mögliche Projektfolgen.....	17
3	Literaturrecherche .....	18
3.1	Pflanzkohle in der Biogaserzeugung: Stand des Wissens.....	18
3.2	Erweiterung der Literaturrecherche.....	19
3.2.1	Elektrische und elektrochemische Eigenschaften bzw. Messmethoden .....	20
3.2.2	Redox-Interaktionen mit Mikroorganismen.....	22
3.2.3	Arten des Elektronenübergangs und stoffliche Eigenschaften der Pflanzkohle .....	23
3.3	Stand des Wissens zu den Zusammenhängen .....	24
3.4	Rekapitulation der Erkenntnisse zu Wirkmechanismen.....	25
3.4.1	Pufferungseigenschaften bei versäuernden Substraten.....	25
3.4.2	Sorption von Toxinen .....	25
3.4.3	Ammoniumpufferung .....	26
3.4.4	Erhöhung der Umsatzrate der Bakterien .....	26
3.4.5	Weitere Erkenntnisse .....	27
4	Pflanzkohlen: Auswahl und Charakterisierung.....	28
4.1	Verwendete Pflanzkohlen.....	28
4.2	Herstellung experimenteller Pflanzkohlen .....	29
4.3	Charakterisierung der eingesetzten Pflanzkohlen.....	31

5	Batchversuche im Labor .....	32
5.1	Erstversuch mit Zuckerrübenhomogenisat .....	32
5.1.1	Beschreibung der Versuchsansätze .....	32
5.1.2	Versuchsergebnis.....	32
5.2	Überprüfung von Wirkmechanismen.....	33
5.2.1	Erhöhung des Stressniveaus im Fermenter (Frage 1).....	35
5.2.2	Einsatz von Riboflavin als Redox-Shuttle (Frage 2).....	38
5.2.3	Nutzung von Klinoptilolith als Absorbens (Fragen 3 und 4).....	40
5.2.4	Zwischenfazit .....	41
5.3	Fragenkomplex zu Substrat Mais/Gülle (65%/35%) .....	42
5.3.1	Angewendete Methode.....	43
5.3.2	Ergebnisse.....	43
5.4	Fragenkomplex zu Substratmix aus Mais / Gülle / Rezirkulationswasser / Rübenmus / Schrot / Hühnertrockenkot.....	44
5.5	Angewendete Methoden.....	45
6	Versuche zum Einsatz von Pflanzkohle in Silage .....	48
6.1	Material und Methoden .....	48
6.2	Silierungsprozesses und Silage-Qualität: Ergebnisse und Diskussion .....	52
6.3	Biogasbildung von vorbehandelter Maissilage .....	59
6.3.1	Angewendete Methoden .....	60
6.3.2	Ergebnisse.....	60
7	Auswertung der Praxisversuche .....	64
7.1	Beschreibung der Anlage.....	64
7.2	Ablauf des Versuchs .....	65
7.3	Ergebnisse.....	65
7.4	Diskussion .....	78
8	Auswertung der qualitativen Befragung von Praxisanwendern.....	80
8.1	Vorteile, Gründe und Hemmnisse bei der Nutzung.....	84

8.2	Fazit der Experteninterviews .....	85
9	Wirtschaftliche Einordnung und Ausblick.....	87
9.1	Entwicklung der Preise und Gesetzgebung .....	88
9.1.1	Pyrolyse von Gärsubstrat.....	89
9.1.2	Kohlenstoffsenken.....	90
9.1.3	Industrienormen .....	92
9.2	Konkurrenzsituation zwischen Pyrolyse und Biogas.....	92
10	Fazit .....	94
	Quellenverzeichnis .....	95
	Anhang .....	i
1	Literaturrecherche .....	i
2	Pflanzkohlen.....	ii
3	Zusätzliche Informationen zu Batchversuchen.....	v
4	Anlagenschema .....	xii
5	Thermogravimetrie-Analyse PK1 .....	xiii
6	Fragebogen Praxisinterviews .....	xiv

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid-Elektrode
AQDS	Anthraquinone-2,6-disulfonat
BAM	Bioaktive Mikroorganismen, ein Produkt der Carbuna AG
BAK	Bioaktive Kohle, ein Produkt der Carbuna AG
BET	Messmethode zur Bestimmung der Oberfläche, benannt nach ihren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller
BGK	Bundesgütegemeinschaft Kompost, hier im Kontext als Herausgeberin einer gleichnamigen Normenreihe zur Bodenanalyse
BECCS	Bioenergy with Carbon Capture and Storage, siehe CCS, jedoch wird hier ausschließlich Biomasse oxidiert.
C-Senke	Kohlenstoffsенke
CCS	Carbon Capture and Storage, Abscheidung von CO <sub>2</sub> aus dem Abgasstrom einer Verbrennungsanlage
CMC	Component Material Category (im EU-Düngemittelrecht)
CNP	Verhältnis von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor im Biogasfermenter
CV	Cyclovoltametrie
DIET	direct interspecies electron transfer
DIN EN	Deutsches Institut für Normung (Normungskommission), Deutsche Übernahme einer Europa-Norm (EN)
DON	Deoxynivalenol, ein Mycotoxin
EAC	Elektronenaufnahmekapazität (electron accepting capacity)
EC	elektrische Leitfähigkeit (electrical conductivity)
EDC	Elektronenabgabekapazität (electron donating capacity)
EEC	Elektronenaustausch-Kapazität (electron exchange capacity)
EEG	Erneuerbare Energie Gesetz
Eh-Wert	Redoxpotential
F	Faktor für Biogasversuche nach VDI 4630: oTS des Substrats bezogen auf oTS des Inokulums
FB	Fumonisin B1, ein Mycotoxin
FM	Frischmasse
FOS	Flüchtige Organische Säuren. Wird in der Regel als Quotient FOS/TAC abgebildet, siehe TAC
GPS	Ganzpflanzensilage
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure

## Pflanzkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

H/C-Verhältnis	Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in chemischen Verbindungen
m/m	Masse bezogen auf Masse
mV	Millivolt
$\mu\text{mol e}^- \text{g}^{-1}$	Micro-Mol Elektronen je Gramm (Kohlenstoff)
$\mu\text{S}$	Micro-Siemens (Einheit der elektrischen Leitfähigkeit)
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NL	Normliter: Maßeinheit für Gase bei Standardbedingungen
NP-Dünger	Stickstoff-Phosphor-Dünger
OH-Gruppe	Sauerstoff und Wasserstoff als Hydroxygruppe (Funktionelle Gruppe)
oTS	organische Trockensubstanz
PK	Pflanzkohle
PyCCS	Pyrogenic Carbon Capture and Storage: Abscheidung von $\text{CO}_2$ durch die stoffliche Nutzung von Pflanzkohle. Es kann, muss aber nicht, ein klassisches CCS integriert sein.
Redox	Reduktion und Oxidation
TAC	Totales Anorganisches Carbonat. Kennwert für die Pufferfähigkeit eines Biogassubstrats, wird in der Regel mit FOS als FOS/TAC-Verhältnis dargestellt
TS	Trockensubstanz
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Normungskommission)
Vol-%	Volumenprozent (Anteil bezogen auf das Volumen, anstatt auf die Masse)
w/w	Masse bezogen auf Masse
ZEA	Zearalenon, ein Mycotoxin

# 1 Kurzzusammenfassung (Projektkennblatt)

## 1.1 Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Mit einem Anteil von über 5 % an der Bruttostromerzeugung ist Biogas in Deutschland eine relevante, wenn auch umstrittene Technologie der Energiewende. Diese dezentrale Art der Energieerzeugung stellt grundlastfähigen, regelbaren, erneuerbaren Strom und Wärme zur Verfügung, jedoch steht der weit verbreitete Anbau von Energiepflanzen in Flächenkonkurrenz zur Nahrungsmittelherstellung und zum Naturschutz. Zudem gerät die Branche immer mehr unter Kostendruck und muss mit rückläufigen Gewinnen rechnen. Es ist daher erforderlich die Biogastechnologie so effizient wie möglich zu gestalten, das heißt aus so wenig Biomasse wie möglich, muss so viel Biogas wie möglich entstehen. Dies erfordert eine Reihe technischer Innovationen und Zuschlagstoffe um den Anlagenbetrieb zu optimieren. Einige Zuschlagstoffe, insbesondere Schwermetalle, die als Spurenelemente beigemischt werden, führen jedoch zu Folgeproblemen in Form von unerwünschten Anreicherungen, wenn Gärreste auf Ackerböden als Dünger verwendet werden.

Als Pflanzkohle bezeichnet man das Produkt der Pyrolyse von Biomasse, wie z. B. Holzkohle, wenn sie nicht energetisch genutzt (verbrannt) wird. Seit tausenden Jahren wird sie weltweit in der Landwirtschaft eingesetzt und ist durch archäologische Ausgrabungen in den letzten Jahrzehnten wieder ins Interesse von Bodenkundlern gerückt. Optimierte, umweltfreundliche Herstellungsverfahren, die in den letzten beiden Jahrzehnten entwickelt wurden, können heute Pflanzkohle aus einer Vielzahl an Biomassen herstellen. Pflanzkohle zeigt in Böden durchweg positive Wirkungen, von der Anregung des Humusaufbaus, über verbessertes Wurzel- und Pflanzenwachstum, bessere Wasserspeicherung, das Halten von Pflanzennährstoffen in der Wurzelzone bis hin zur Schadstoffbindung. Auch kann sie in Futtermitteln eingesetzt werden. Darüber hinaus gibt es zahlreiche Anwendungen außerhalb der Landwirtschaft, z. B. als Additiv in Bau- oder Kunststoffen. Wird stabile Pflanzkohle einer dauerhaften, stofflichen Nutzung, wie z.B. als Bodenhilfsstoff, zugeführt, bleibt der Kohlenstoff der Atmosphäre für viele hundert Jahre entzogen: eine sogenannte Kohlenstoffsene entsteht. Pflanzkohle ist damit Teil des Pyrogenic Carbon Capture and Storage (PyCCS), einer Negativemissionstechnologie: durch die Photosynthese entnehmen Pflanzen Kohlenstoff aus der Atmosphäre, die Pyrolyse wandelt diesen gebundenen Kohlenstoff in Wärme, Pyrolyse-Öle und Pflanzkohle um, die durch geeignete Anwendungen zu Kohlenstoffsinken werden.



Literatur und erste Praxisversuche zur Nutzung von Pflanzkohle in Biogasanlagen zeigen einen positiven Effekt auf den Gasertrag und die Umwandlungseffizienz von Biomasse zu Biogas. Es fehlen jedoch Daten zu den in Deutschland vorherrschenden NaWaRo-Anlagen und es gibt keine wissenschaftlichen begleiteten Praxisversuche. Zudem sind die Wirkungsmechanismen nur unzureichend erforscht. Ziel dieser Studie soll es daher sein, die Nutzung von Pflanzkohle als Zuschlagstoff in Biogasanlagen systematisch in Theorie und Praxis zu untersuchen und daraus Handlungsempfehlungen abzuleiten, mit dem übergeordneten Ziel den Biogasprozess effizienter und damit umweltfreundlicher zu gestalten.

## 1.2 Arbeitsschritte und Methoden

Das Projekt besteht aus drei Arbeitspaketen. Neben dem Projektmanagement, Berichtswesen und der Kommunikation werden je ein Arbeitspaket für Laborversuche und Analytik zur Untersuchung der Wirkungsmechanismen und eines für Feldversuche definiert. Im Theorieteil wird zunächst eine umfangreiche Literaturstudie durchgeführt. Gleichzeitig beginnen die Laborversuche mit einem Batchtest für die Biogaserzeugung aus einem Substrat, das möglicherweise auch in den Praxisversuchen zum Einsatz kommt. Theorie und Praxis stehen in engem Austausch. Es sollen möglichst solche Substrate im Labor getestet werden, die exakt so auch später im Praxisteil genutzt werden.

Die Praxisphase zeigt sich im Projektverlauf als die größte Herausforderung. Bereits früh im Projekt wird intensive Akquise von Praxispartnern betrieben. Dies ist insbesondere deshalb erforderlich, da ein entscheidender Projektpartner für die Praxisphase kurz vor Projektbeginn aufgrund eines Managementwechsels das Thema für sich stillgelegt hatte. Trotz umfangreicher Bemühungen und Kooperationen mit Biogas-Netzwerken kann keine zufriedenstellende Anzahl an Praxispartnern gewonnen werden. Gleichzeitig zeigt sich, dass die technischen Vorgaben des Projekts hinsichtlich Referenz-Fermenter und separater, umfangreicher Messtechnik, von keinem der potentiellen Partner eingehalten werden kann. Selbst Anlagenbetreiber, die zunächst versichern, dass sie über entsprechende Technik verfügen, ziehen Aussagen nach und nach zurück. Am Ende ist nur ein Anlagenbetreiber technisch ausgestattet und willens am Projekt teilzunehmen, doch auch hier können essentielle Zusagen hinsichtlich Messtechnik aufgrund technischer Restriktionen nicht eingehalten werden. Um ein Minimum an Aussagekraft aus der Praxis zu erhalten, beschließt das Konsortium eine Reihe von Interviews mit Praxisanwendern durchzuführen, die Pflanzkohle anwenden oder angewendet hatten.

Laborversuche zum Thema Biogas werden an den Messständen der Hochschule Offenburg nach Norm VDI 4630 umfangreich durchgeführt. Die Methodik der Hochschule zeichnet sich durch ihre für Labortechnik überdurchschnittliche Größe aus, was eine Grundvoraussetzung ist, um Dosierungen zu testen, die in der Praxis üblich sind. Im Offenburger Labor sollen auch Wirkungsmechanismen ergründet werden. Zudem machen viele Anlagenbetreiber den Nachweis der Unbedenklichkeit als Zuschlagstoff durch einen Laborversuch zur Voraussetzung für die Nutzung von Pflanzkohle. Die Wirkungsweisen, die sich aus der Literaturrecherche des Ithaka Instituts herauskristallisieren, werden unter anderem durch den Einsatz analoger Zusatzstoffe erörtert. Im Laufe des Projekts stellt sich heraus, dass die vorgesehene Pflanzkohle-Analytik größtenteils von den umfangreichen Qualitätsmanagement-Analysen der Carbuna AG bereitgestellt werden kann. Ebenso stellt sich heraus, dass deutlich weniger experimentell hergestellte Pflanzkohlen („Spezialkohlen“) erforderlich sind. Mit den so eingesparten Mitteln wird eine zusätzliche Forschungsfrage bearbeitet, die sich im Laufe des Projekts ergab: Welche Auswirkungen hat es, wenn Pflanzkohle bereits bei der Silage zugegeben wird? Hierfür werden mit einem Spezialgerät mehrere Tonnen Silage mit unterschiedlichen Zuschlägen hergestellt, während und nach der Silierung beprobt, von einem externen Labor analysiert und in Offenburg hinsichtlich des Biogaspotentials geprüft.

### **1.3 Ergebnisse und Diskussion**

Über den gesamten Versuchszeitraum zeigen sich in den Laborversuchen keine signifikanten Verbesserungen des Gasertrags oder der Kinetik durch den Einsatz von Pflanzkohle, jedoch zeigen auch andere Zuschlagstoffe keine Verbesserungen, mit Ausnahme von Riboflavin, das die Hydrolyse und Acidogenese beschleunigt, was im Labor zu einer schnelleren Versauerung im Biogasprozess führt, aber in der Praxis ein bestehendes Limit beheben könnte. Dies legt nahe, dass ein Redox-Shuttle-Effekt zu einer veränderten Kinetik führt. Dieser Redox-Shuttle-Effekt wurde zwar in der Literatur theoretisch bei Pflanzkohle gezeigt, in den verwendeten Konzentrationen und bei den verwendeten Substraten kann dieser Effekt jedoch nicht abgebildet werden. Es muss aber auch festgestellt werden, dass die durchgeführten Laborversuche nahezu immer ein Optimum an Biogasertrag einbringen, sodass eine weitere Verbesserung des Ertrags prinzipiell nicht möglich ist.

In der Praxis wird erwartet, dass dort häufiger Probleme im Biogasprozess entstehen, die sich aus den Skaleneffekten einer realen Anlage im Vergleich zu den Laborreaktoren ergeben, deshalb wird eine Überprüfung der Laborergebnisse in der Praxis als unerlässlich betrachtet. Doch auch aus

dem Praxisversuch können keine signifikanten Aussagen abgeleitet werden, da dieser nicht ausreichend lange durchgeführt werden kann und, entgegen der ursprünglichen Planungen und Zusagen, weder über die gewünschte Trennung der Fermenter, noch über ausreichende Messtechnik verfügt, um eine parallele Entwicklung zu beobachten. Auch Referenzdaten aus den Vorjahren können nicht herangezogen werden. Nach Aussage des Betreibers kann keine Verbesserung festgestellt werden.

Die ergänzend zu dem Praxisversuch durchgeführten Anwenderinterviews zeigen ein gemischtes, tendenziell jedoch positives Bild. Anlagenbetreiber, die sich gegen Pflanzkohle entscheiden, tun dies meist aus Kostengründen trotz grundsätzlich positiver Effekte. Aus den Experteninterviews wird die Relevanz vom Pflanzkohleeintrag über Tierfutter und Wirtschaftsdünger in die Biogasanlage deutlich. Da Pflanzkohle in der Tierfütterung starkes Marktwachstum erfährt und die Dosierungen vergleichbar mit der direkten Einmischung in die Biogasanlage ist, kann über diese Nutzungskaskade, als sekundärer und damit kostenloser Zusatznutzen, Pflanzkohle in Biogasanlagen gelangen.

Für diesen Aspekt ist es relevant, dass die vorliegende Studie zeigt, dass Pflanzkohle in keinem der durchgeführten Versuche zu einer Verschlechterung des Biogasprozesses führt. Insofern ist Pflanzkohle, vorausgesetzt sie hält die Qualitätsstandards für Tierfütterung und/oder Boden Anwendung ein, mit der Biogaserzeugung kompatibel, unabhängig davon ob ein Zusatznutzen besteht oder nicht.

Beim Silageversuch, der im Laufe des Projekts neu in die Arbeitspakete mit aufgenommen wird, zeigt sich, dass Pflanzkohle sowohl zur Co-Silierung, als auch zur nachträglichen Behandlung von Silage geeignet ist, insbesondere bezüglich der Belastung mit Mycotoxinen können deutliche Verbesserungen gezeigt werden. Während der bereits mit Pflanzkohle silierte Mais im Labor-Biogasversuch ebenfalls keinen unmittelbaren Vorteil für die Biogaserzeugung bringt, ist auch dieses Ergebnis für die Tierhaltung relevant. Aus der Tierhaltung kann Pflanzkohle nach der Fütterung über den Hofdünger in die Biogasanlage gelangen.

Abschließend wird in der Studie festgestellt, dass Biogasanlagen und Pyrolyseanlagen auf dem Spektrum der Biomasseenergie weit genug auseinanderliegen, dass sie kaum in Biomasse-Konkurrenz stehen und daher nebeneinander betrieben werden können. Während Biogasanlagen nährstoffreiches, schnell abbaubares Material verarbeiten, nutzen Pyrolyseanlagen tendenziell faseriges Material, das gegen mikrobiellen Aufschluss beständiger ist. Ebenso können Pyrolyseanlagen Gärreste sterilisieren und stabilisieren und damit gegebenenfalls sowohl ein Recycling von Spurenelementen ermöglichen, als auch zusätzliche Kohlenstoffsenken erzeugen.

## 1.4 Öffentlichkeitsarbeit

Das Thema Öffentlichkeitsarbeit wird aus zwei Gründen nicht wie geplant abgearbeitet: Aufgrund der Corona-Pandemie und aufgrund der unkonkreten Ergebnisse der Studie.

Aufgrund der Corona-Pandemie, die das Projekt in der zweiten Hälfte überschattet, fallen zahlreiche Veranstaltungen aus, auf denen Projektergebnisse vorgestellt werden sollen. Aufgrund der anhaltenden Pandemie, lassen sich diese Termine sich nur zu einem geringen Teil nach Projektablauf nachholen. In der Pflanzkohlebranche ist das Thema Biogas, zumindest im Bereich NaWaRo, zum Projektende deutlich weniger präsent, als noch zu Projektbeginn. Die Branche fokussiert sich vermehrt auf die Anwendung im Boden, die Tierfütterung und auf die Wirkung als Negativemissionstechnologie. Aktuelle Forschungen konzentrieren sich auf die Applikation von Pflanzkohle im urbanen Bereich und auf die Nutzung als technischer Stoff in Industrieanwendungen. Der Rückgang des Interesses am Thema Biogas deutet darauf hin, dass auch andere Unternehmen keine signifikanten Ergebnisse in diesem Bereich erzeugen.

Bedauerlicherweise finden sich auch in der vorliegenden Studie keine signifikanten Hinweise, dass Pflanzkohle zu relevanten Ertragssteigerungen führt. Das schließt jedoch nicht aus, dass Pflanzkohle bestimmte Probleme in Biogasanlagen lösen kann. Dies ist jedoch nicht die Forschungsfrage in dieser Studie.

Abgesehen davon spricht Benedikt Zimmermann über die Studie auf der virtuellen Fachtagung des Fachverbands Pflanzkohle e.V. im November 2020.

## 1.5 Fazit

Die Studie kann im Gärversuch nach VDI 4630 keinen Effekt nachweisen, der auf eine Steigerung des Gasertrags oder der Umsetzungseffizienz einer Biogasanlage durch die Beimischung von Pflanzkohle hindeutet. Es wurde nicht untersucht, ob durch den Einsatz von Pflanzkohle bestimmte Probleme in einer Biogasanlage verhindert oder abgemildert werden können. Hingegen konnten signifikante Auswirkungen von Pflanzkohle auf Silage gezeigt werden. Dieser Effekt sollte näher untersucht werden.

Ungeachtet der Versuchsergebnisse oder etwaiger Vorteile wird Pflanzkohle, aufgrund der steigenden Nachfrage im Bereich Tierfütterung, vermehrt über Wirtschaftsdünger indirekt in Biogasanlagen eingeschleust. Die Studie konnte zeigen, dass dies keine negativen Auswirkungen auf die Kinetik und den Gasertrag nach sich zieht.

Grundsätzlich geht man in der Pflanzkohle-Branche durch (a) die baldige EU-weite Zulassung weiterer Biomassen als zulässige Ausgangsmaterialien, (b) Automatisierung des Maschinenbaus günstigere Pyrolyseanlagen und (c) durch die steigende Bedeutung (und damit steigende Preise) der separat vergüteten Klimadienstleistung C-Senken durch entsprechende Zertifikate von mittelfristig deutlich sinkenden Kosten für Pflanzkohle aus. Damit erhöht sich die Wirtschaftlichkeit von Pflanzkohle in der Biogasanlage gegenüber anderen Additiven und kann bei einigen Betreibern die Hemmschwelle zum Kauf unterschreiten. Durch einen breiteren Einsatz der Pflanzkohle könnten Gärreste als Nährstoffquelle für Pflanzkohle-Bodenzusätze dienen und die Biogasanlage wird so zur Mischanlage für Pflanzkohle-Dünger. Eine weitere Möglichkeit der Anwendung, die noch nicht geprüft wurde, besteht in der Rückführung von Spurenelementen über pyrolysierte Gärreste in die Fermenter.

Im Nachhinein betrachtet, waren die Anforderungen der Studie an den Praxisteil zu hochgesteckt. Abgesehen vom ursprünglichen, später abgesprungenen Praxispartner gibt in der Realität quasi keine Anlagen, die über ein komplett zwei- oder mehrsträngiges Setup verfügen, von dem ein Strang als Kontrolle genutzt werden kann und die gleichzeitig den Anforderungen an eine robuste Dokumentation technischer Kennzahlen genügen. Davon auch noch mehrere Anlagen mit verschiedenen Substraten einzufordern war rückblickend unrealistisch. Ersatzweise hätte eine sehr große Anzahl überwachter Einzelanlagen und deren statistische Auswertung ebenfalls ein robustes Ergebnis erzeugen können. Dadurch wären jedoch Kosten entstanden, die den Rahmen des Projekts gesprengt hätten.

Für künftige Forschungsprojekte in diesem Bereich sollte der Themenschwerpunkt mehr auf die Problemlösung anstatt auf die Anlagenoptimierung ausgerichtet werden, sowohl im Labor-, als auch im Praxisteil. Dazu sollten auch Biogaskonzepte über NaWaRo hinaus, insbesondere im Bereich Entsorgung untersucht werden, die aufgrund problematischer Rohstoffe häufiger mit mikrobiologischen Problemen konfrontiert sind. Ebenso wäre es erstrebenswert, Pflanzkohle in Kombination mit modernen Hochdruck-Biogasfermentern zu testen, insbesondere in der Hinsicht, dass diese Reaktoren feste Oberflächen über den ganzen Reaktorbereich verteilt benötigen und Pflanzkohle hierbei die aktuell verwendeten Kunststoffe ersetzen oder in diese integriert werden könnte. Ebenso sollte im Sinne einer Systembetrachtung geprüft werden, ob es vorteilhafte Kombinationen von Biogas- und Pyrolyseanlagen gibt, die beispielsweise gemeinsam ein großes Spektrum an biologischen Reststoffen nutzen können oder Gärreste zu pyrolysisieren und daraus möglicherweise zusätzliche Synergien erzeugen.

## 2 Einleitung und Ziele

Biogas trägt in Deutschland etwa 5,5 % zur Bruttostromerzeugung bei.[1] Bezogen auf erneuerbare Energien ist Biogas damit sehr relevant, auch wenn ihr Anteil an den Erneuerbaren zurückgeht. 2020 basierten 11% der erneuerbaren Bruttostromerzeugung in Deutschland, wie in Abbildung 1 gezeigt, auf Biogas, damit lag die Stromerzeugung aus Biogas knapp vor Offshore-Windenergie und deutlich vor der Wasserkraft.[2] Im Gegensatz zu Wind und Sonnenenergie hat Biogas den Vorteil, dass es eine wetterunabhängige, kontinuierliche Stromerzeugung ermöglicht aber potentiell auch nachfrageorientiert gesteuert werden kann (Flexibilisierung). Sie ist damit zur Deckung von Grundlast, aber auch von Spitzenlasten geeignet.<sup>1</sup> Auch die kombinierte Erzeugung von Wärmeenergie kann als Vorteil genannt werden.

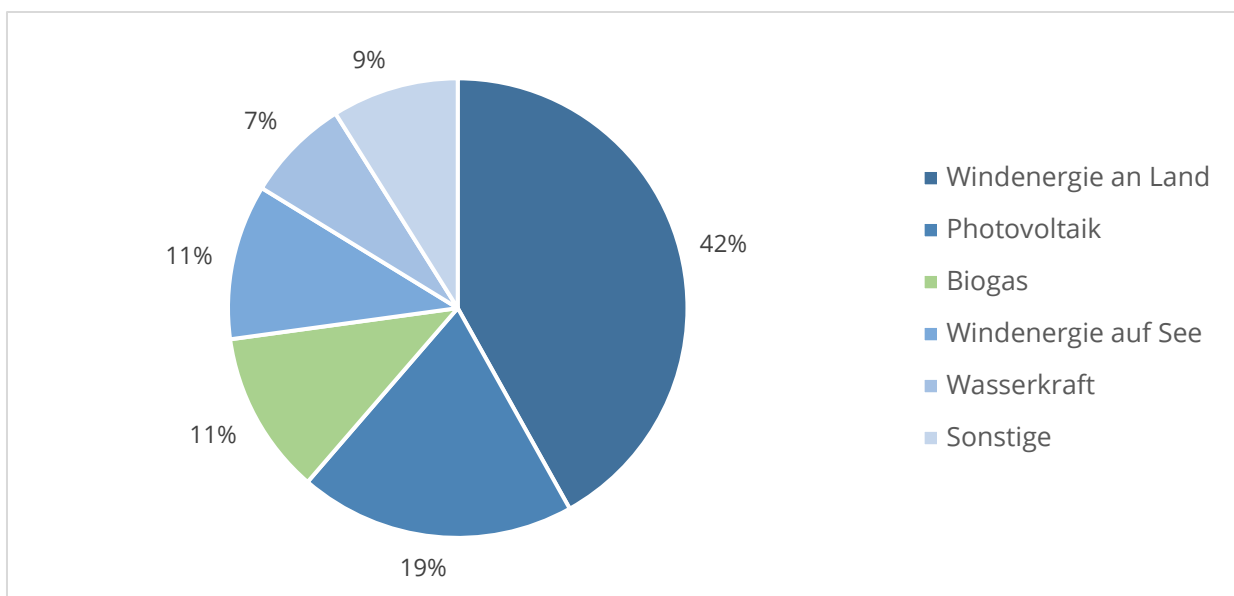


Abbildung 1: Bruttostromerzeugung aus erneuerbaren Energien 2020 (Deutschland)

Die Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland ist durch eine weltweit einmalige Fördersituation ungewöhnlich hoch. Da besonders Biogasanlagen gefördert wurden, die mit Energiepflanzen (NaWaRo), allen voran Mais mit Güllebeimischung betrieben werden, sind Biogasanlagen aufgrund eines sichtbaren Anstiegs des Mais-Anbaus und durch eine anhaltende Tank-oder-Teller-Diskussion oft schlecht angesehen.[3] Zudem können Biogasanlagen durch erhebliche, unerwünschte Methanleckagen[4] sowie durch ihren möglichen Beitrag zu indirekten Landnutzungsänderungen[3] eine äußerst schlechte Klimabilanz aufweisen. Seit 2015 befindet

---

<sup>1</sup> Als Erneuerbare Energie wird Strom aus Biogas aktuell jedoch vorrangig ins Netz eingespeist und kann damit nicht zur Deckung von Spitzenlasten beitragen (nach EEG §8)

sich der Beitrag von Biogasenergie an der Bruttostromerzeugung in Stagnation. Das Auslaufen zeitlich befristeter EEG-Förderung sowie die Umstrukturierung des EEGs durch die 2021 neu gewählte Bundesregierung stellt eine weitere große Herausforderung für diese Art der Energieerzeugung dar. Ungeachtet dessen, ist Biogas ein wichtiger Rohstoff für die Energiewende und die Dekarbonisierung, da Biogas fossiles Erdgas ersetzen kann, als Ausgangsstoff für die chemische Industrie und die Wasserstoffherstellung genutzt werden kann und aufgrund seines hohen Heizwertes und der Transportierbarkeit in bestehender Gasinfrastruktur ein Kernbaustein der Wärmewende sein kann, insbesondere in Applikationen, bei denen Wärmeniveaus erforderlich sind, die durch Wärmepumpen nicht erzeugt werden können.

Da die Mengen an verfügbarer Biomasse begrenzt sind, ist es sinnvoll auch Biogasprozesse zu effizient wie möglich zu gestalten. Neben technischen Maßnahmen zur Verhinderung von Methanleckagen und einer Umstellung auf effizientere Hochdruckfermenter, die mehr Methan und weniger CO<sub>2</sub> erzeugen [5], spielen auch Optimierungsmaßnahmen in den biologischen Abläufen eine wichtige Rolle für die Zukunft der Biogasproduktion. In der Praxis werden Biogasanlagen durch zahlreiche Faktoren in ihrer Leistungsfähigkeit und Umsetzungsrate inhibiert. Biogasanlagenbetreibern stehen eine Vielzahl von Produkten zur Verfügung, die die Leistungsfähigkeit ihrer Anlage erhalten oder verbessern sollen, wie z.B. Enzyme und Spurenelemente. Letztere sind jedoch Schwermetalle, die anschließend über den Gärrest in den Boden gelangen. Es ist daher wünschenswert, einerseits die Umsetzungseffizienz der Anlage zu steigern und andererseits problematische Hilfsstoffe zu ersetzen. Verschiedene Anbieter von Pflanzkohle empfehlen die Beimischung von Pflanzkohleprodukten in die Biogasanlage, sowohl zur Problemlösung, als auch zur Effizienzsteigerung.[6], [7] Pflanzkohle wird bereits umfangreich im Boden und der Tierhaltung eingesetzt und zeigt dort verschiedene positive Effekte, während keine negativen Auswirkungen der Pflanzkohlenutzung bekannt sind.[8], [9] Gleichzeitig wirkt Pflanzkohle bei stofflicher Nutzung in einem langlebigen System, wie dem Ackerboden, als Kohlenstoffsenke und ist damit eine sofort verfügbare und preiswerte Negativemissionstechnologie, die der Atmosphäre CO<sub>2</sub> entnimmt und dauerhaft speichert.[10]

Literatur und Praxiserfahrung belegen, dass Pflanzkohle mikrobiologische Prozesse beschleunigen kann. Bezüglich des Einsatzes von Pflanzkohle in Biogasanlagen haben Laborversuche und erste Praxistests gezeigt, dass Pflanzkohle zu deutlichen und messbaren Mehrerträgen führen kann.

## 2.1 Projektziele

In diesem Projekt wird der Einsatz von Pflanzkohle als Zuschlagsstoff zur Steigerung des Methanertrags von Biogasanlagen systematisch untersucht. Es soll dabei in einem überwachten Feldversuch in kommerziellen Biogasanlagen Pflanzkohle als Zuschlagsstoff eingesetzt werden. Begleitend sollen Laborversuche in Batchreaktoren durchgeführt werden, um unter kontrollierten Bedingungen im Labor die Wirkung von Pflanzkohle, insbesondere auf die Kinetik zu untersuchen. Ziel ist es, die Datenbasis für eine breit abgesicherte, praxisrelevante Quantifizierung des Gasmehrertrags durch Zugabe von Pflanzkohle in Biogasanlagen unterschiedlicher Bauart und unter Verwendung unterschiedlicher Substrate zu verbessern und die Wirkungsmechanismen von Pflanzkohle in Biogas-Anlagen besser zu verstehen. Zwar bestehen durchaus schon belastbare wissenschaftliche Daten aus Laborversuchen, die eine Steigerung der Gasproduktion zeigen, aber die Parameter von großen Industrieanlagen lassen sich nur bedingt im Labor simulieren. Zudem wird in der Literatur meistens die Vergärung von Abfallstoffen aber nicht der Einsatz von NaWaRo untersucht, die in Deutschland vorherrschend ist und es werden oft Pflanzkohlemengen verwendet, die in der Praxis wirtschaftlich nicht darstellbar sind.

Die mikrobielle Dynamik, die Schwankungen bei der Zusammensetzung der Biomassen sowie witterungsbedingte Schwankungen über einen größeren Zeitrahmen sind entscheidende Parameter, die die Gasausbeute beeinflussen, so dass nur tatsächliche Praxisversuche über einen längeren Zeitraum statistisch belastbare Aussagen liefern können. Die erwartete Wirkung von Pflanzkohle als Zuschlagsstoff in realen Biogasanlagen, die in einigen wenigen bekannten Praxis-Anwendungen bereits grundsätzlich gezeigt wurde, soll im Rahmen eines wissenschaftlich angelegten Feldversuchs durch weitere Praxis-Anwendungen belegt und dokumentiert werden.

Das Projekt verfolgt zwei wesentliche wissenschaftliche Ziele:

- Verbesserung der Datenbasis für eine breit abgesicherte, praxisrelevante Quantifizierung des Gasmehrertrags durch Zugabe von Pflanzkohle in Biogasanlagen.
- Besseres Verständnis über die Wirkungsmechanismen von Pflanzkohle in Biogasanlagen.

Hierzu müssen einerseits die eingesetzten Pflanzkohlen nach jüngsten wissenschaftlichen Erkenntnissen umfassend charakterisiert werden, um Schlüsselparameter einer für den Einsatz als Additiv für Biogas-Substrate optimierten Pflanzkohle identifizieren zu können. In gezielten Batchversuchen im Labor sollen diese Schlüsselparameter in ihrem Einfluss auf den Biogasprozess untersucht werden. Durch zeitlich hoch aufgelöste Messungen in Batchversuchen im Labor lässt



sich die Reaktionskinetik beobachten und es wird erwartet, dass sich hieraus, insbesondere bei unterschiedlichen Dosierungen, Hinweise auf die Wirkungsmechanismen ableiten lassen. Bei den Feldversuchen in den Biogasanlagen sollen neben Fütterungsmenge und Gasertrag/Stromertrag alle relevanten Messwerte (z.B. Methangehalt, Wärmeleistung, FOS/TAC, ...) aufgenommen und analysiert werden. Daher ist wichtiges Kriterium für die Auswahl der teilnehmenden Biogasanlagen die Verfügbarkeit einer möglichst umfassenden Messtechnik.

Im Ergebnis sollen mit der zusätzlichen Praxiserfahrung und einem besseren Verständnis der Wirkungsmechanismen folgende übergreifende praxisorientierte Ziele erreicht werden:

- Grundverständnis erzielen, welche Biogasanlagen in besonderem Maße von Pflanzkohle profitieren können (Anlagentyp, Substrat, ...)
- Optimierung der Kohleeigenschaften durch verbessertes Verständnis der Wirkungsmechanismen. Durch den gezielten Einsatz optimierter Pflanzkohlen ist eine verbesserte Wirkung zu erwarten.
- Gewinnung weiterer Referenzen für eine zielgerichtete und schnelle Markterschließung und Realisierung von Gas-Mehrerträgen in möglichst vielen Biogasanlagen.
- Erstellung einer wissenschaftlich fundierten Referenz, um optimierte Handlungs- und Dosierungsempfehlungen für verschiedene Biogasanlagentypen zu erstellen.

## 2.2 Mögliche Projektfolgen

Bei erfolgreicher Durchführung des Projekts und Bestätigung des Gasmehrertrags durch Pflanzkohle kann erwartet werden, dass ein beträchtlicher Anteil der Biogasbetreiber in Deutschland auf den Einsatz von Pflanzkohle zurückgreifen wird und damit der Beitrag von Biogas zur Energiewende gesteigert wird.

Selbst wenn sich herausstellen sollte, dass sich der Einsatz von Pflanzkohle nur in einem Drittel der Biogasanlagen in Deutschland wirtschaftlich umsetzen ließe, würde ein 5%-iger spezifischer Gasmehrertrag für jenes Drittel der Anlagen einer installierten Leistung von 72 MW entsprechen. Diese Energiemenge entspräche der Leistung von rund 140 „typischen“ 500 kW Biogas-Anlagen bzw. einer Einsparung von 1,5 Mio. t Gärsubstrat, für die eine Ackerfläche von rund 30.000 ha erforderlich wäre. Dadurch, dass der in der Pflanzkohle enthaltene Kohlenstoff langfristig der Atmosphäre entzogen bleibt, würden beim Einsatz auf einem Drittel der deutschen Biogasanlagen jedes Jahr gleichzeitig das Äquivalent von rund 70.000 t CO<sub>2</sub> sequestriert.

## 3 Literaturrecherche

### 3.1 Pflanzkohle in der Biogaserzeugung: Stand des Wissens

Bereits während der Antragsstellung konnten in der englischsprachigen wissenschaftlichen Fachliteratur einzelne Berichte über positive Effekte von Pflanzkohle auf den Biogas-Prozess im Labormaßstab identifiziert werden. Eine erste, systematische Literaturrecherche zu Projektbeginn auf Web of Science<sup>2</sup> mit den Stichwörtern „biochar anaerobic digestion“ ergab 295 wissenschaftliche Artikel, von denen nach erster Sichtung circa 50 von grundsätzlicher Relevanz für das Projekt waren.

Auch während der Laufzeit des Projekts wuchs die Menge an Literatur zum Einsatz von Pflanzkohle im Biogas-Prozess stetig und in einem Maße, dass innerhalb dieses Projekts nicht mehr alle Einzelstudien besprochen werden können. Als sehr hilfreich erweist sich hierbei, dass zugleich auch eine Reihe von Übersichts-Artikel erschienen sind, die den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn zusammenfassen, wie z.B. der umfangreiche Artikel von Chiappero und Kollegen mit über 200 einbezogenen Einzelstudien[11]. Allerdings beschäftigt sich leider *keine* dieser Studien mit Biogas-Substraten, die innerhalb unseres Projekts relevant sind (Zuckerrüben, Mais-Silage, Mais-Silage + Gülle). In der internationalen Literatur werden vor allem Klärschlämme, die organische Fraktion von kommunalen/häuslichen Abfällen, Speisereste und diverse Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie (Orangenschalen u.ä.) betrachtet.

Zusammengefasst ergeben sich aus der näheren Auswertung der Literatur zum Thema „biochar anaerobic digestion“ folgende Schwierigkeiten:

- Aufgrund unterschiedlicher Versuchsaufbauten und unterschiedlicher Substrate sind verschiedene Studien untereinander kaum vergleichbar.
- Eingesetzte Pflanzkohlen sind oft nur schlecht charakterisiert, z.T. liegen keine Analysenwerte vor. Auch werden oft nur kleine Parameterräume untersucht (z.B. zwei Varianten – mit und ohne Pflanzkohle, nur 1-2 Dosierungen, nur ein Substrat), sodass es oft schwierig ist, Mechanismen und damit mögliche Optimierungspfade zu identifizieren (welche Eigenschaft der Pflanzkohle ist für den Effekt verantwortlich und muss daher für optimale Ergebnisse besonders ausgeprägt sein?).

---

<sup>2</sup> [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com)

- Es gibt kaum Studien mit Substraten, die für die deutsche Biogasanlagen und damit für das Projekt relevant sind (Mais, Mais & Gülle, Zuckerrüben). Viele Studien, gerade aus dem asiatischen Raum, wurden mit Klärschlamm oder spezifischen Reststoffen aus einzelnen Industrie-Prozessen durchgeführt.
- Ziel des Projektes ist es, mit einer Pflanzkohle-Gabe von deutlich unter 1% (Massenprozent bezogen auf die Frischmasse Substrat) messbare Ergebnisse zu erzielen. In der Literatur sind praktisch keine Versuche in diesem Bereich zu finden, z.T. werden bis zu 100% Pflanzkohle eingesetzt (d.h. 1 Teil Substrat, 1 Teil Pflanzkohle), obwohl die Vorstudie der Carbuna sowie weitere Praxisberichte überzeugend darlegen, dass bereits mit den vom Projektteam vorgeschlagenen, niedrigen Dosen messbare Effekte erzielt werden können.

Erst im Jahr 2021 wurde eine Studie zum Einsatz von Pflanzkohle in sieben industriellen Biogasanlagen in Deutschland veröffentlicht.[12] Die Fermenter hatten ein Volumen von 2200 – 7700 m<sup>3</sup>. Alle Anlagen wurden mit Substratmischungen betrieben, Maissilage war Bestandteil in allen Anlagen. Abgesehen von einer rein pflanzlichen Anlage wurden immer Mist oder Gülle als Co-Substrat eingesetzt. Initial wurden 0.18% Pflanzkohle bezogen auf den Reaktorinhalt (Frischmasse) innerhalb von 12 Tagen direkt in den Fermenter dosiert. Anschließend wurde ein Jahr hinweg 0.18% Pflanzkohle bezogen auf die Frischmasse im Substrat eingesetzt („Carboferm“ des Anbieters LUCRAT GmbH). Der Biogas- und Methanertrag wurden nicht gemessen, aber der u.a. der Ammoniumgehalt, pH und FOS/TAC in unregelmäßigen Abständen bestimmt sowie die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaften untersucht. Da alle Anlagen einsträngig Anlagen waren, gibt es keine Referenzdaten, nur die Werte des Tags 0. Durchweg wurde eine stete Reduktion der Gehalte an Essig-, Butter- und Propionsäure über das gesamte Jahr hinweg festgestellt. Die mikrobiellen Gemeinschaften auf den Pflanzkohlepartikeln und im restlichen Gärrestbestandteile unterschieden sich deutlich und gaben Hinweise auf das Vorliegen von Elektronen-Syntrophie auf den Kohlepartikeln (vgl. Abschnitt 3.2.2).

## 3.2 Erweiterung der Literaturrecherche

Aufgrund der benannten Schwierigkeiten, wurde die Literaturstudie auf das Stichwort „Methanogenese“ ausgeweitet, um so auch Studien abzudecken, die nicht nur speziell die Prozesse im Biogas-Reaktor betrachten, sondern z.B. auch die Methan-Bildung von mikrobiellen Gemeinschaften, die aus der Umwelt für die Versuche angereichert wurden. Solche Studien stammen aus anderen Fachgebieten und bedienen sich anderer analytischer Methoden, deren

Fokus auf dem Verständnis von grundlegenden Mechanismen der Methanbildung liegt, welches dann auch auf die Prozesse im Biogas-Fermenter angewendet werden kann. Eine Labor-Studie von Yuan und Kollegen[13] zur Methan-Bildung aus Ethanol zeigte, dass eine Pflanzenkohle aus Stroh die Methanbildung erheblich steigern kann, während eine bei gleichen Pyrolyse-Bedingungen hergestellte Pflanzenkohle aus Holz keinen Effekt hat. Gegenüber dieser Studie ist jedoch kritisch zu bemerken, dass die dort eingesetzte Pflanzenkohle aus Holz einige atypische Eigenschaften aufweist<sup>3</sup>. Auch wenn die Bedingungen in der Laborstudie sich erheblich von jenen in einem Biogas-Fermenter unterscheiden, ist dies dennoch Anlass genug, eine Pflanzenkohle aus Stroh auch im Batch-Versuch zu testen. Denn die Autoren konnten zeigen, dass Stroh-Pflanzenkohle die sogenannte Elektronen-Syntrophie fördert, d.h. dem direkten Elektronenaustausch zwischen Mikroorganismen unterschiedlicher Arten. Pflanzenkohlen aus Stroh unterscheiden sich von den bisher im Projekt eingesetzten Pflanzenkohlen aus Holz vor allem durch einen geringeren Kohlenstoff- aber höheren Mineralstoffgehalt, u.a. Silizium und Erdalkalimetalle. Yuan und Kollegen argumentieren ergänzend, dass die in ihrer Studie eingesetzte Stroh-Pflanzenkohle auch einen höheren Anteil an funktionellen Gruppen, insbesondere Chinon-Gruppen (engl. *quinones*) aufweisen, die die Elektronen-Syntrophie ermöglichen oder zumindest begünstigen. Eine Auswahl der relevanten funktionellen Gruppen ist in Anhang 1 zu finden.

Damit wird zunehmend deutlicher, dass die elektrochemischen Eigenschaften von Pflanzenkohle von entscheidender Bedeutung für den Einfluss auf die Prozesse im Biogas-Fermenter sind. Daher lohnt eine nähere Betrachtung dieser Aspekte, weiterhin mit dem Ziel, Pflanzenkohle-Eigenschaften zu identifizieren, anhand derer für die Optimierung des Biogas-Prozesses geeignete Pflanzenkohlen ausgewählt werden können. Dazu wurde im Projekt der im Folgenden dargestellte, grundlegende Überblick über das Thema erarbeitet.

Es gibt leider noch kein grundsätzliches Verständnis für die Zusammenhänge von elektrochemischen Eigenschaften der Pflanzenkohle, den Redox-Interaktionen von Pflanzenkohle und Mikroorganismen, den Arten des Elektronenübergangs und den stofflichen Eigenschaften der Pflanzenkohle. Hier werden die wichtigsten Begriffe im Überblick vorgestellt.

### 3.2.1 Elektrische und elektrochemische Eigenschaften bzw. Messmethoden

Die elektrische Leitfähigkeit des Feststoffs (*electrical conductivity – EC*) der Pflanzenkohle beschreibt ihre Eigenschaft als elektrischer Leiter und wird in der Einheit  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (Micro-Siemens je

---

<sup>3</sup> Insbesondere eine sehr niedrige BET-Oberfläche von nur  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  trotz der Herstellung bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Kohlenstoffgehalt von 83%, der damit im erwartbaren Rahmen für diese Temperatur liegt; die BET Oberflächen ähnlicher Pflanzenkohlen betragen  $>100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Zentimeter) angegeben. Um die EC zu messen, wird ein Pressling aus gemahlener Pflanzkohle erzeugt. Unter definiertem Druck wird der Widerstand zwischen je einer metallischen Elektrode auf der Ober- und Unterseite des Presslings gemessen.[14], [15] Eine solche Methode wurde vom Ithaka Institut in enger Zusammenarbeit mit Eurofins Umwelt Ost entwickelt, validiert und zum 01.01.2022 in die Routineanalytik der Zertifizierung von Pflanzkohle nach dem European Biochar Certificate aufgenommen. Die EC des Pflanzkohle-Feststoffs darf nicht mit der Leitfähigkeit-Messung konventioneller Labortests (BGK III C2 oder DIN EN 13038) verwechselt werden, die in einer wässrigen Suspension gemessen wird und dazu dient den Gehalt an löslichen Salzen in Kompost und Böden zu bestimmen. Je höher deren Anteil in der Pflanzkohle, desto höher ist die Leitfähigkeit der Suspension. Diese wird ebenfalls in  $\mu\text{S cm}^{-1}$  angegeben und wird über einen Faktor in eine Salzkonzentration (KCl) umgerechnet. Damit steht diese Messung in keinem Zusammenhang mit der Leitfähigkeit des Pflanzkohle-Feststoffs.

Bei Cyclovoltametrie (*cyclic voltametry* - CV) wird die Pflanzkohle auf eine Arbeitselektrode aufgetragen, die gemeinsam mit der Gegen- und Referenzelektrode in einer Elektrolyt-Lösung eingetaucht ist. Das elektrische Potential der Arbeitselektrode wird mit definierter Geschwindigkeit linear erhöht oder verringert. Die Stärke des Stroms wird als Funktion des Potentials gemessen und im Diagramm aufgetragen. Auf diese Weise wird bestimmt, wie viele Elektronen bei welchen Energie-Niveaus zur Verfügung stehen bzw. aufgenommen werden können.

Die Elektronenaufnahmekapazität (*electron accepting capacity* - EAC) beschreibt die Fähigkeit von Pflanzkohle, Elektronen aufzunehmen. Dies wird ebenfalls in einem elektrochemischen Versuchsaufbau mit Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode gemessen. Dazu gibt es in der Literatur zwei bekannte Vorgehensweisen. Bei der medierten elektrochemischen Reduktion wird die Elektronenaufnahme von suspendierter Pflanzkohle durch eine gelöste Substanz ermöglicht (Mediator) und die dabei fließende Stromstärke über die Zeit gemessen.[16] Alternativ wird die Pflanzkohle analog zur Cyclovoltametrie auf die Arbeitselektrode aufgetragen, die Messung erfolgt jedoch mit je einem festen Potential für die Oxidation bzw. die Reduktion (Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen).[17] Die Anzahl übertragener Elektronen wird in  $\mu\text{mol e}^{-} \text{g}^{-1}$  (Micro-Mol Elektronen je Gramm Pflanzkohle oder je Gramm Kohlenstoff) angegeben. Mittels beider Methoden kann auch die Elektronenabgabekapazität (*electron donating capacity* - EDC) bestimmt werden. Die Summe aus EAC und EDC wird als Elektronenaustausch-Kapazität<sup>4</sup> (*electron exchange capacity* - EEC) bezeichnet.

---

<sup>4</sup> seltener: Elektronentransfer-Kapazität

### 3.2.2 Redox-Interaktionen mit Mikroorganismen

5.1.2 Redoxreaktionen, d.h. chemische Stoffumsetzungen bei denen Elektronen übertragen werden und damit die Oxidationsstufen einzelner Atome in den beteiligten Molekülen ändern, sind die Grundlage des Energiestoffwechsels aller Lebewesen. Menschen und Tiere nehmen beispielsweise energiereiche Kohlenstoffverbindungen mit z.B. nullwertigem (Oxidationsstufe 0) Kohlenstoff auf, wie zum Beispiel Kohlenhydrate (stark vereinfacht:  $\text{CH}_2\text{O}$ ) und oxidieren diesen mittels Luftsauerstoff zu Wasser und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), d.h. vierwertigem (Oxidationsstufe IV) Kohlenstoff. Damit werden im Körper verbrauchte Energieäquivalente reduziert und stehen dem Körper zur Verfügung. Mikroorganismen sind bei der Auswahl der Energieträger oft flexibler und sind nicht zwangsläufig auf energiereiche Kohlenstoffverbindungen und Sauerstoff angewiesen. Ihre große Herausforderung sind jedoch Stoffe, die nicht gelöst sind, d.h. die sie nicht aufnehmen können. Damit muss ein Teil des Stoffwechsels unter Umständen außerhalb der Zelle durchgeführt werden. Dabei bedienen sich Mikroorganismen teilweise folgender Mechanismen:

- Als *Elektronen-Shuttle* bezeichnet man gelöste oder feste Substanzen, wie z.B. Huminstoffe oder Pflanzkohle[18], die von Mikroorganismen genutzt werden, um Elektronen auf Feststoffe zu übertragen, die sie selbst nicht erreichen können oder aufgrund von Oberflächen-Eigenschaften (Rauigkeit) nicht flächig berühren können, sodass ein Elektronenübertrag schwierig ist. So können Mikroorganismen auch Feststoffe in ihre Stoffwechselreaktionen einbinden (Metabolismus), ohne diese direkt zu berühren oder ihn z.B. durch Chelatoren in Lösung zu bringen.[19] Bekannte Substanzen, die in Laborversuchen als Elektronen-Shuttle wirken, sind AQDS (Anthraquinone-2,6-disulfonat) oder Riboflavin. In der Umwelt sind Huminstoffe die bedeutendsten Elektronen-Shuttle.[20]
- Als Elektronen-Syntrophie bezeichnet man den direkten Austausch von Elektronen zwischen Mikroorganismen unterschiedlicher Arten, die z.B. auf einem Stück Pflanzkohle sitzen, ohne sich gegenseitig zu berühren.[21], [22] Der Begriff *direct interspecies electron transfer (DIET)* wird synonym verwendet.
- Als Elektronen-Donor und Elektronen-Akzeptor stellt Pflanzkohle für seine Umgebung temporär Elektronen zur Verfügung oder dient umgekehrt als Elektronen-Senke, wenn die eigentlichen Reaktionspartner der Mikroorganismen (vorübergehend) nicht verfügbar sind.[23] Die Pflanzkohle wird selbst nicht stofflich verändert; der Vorgang ist reversibel. Auch Huminstoffe weisen diese Eigenschaft auf. Sie vermeiden so mutmaßlich Methan-Emissionen aus Böden, indem kurzfristiges Fehlen von Sauerstoff als

Elektronenakzeptor (z.B. im überfluteten Boden) durch Aufnahme von Elektronen ausgeglichen und damit die Methanogenese nicht oder erst später angeregt wird.[24]

Allen drei Interaktionen ist gemein, dass Pflanzkohle Elektronen von Mikroorganismen aufnimmt. Bei der Elektronen-Syntrophie werden diese Elektronen instantan von einem anderen Mikroorganismus, der auf dem gleichen Pflanzkohle-Partikel sitzt, aufgenommen. Bei einem Elektronen-Shuttle kommt die Pflanzkohle bei gleichbleibendem chemischen Milieu zeitnah, aber eben dennoch zeitversetzt, mit einem abiotischen Reaktionspartner in Kontakt und überträgt die Elektronen. Bei einem Elektronen-Akzeptor verweilen die Elektronen auf der Pflanzkohle, bis durch eine Änderung des chemischen Milieus (z.B. Austrocknung des vormals überfluteten Bodens) die Elektronen entweder von anderen Mikroorganismen oder durch abiotische Reaktionen wieder entnommen werden. Diese Mechanismen wurden im Labor in unterschiedlichen Versuchsaufbauten von verschiedenen Arbeitsgruppen nachgewiesen. In wie weit sie in der Praxis/in der Umwelt voneinander unterschieden werden können, ist nicht bekannt. Daher ist auch nicht bekannt, ob z.B. eine Pflanzkohle, die die Elektronen-Syntrophie in relevantem Maße fördert, auch ein effektives Elektronen-Shuttle darstellt.

### **3.2.3 Arten des Elektronenübergangs und stoffliche Eigenschaften der Pflanzkohle**

Als Geobatterie-Mechanismus (*geobattery mechanism*)[25] wird Elektronen-Transfer durch eine Redoxreaktion einer funktionellen Gruppe an der Kohleoberfläche bezeichnet. Entscheidend sind hier Chinon-Gruppen bzw. das Redox-Paar Chinon/Hydrochinon (zwei an ein aromatisches Molekül doppelt gebundene Sauerstoff-Atome reagieren unter Aufnahme je eines Elektrons zu OH-Gruppen), deren Reaktionskinetik unabhängig von der Pyrolyse-Temperatur ist.[25] Mit höherer Pyrolyse-Temperatur nimmt jedoch die Anzahl an Chinon-Gruppen je Gramm Kohle deutlich ab.

Der Geo-Leiter-Mechanismus (*geoconductor mechanism*)[25] entspricht der Leitfähigkeit von reinem Graphit und wird auch als direkter Elektronentransfer bezeichnet. Bereits bei einer Pyrolyse-Temperatur von 800 °C zeigt sich die Elektronen-Transferrate vergleichbar zu der von Graphit[25], obwohl bei Pflanzkohlen, die bei diesen Temperaturen hergestellt wurden, lediglich einzelne Graphen-Schichten vorliegen, aber noch kein dreidimensional verbundenes Graphit (vgl. Abbildung 2).[26]

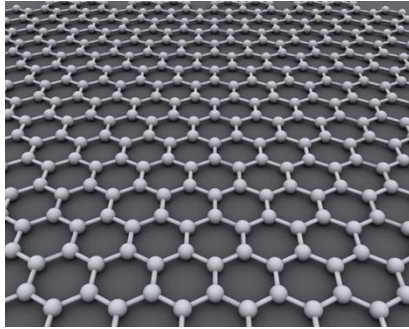


Abbildung 2: Die Molekular-Struktur von Graphen (Kugeln: Kohlenstoffatome, Linien: chemische Bindung): Mit steigender Pyrolyse-Intensität (Temperatur  $\times$  Dauer) sinkt das H/C Verhältnis durch die voranschreitende Kondensierung (Verknüpfung) der aromatischen Kohlenstoffverbindungen hin zur Bildung von Graphen. Graphit besteht aus geordnet übereinander liegenden Graphen-Schichten. In Pflanzkohle liegen die Graphen-Schichten aber ungeordnet nebeneinander (Bildquelle: AlexanderAIUS, Wikimedia, Lizenz: CC BY-SA 3.0)

### 3.3 Stand des Wissens zu den Zusammenhängen

Die Förderung der Elektronen-Syntrophie durch Pflanzkohle wurde erstmalig von Chen und Kollegen[21] im Jahr 2014 beschrieben. Die gleiche Arbeitsgruppe beschrieb bereits 2012[22] mit vergleichbaren Versuchen die Elektronen-Syntrophie durch Aktivkohle, d.h. ein kohlenstoffreiches Material, das chemisch der Pflanzkohle ähnlich ist, jedoch bei höheren Temperaturen und unter oxidativen Bedingungen hergestellt wurde, sodass die spezifische Oberfläche höher ist und die Oberfläche hydrophiler ist, um eine größtmögliche Wirkung als Sorptionsmittel zu erzielen. Granulat-Aktivkohle kann sowohl aus Biomasse, als auch aus fossiler Kohle hergestellt werden.[27] Es ist nachgewiesen, dass Elektronen-Syntrophie nur durch leitfähige Materialien[28], wie gewisse Eisenminerale, Aktiv- oder Pflanzkohle gefördert werden kann, aber eben nicht z.B. durch Glas-Kügelchen oder ähnliche Nichtleiter. Jedoch konnte im Vergleich verschiedener Pflanzkohlen ( $n = 3$ ) noch kein direkter Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Förderung der Elektronen-Syntrophie beobachtet werden. Die getesteten Pflanzkohlen zeigen insgesamt eine ähnliche Förderung der Elektronen-Syntrophie wie Aktivkohle, auch wenn deren Leitfähigkeit drei Größenordnungen höher ist.[21], [22]

Es ist nicht direkt nachgewiesen, in welche Aussagekraft eine elektrochemisch bestimmte Elektronen-Austauschkapazität hinsichtlich der Interaktion mit Mikroorganismen als Elektronen-Akzeptor oder Donator fungiert. Saquing und Kollegen[23] argumentieren, dass in ihren mikrobiellen Versuchen ähnlich viele Elektronen übertragen wurden, wie in anderen Studien in elektrochemischen Messungen. Ein direkter, experimenteller Vergleich mit einer aussagekräftigen Auswahl an Pflanzkohlen ist jedoch nicht bekannt.

Der Anteil funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der Pflanzkohle sinkt mit steigender Pyrolyse-Temperatur.[29] Alle bisher im Projekt eingesetzten Pflanzkohlen wurden entweder bei



mindestens 600 °C hergestellt oder so lange bei Temperaturen über 400°C, pyrolysiert, dass vermutlich nur noch Phenol- und Chinon-Gruppen vorliegen, aber z.B. keine Carboxyl-Gruppen.[29] Bereits 1955 zeigten Garten und Weiss[30], dass Aktivkohle, die bei über 650 °C hergestellt wurde, einen höheren Chinon-Anteil aufweist als Kohlen, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden, welche dann mehr OH-Gruppen (die Autoren beschreiben dies als Hydrochinon-Charakter) aufweisen.

### **3.4 Rekapitulation der Erkenntnisse zu Wirkmechanismen**

Neben den redoxaktiven Wirkungsmechanismen der Pflanzkohle gibt es weitere Hypothesen zu den Wirkmechanismen der Pflanzkohle, die im Folgenden dargestellt werden.

#### **3.4.1 Pufferungseigenschaften bei versäuernden Substraten**

Es wurde davon ausgegangen, dass übermäßig saure Substrate durch Adsorption von z.B. Propionsäure und pH-Wert-Pufferung zu verbesserter Umsatzkinetik führen, bzw. Inhibierungseffekte abmildern.

Dieser Effekt kommt vermutlich nur bei höheren Dosierungen zum Tragen und ist daher für das Projekt kaum relevant. Versäuerung ist das Ergebnis von hohen Umsatzraten bei der Hydrolyse und Acidogenese (1. Stufe des Biogasprozesses) im Vergleich zu Aceto- und Methanogenese (2. Stufe im Biogasprozess). Dies führt zu einer Anreicherung von u.a. Propionsäure. Damit könnte Pflanzkohle grundsätzlich auf zwei Wegen eine Versäuerung vermeiden. Zum einen könnte Pflanzkohle chemisch den pH-Wert erhöhen (u.a. durch ihren basischen Asche-Anteil), und die Konzentrationen an gelösten Säuren beeinflussen (Sorption von Propionsäure). Für beide Wege ist die Wirkung direkt proportional zur eingesetzten Menge der Pflanzkohle. Damit ist dieser Weg für die wirtschaftliche Anwendung in der Praxis unter den aktuellen ökonomischen Gesichtspunkten nicht relevant.

Zum anderen könnte Pflanzkohle durch Förderung der Aceto- und Methanogenese durch Elektronen-Syntrophie den Abbau der Propion- und anderen Säuren beschleunigen, und so das Fließgleichgewicht stabilisieren. Für diesen Effekt sind nicht zwingend hohe Konzentrationen erforderlich.

#### **3.4.2 Sorption von Toxinen**

Vor allem durch das Absterben oder durch Schutzmechanismen von Mikroorganismen werden Toxine freigesetzt, die andere Prozesse hemmen können.

Es bleibt in der Literatur unklar, ob dieser Effekt Relevanz hat. Es wurde kein direkter Nachweis dieses Effekts identifiziert, auch wenn dieser Effekt weiterhin immer wieder in einigen Studien diskutiert wird. Im Laufe dieses Projekts wurde nachgewiesen, dass Pflanzkohle Mykotoxine in Silage binden kann, ein ähnlicher Effekt wäre daher auch im Biogasprozess möglich

### **3.4.3 Ammoniumpufferung**

Es wurde angenommen, dass Pflanzkohle Ammonium (eine für die Pflanzenernährung relevante Stickstoffverbindung) aus dem Biogasprozess adsorbiert und damit vom Prozess fernhält. Ammonium wird als Nebenprodukt der Gärung aus dem Substrat freigesetzt und kann den Biogasprozess hemmen. In der Landwirtschaft ist umfangreich nachgewiesen, dass Pflanzkohle zu einer besseren Stickstoffretention im Boden führt.[8] Ob sich die Eigenschaften im Boden auf das Biogassubstrat übertragen lassen ist unklar. Sicher ist, dass sich Ammonium unter basischen Bedingungen zu gasförmigem Ammoniak umwandelt. Da Pflanzkohle je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen leicht bis stark basisch wirkt kann sie zu einem Ammoniumabbau durch Ammoniakbildung führen (auch wenn Ammoniak-Ausgasung in der Regel nicht erwünscht ist). Bei den in diesem Projekt beabsichtigten Konzentrationen ist eine Erhöhung des pH-Werts des Substrats durch die Pflanzkohle jedoch ausgeschlossen.

Die Relevanz dieses Effekts ist weiterhin nicht ganz klar. Der Effekt sollte direkt abhängig von der Dosierung der Pflanzkohle sein und ist daher vermutlich bei der angestrebten geringen Dosierung nur von geringer Bedeutung. Im Praxisversuch ergaben sich jedoch Hinweise, dass mit Pflanzkohle mehr Ammonium im Substrat vorkommt, was auf eine Pufferung hindeuten könnte.

### **3.4.4 Erhöhung der Umsatzrate der Bakterien**

Bereits im Projektantrag wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, dass Pflanzkohle den Elektronentransfer zwischen Substrat und Mikroorganismen verbessert.

Im Antrag gingen wir vorwiegend davon aus, dass Pflanzkohle Mikroorganismen beim Abbau der Biomasse unterstützt (Übertragung von Elektronen zwischen Mikroorganismus und Feststoff). In der Literatur finden sich nun hingegen deutliche Hinweise darauf, dass Pflanzkohle den Elektronenaustausch zwischen unterschiedlichen Mikroorganismen (direct interspecies electron transfer - „DIET“) fördert, die gemeinsam an der Methan-Bildung arbeiten. Dies stützt unsere Idee, dass bereits geringe Mengen Pflanzkohle einen signifikanten Effekt aufweisen könnten.

In der weiteren Literaturrecherche wurden zusätzliche Studien identifiziert, die bestätigen, dass Pflanzkohle mikrobielle Metabolismen unterstützt, in dem sie den Austausch von Elektronen entweder zwischen Mikroorganismen und Substrat (Elektronen-Shuttle) oder zwischen

Mikroorganismen unterschiedlicher Arten (Elektronen-Syntrophie = direct interspecies electron transfer – DIET) fördern. Da dieses Forschungsfeld jedoch recht jung ist und die einzelnen Studien bisher jeweils nur wenige Pflanzkohlen miteinander vergleichen, gibt es leider noch kein systematisches Verständnis, welche Eigenschaften der Pflanzkohle welche Mechanismen fördern.

### 3.4.5 Weitere Erkenntnisse

Ferner wurden der Literatur folgende Erkenntnisse entnommen:

- In den meisten Fällen führt eine kleinere Korngröße der gleichen Pflanzkohle zu höheren Steigerungen des Methanertrags.
- Für Pflanzkohlen aus Holz scheinen höhere Temperaturen bei Herstellung zu besseren Ergebnissen zu führen. Hochtemperatur-Pflanzkohlen können DIET besser unterstützen.
- Wirkung von Pflanzkohle im Fermenter kann mit den Effekten anderer Additive wie Clinoptilolite (ein Zeolith) oder Magnetit (ein Eisenmineral) verglichen werden. Vergleichende Experimente können helfen, substratspezifisch jene Mechanismen zu identifizieren, die zu Gasmehrertrag führen können und/oder sinnvolle Mischungen von Pflanzkohle und anderen Additiven zu identifizieren. Dies wurde im Projektverlauf näher untersucht.

## 4 Pflanzenkohlen: Auswahl und Charakterisierung

### 4.1 Verwendete Pflanzenkohlen

Für die Batchversuche wurden drei kommerziellen Pflanzenkohlen mit möglichst unterschiedlichen Eigenschaften ausgewählt, die alle die nach EBC zertifiziert sind, sodass sowohl die Sicherheit der Anwendung (keine Schadstoffbelastung) sowie auch die Nachhaltigkeit der Beschaffung (Ursprung der Biomasse, Emissionen bei der Herstellung) gewährleistet sind. Da auch die Vorgaben der Düngemittelverordnung (Holzkohle mit Kohlenstoffgehalt von mindestens 80%) eingehalten werden mussten, kann gegenüber der internationalen wissenschaftlichen Literatur nur eingeschränktes Spektrum an Kohle-Eigenschaften einbezogen werden. Ergänzend wurde die Pflanzenkohle PK4 experimentell auf der PYREKA-Pilotpyrolyseanlage des Ithaka Instituts hergestellt.

PK1 ist eine Hartholz-Kohle aus einem vertikal konfigurierten, kontinuierlichen Pyrolyse-Reaktor, der mit einer Höchsttemperatur von zunächst ca. 400 °C betrieben wurde und dessen Temperaturprofil zur Erreichung strengerer EBC-Richtlinien auf knapp über 500°C angehoben wurde, insbesondere um PAK-Belastungen unter 4 mg/kg zu senken. Die Anlage erzeugt Prozessdampf, der zusammen mit einer Biomasseverbrennung auf ein Niveau gehoben werden kann, bei dem in einem Dampfgenerator Strom erzeugt wird. Das Holz wird aus Durchforstungsmaßnahmen in FSC-zertifizierter Forstwirtschaft gewonnen.

PK2 ist eine Mischholz-Kohle aus einer modernen, kontinuierlich betriebenen Holzvergasungsanlage. Die Anlage kombiniert eine Holzvergasung mit einer Pyrolyse und erzeugt daraus Pflanzenkohle ohne die typische hohe PAK-Belastung herkömmlicher Holzvergasungsanlagen. Die Pflanzenkohle erfüllt somit alle Bestimmungen des EBC und kann auch als Futtermittel eingesetzt werden. Die Höchsttemperatur in der Anlage liegt bei ca. 800°C, aus diesem Grund weist PK2 einen außerordentlich hohen Graphen-Anteil und ein sehr niedriges H/C-Verhältnis auf. Das Holz wird aus PEFC-zertifizierter Forstwirtschaft gewonnen.

PK3 stammt aus einer elektrisch beheizten, vertikal konfigurierten, kontinuierlich betriebenen Pyrolyse-Anlage. Diese Anlage zeichnet sich durch sehr hohe Kohlenstoffgehalte und Reinheit der Pflanzenkohle aus und erreicht ebenfalls EBC-Futter-Standard. Da die Kohle jedoch analytisch sehr hohe Überschneidungen mit PK1 hat und PK1 annähernd so gute Qualitätsparameter und Zertifizierung aufweist während sie deutlich günstiger hergestellt werden kann, wurde PK3 im

Projekt nur zu Beginn getestet. Die Analyseergebnisse zu den Pflanzenkohlen PK1 bis PK3 sind in Anhang 2 zu finden.

PK4 ist eine Spezialkohle aus Stroh. Sie wurde durch Ithaka mit einer Forschungs-pyrolyse-Anlage des Typs PYREKA bei Agroscope in Zürich hergestellt. Diese Art von Pflanzenkohle ist nach der geltenden deutschen Düngemittelverordnung in Deutschland für die Anwendung in landwirtschaftlichen Böden nicht verkehrsfähig. Durch eine von der EU-Kommission bereits angenommene Reform des EU-Düngemittelrechts, können solche Pflanzenkohlen jedoch voraussichtlich ab Juli 2022 mittels CE-Zertifizierung auf den Markt gebracht werden.

## 4.2 Herstellung experimenteller Pflanzenkohlen

Die Herstellung von experimentellen Pflanzenkohlen (im Weiteren: Spezialkohlen) und deren Test im Batchversuch sollte der Aufklärung von Wirkmechanismen dienen. Dieses Verständnis sollte eine Optimierung der Pflanzenkohlen in der Praxis ermöglichen. Diese Spezialkohlen sollten zu diesem Zweck „extreme“ Eigenschaften aufweisen. Im Antrag wurden dazu folgende Optionen vorgeschlagen:

- a. Hochtemperatur-Kohle mit hoher spezifischer Oberfläche
- b. pH-neutrale Kohle
- c. Metallangereicherte Kohle mit hoher Redox-Aktivität

Zu a:

Mit Pflanzenkohle Typ 2 (Pk2) ist bereits eine kommerziell erhältliche Hochtemperatur-Pflanzenkohle innerhalb des Projekts im Einsatz. Ihr H/C Verhältnis (0.06) ist das Niedrigste aller uns bekannten, am Markt verfügbaren Pflanzenkohlen und zeugt von sehr hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten bei ihrer Herstellung. Diese Kohle ist damit turbostratisch mit hohem Grad an aromatischer Kondensation (Bildung relativ großen Graphen-Cluster während der Pyrolyse, vgl. Abbildung 2)[26], [31], und weist damit eine hohe Leitfähigkeit als sogenannter „ge-conductor“ auf.[25] Auf der Forschungs-pyrolyse-Anlage PYREKA können kaum Kohlen mit noch niedrigerem H/C Verhältnis produziert werden. Hinsichtlich hoher spezifischer Oberfläche weist PK2 eine BET Oberfläche von  $292 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf. Diese ist für marktübliche Kohlen zwar überdurchschnittlich, aber nicht extrem.

Hier gibt es zwei weitere Optionen:

- Eine Hochtemperatur Pflanzkohle aus Riesen-Chinaschilf (*Miscanthus x giganteus*) weist bereits bei nicht weiter optimierten Bedingungen eine spezifische Oberfläche von  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf.[32]
- Aktivierte Pflanzkohle wird z.B. bei einer Temperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Zugabe von Dampf als Oxidationsmittel hergestellt („Dampfaktivierung“ / „physikalische Aktivierung“).[27] Hier können bis zu  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erreicht werden, sofern Holz als Ausgangsmaterial verwendet wird, jedoch sinkt mit steigender Oberfläche auch der Massenertrag der Kohle-Produktion, was neben der aufwendigeren Herstellung zusätzlich zu einem höheren Preis führen würde.[33] Die oxidativen Bedingungen bei der Kohle-Herstellung führen neben vergrößerter Oberfläche auch zu veränderten Oberflächen-Eigenschaften und verringerter Hydrophobizität der aktivierten Pflanzkohle.

Hohe spezifische Oberfläche führt in der Regel zu höherer Sorption-Kapazität. Jedoch haben sich im Projektverlauf keine weiteren Anzeichen ergeben, dass die Sorptionsfähigkeit eine entscheidende Eigenschaft der Pflanzkohle im NAWARO-Fermenter ist.

Zu b:

Eine pH-neutrale Kohle sollte zur Unterscheidung von chemischen und biologisch-medierten Wirkmechanismen auf den Versäuerungsgrad im Fermenter dienen. Jedoch trat in den Batch-Versuchen mit Substraten aus Real-Anlagen keine Inhibierung durch Versäuerung auf. Daher erschien eine dahingehende Untersuchung im Projektverlauf nicht zielführend. Zudem erreicht PK1 nahezu pH-Neutralität.

Zu c:

Metall-angereicherte Pflanzkohlen mit hoher Redox-Aktivität sind grundsätzlich interessant. Jedoch zeigten Sun und Kollegen[25], dass bei Pflanzkohle (hergestellt bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ), die nicht mit Metallen angereichert wurden, der natürliche Metall-Gehalt vermutlich gegenüber dem Geo-Leiter-Mechanismus praktisch keinen Beitrag leisten.

Da Yuan und Kollegen[13] zeigten, dass vor allem funktionelle Gruppen wie Chinone als förderlich für den Elektronenaustausch zwischen den verschiedenen Mikroorganismen sind, sollten eher Pflanzkohlen getestet werden, die bei niedrigen Temperaturen hergestellt wurden.

Im vorletzten (und letzten planmäßigen) Batch-Versuch wurde mit PK4 eine Spezial-Pflanzkohle aus Stroh, die bei  $400^\circ\text{C}$  für 10 Minuten hergestellt wird mit der graphitischen PK2 verglichen.

Damit vergleichen wir eine mineralstoffreiche Pflanzkohle mit hohem Anteil funktioneller Gruppen (geo-battery), die bei vergleichsweise niedriger Temperatur hergestellt wurde, mit einer Hochtemperatur-Pflanzkohle mit leitenden Eigenschaften. Außerdem werden in diesem Versuch die Konzentrationen der Pflanzkohlen stark variiert, um festzustellen ob deutlich größere Mengen signifikante Verbesserungen bringen.

### **4.3 Charakterisierung der eingesetzten Pflanzkohlen**

Die im Projekt eingesetzten Pflanzkohlen wurden nach dem Analytik-Leitlinien des Europäischen Pflanzkohle-Zertifikats (EBC) von einem akkreditierten Labor analysiert und die Ergebnisse in Anhang 2 dargelegt. Weitergehende Analytik wurde nicht durchgeführt, da die Biogas-Batch-Versuche keine unterschiedlichen Wirkungen dieser Pflanzkohlen darstellen konnten. Daher wurde auch auf eine Analyse von PK4 verzichtet. Die für Analytik vorgesehenen Mittel wurden in andere Arbeitspakete übertragen und zum Großteil für die Analyse der Silageversuche verwendet.

## 5 Batchversuche im Labor

Insgesamt wurden im Laufe des gesamten Projekts 85 Biogas-Batchversuche entsprechend der Richtlinie VDI 4630 in 2-Liter Reaktoren der Hochschule Offenburg durchgeführt (Abweichungen zur VDI 4630 sind bei den durchgeführten Versuchen explizit genannt z.B. erhöhter Faktor).

Der Biogasertrag unter Verwendung von mikrokristalliner Cellulose (Avicel) konnte in allen durchgeführten Versuchen zeigen, dass das verwendete Inokulum (Faulschlamm der Kläranlage Griesheim) in der Lage ist, ein bekanntes Substrat erwartungsgemäß zu methanisieren.

Im Folgenden werden die einzelnen Ergebnisse der Versuchsreihen besprochen.

### 5.1 Erstversuch mit Zuckerrübenhomogenisat

Zur ersten Orientierung bei den Batchbiogasversuchen wurde als zu vergärendes Substrat Zuckerrübenhomogenisat aus einer Realbiogasanlage verwendet. Die Versuche wurden in Anlehnung an die VDI Richtlinie 4630 durchgeführt.

#### 5.1.1 Beschreibung der Versuchsansätze

Zur Kontrolle der Funktionsfähigkeit des Biogasbatchgärteteststands wurde mikrokristalline Cellulose (Avicel) verwendet. Als Kontrollversuch wurde die spezifische Biogasproduktivität des reinen Rübenhomogenisats ohne Zusatz von Pflanzkohle angesetzt. Zur Untersuchung des Einflusses von Pflanzkohle wurden drei unterschiedliche Pflanzkohlen dem Ansatz zugefügt (PK1 fein, PK2, PK3 gemörsert). Die Dosierung der Pflanzkohle entspricht 0.27 % der Frischmasse, was sich an der spezifischen Füttermenge in einer späteren Realbiogasanlage orientiert. Zusätzlich wurde eine Doppelbestimmung mit fünffacher Menge an Pflanzkohle (Typ 1 fein in fünffacher Basisdosierung) durchgeführt, um den Einfluss höherer Konzentrationen an Pflanzkohle auf die Biogaskinetik und den Biogasertrag zu überprüfen.

In Koordination mit den Projektpartnern wurde entschieden, Doppelbestimmungen durchzuführen (VDI Richtlinie empfiehlt Dreifachbestimmungen), um eine größere Anzahl an Parametern in einem Versuchsansatz zu überprüfen.

#### 5.1.2 Versuchsergebnis

Der geforderte Wert von 745 NL/kg oTS Avicel (NL – Normliter Biogasproduktion) sollte um weniger als 10% unter- oder überschritten werden, damit der Biogasbatchversuch ausgewertet werden darf (VDI 4630, Absatz 7.1.4). Mit 740,3 NL pro kg oTS der eingesetzten mikrokristallinen Cellulose



wird der zu erwartende Wert von 745 NL/kg oTS nahezu vollständig erreicht (99,4%). Das verwendete Inokulum und der Biogasbatchansatz kann somit nach VDI 4630 als geeignet angesehen werden.

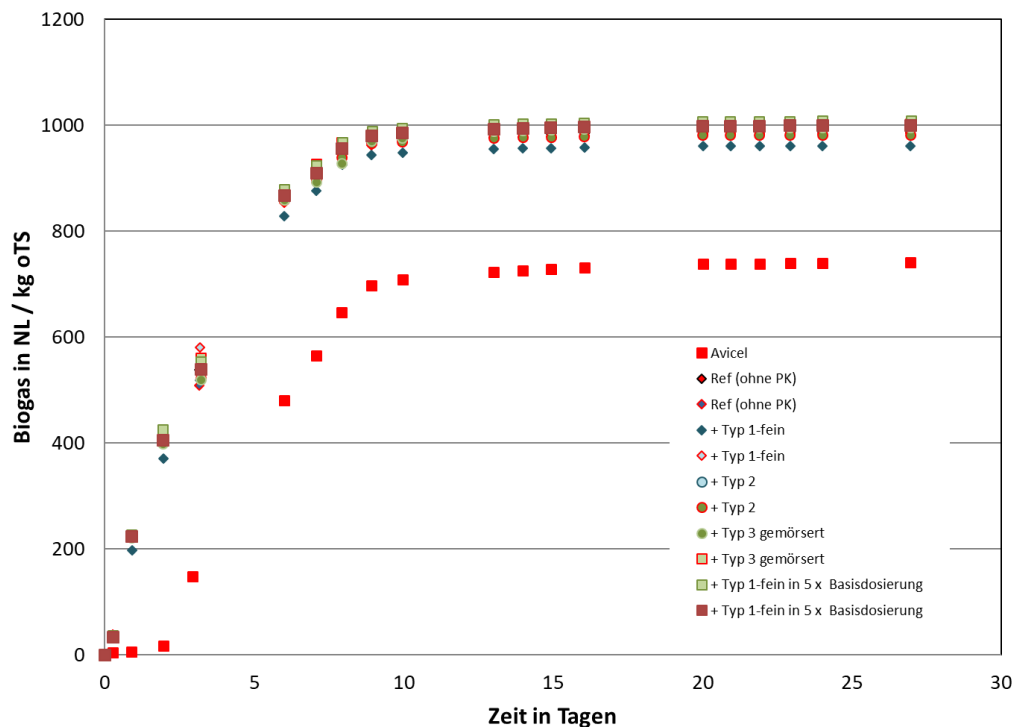


Abbildung 3: Ergebnis der Batchversuche

Alle sonstigen Versuche (Kontrollversuche, Versuche mit unterschiedlichen Pflanzkohlen und Versuche mit fünffacher Dosierung der Pflanzkohle) ergaben einen nahezu identischen Verlauf und Endwert der Biogasbildung von  $984,5 \pm 2,4\%$  NL Biogas pro kg organischer Trockensubstanz des eingesetzten Substrats (vgl. Abbildung 3).

Weder die untersuchten Mengen an Pflanzkohle noch die Art der eingesetzten Pflanzkohle hatte einen signifikanten Einfluss auf die Biogasbildungskinetik oder auf die Biogasausbeute. Ein vergleichbarer Verlauf ist auch bei der Methanbildungskinetik und der Methanausbeute festzustellen.

## 5.2 Überprüfung von Wirkmechanismen

Im ersten Versuch hatte sich gezeigt, dass alle Ansätze in der Versuchsreihe eine ideale Biogasausbeute erreichten. Da bereits bei der Nullprobe ein ideales Ergebnis vorliegt, kann keine Verbesserung beobachtet werden. Gleichzeitig zeigte sich auch keine Verschlechterung durch den Pflanzkohlezusatz. Im weiteren Verlauf sollen daher gezielt Störfaktoren in die Versuche eingeführt werden, um eine nicht-ideale Situation, wie sie in der Realität üblich ist, zu simulieren.

Zusätzlich soll geprüft werden inwiefern bestimmte Wirkmechanismen, die bei der Literaturrecherche identifiziert wurden im Biogasermenter relevant sein können. Dazu werden Additive verwendet, die jeweils über eine bestimmte Eigenschaft, aus den verschiedenen Eigenschaften, die der Pflanzkohle zugeschrieben werden, verfügen. Konkret sollen folgende Fragen geklärt werden:

1. Können wir mit steigendem Maisanteil Stress auf die Mikrobiologie im Fermenter ausüben und führt der Zusatz von Pflanzkohle dann zu einer Verbesserung?
2. Welche Auswirkungen hat Riboflavin als Zuschlagstoff in vergleichbarer Einsatzkonzentration?
3. Wie sehen die Ergebnisse beim Realsubstrat (Mais/Gülle 65%/35%) im Fall von erhöhten Substratanteil (Faktor 1,5) aus?
4. Welche Auswirkungen hat Klinoptilolith als Zuschlagstoff in vergleichbarer Einsatzkonzentration?

Mit dem Einsatz von Riboflavin und Klinoptilolith soll untersucht werden, in wie weit mögliche Mechanismen der Pflanzkohle im Batch-Versuch zum Tragen kommen können. Riboflavin, auch als Vitamin B<sub>2</sub> bekannt, kann mikrobielle Redox-Reaktionen als sogenanntes Redox-Shuttle unterstützen[34], d.h. es hat als gelöste Substanz eine Wirkung, die auch der Pflanzkohle zugeschrieben wird.[18] Ein Elektron-Shuttle hilft Mikroorganismen, Elektronen auf Feststoffe zu übertragen bzw. von diesen zu erhalten. Dieser Prozess könnte ein limitierender Faktor bei der Hydrolyse, dem ersten Schritt der Biogas-Produktion sein. Klinoptilolith ist ein Alumosilikat aus der Gruppe der Zeolithe. Es wird in vielen technischen Prozessen aufgrund seiner guten Bindungswirkung als sogenanntes Molekularsieb bzw. als Ionenaustauscher genutzt. Klinoptilolith wird in der Praxis zur Stabilisierung des Biogas-Prozesses angeboten und eingesetzt, u.a. um Stickstoff zu binden und um Besiedelungsfläche für Mikroorganismen zu bieten. Auch in Laborversuchen wurde gezeigt, dass der Einsatz von Klinoptilolith die Freisetzung von Ammoniak reduzierte, den pH im neutralen Bereich stabilisierte und damit die Biogas-Bildung aus einer Mischung von Schilf, Fäkalien und Küchenabfällen beschleunigte.[35] Während in der Praxis 0.003 % bezogen auf die eingesetzte Frischmasse empfohlen werden (250-350 g je Tonne), wurden in dieser Laborstudie jedoch 10 Vol-% eingesetzt.

Ziel des Tests dieser beiden Additive ist es, zu überprüfen, ob die Biogasbildung im Rahmen von Batch-Versuchen überhaupt durch diese Mechanismen verbessert werden können. Die Batchversuche wurden nach VDI 4630 im gerührten 2 Liter Reaktoren durchgeführt. Der Biogasertrag unter Verwendung von mikrokristalliner Cellulose (Avicel) konnte in diesem Versuch

zeigen, dass das verwendete Inokulum (Faulschlamm der Kläranlage Griesheim) in der Lage ist, ein bekanntes Substrat erwartungsgemäß zu methanisieren.

### 5.2.1 Erhöhung des Stressniveaus im Fermenter (Frage 1)

Ein steigender Maisanteil im Reaktor wird durch eine Erhöhung des in der VDI 4630 definierten Faktors F ausgedrückt. Dieser ist definiert als organische Trockensubstanz (oTS) des eingesetzten Substrats bezogen auf die oTS des eingesetzten Inokulums (Faulschlamm als Ursprung der Mikroorganismen). Um den Stress auf die Mikrobiologie zu Versuchsbeginn nicht zu stark werden zu lassen, wird in der Richtlinie für Biogasversuche ein maximaler Wert des Faktors von  $F=0,5$  angegeben. Dieser ist in unseren Versuchen absichtlich bis auf  $F=1,5$  erhöht worden, um die Stresssituation zu induzieren und die Wirkung der Pflanzkohlen unter diesen Umständen zu untersuchen. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 dargestellt.

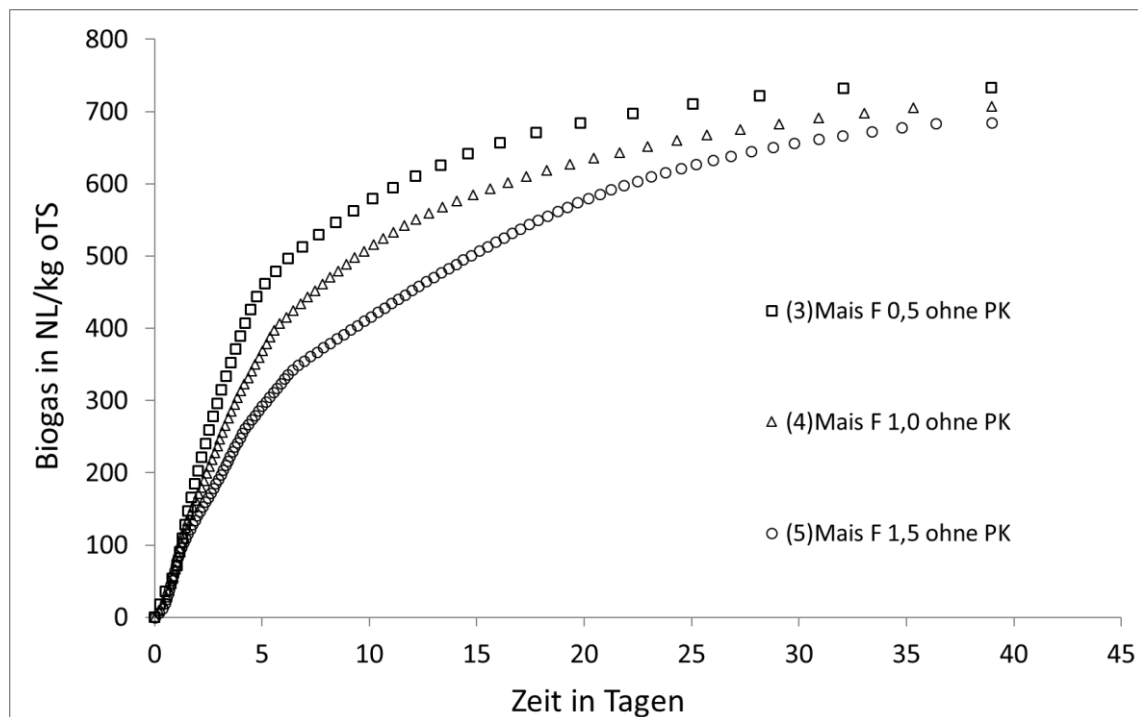


Abbildung 4: Biostress durch Überfütterung, Biogasertrag

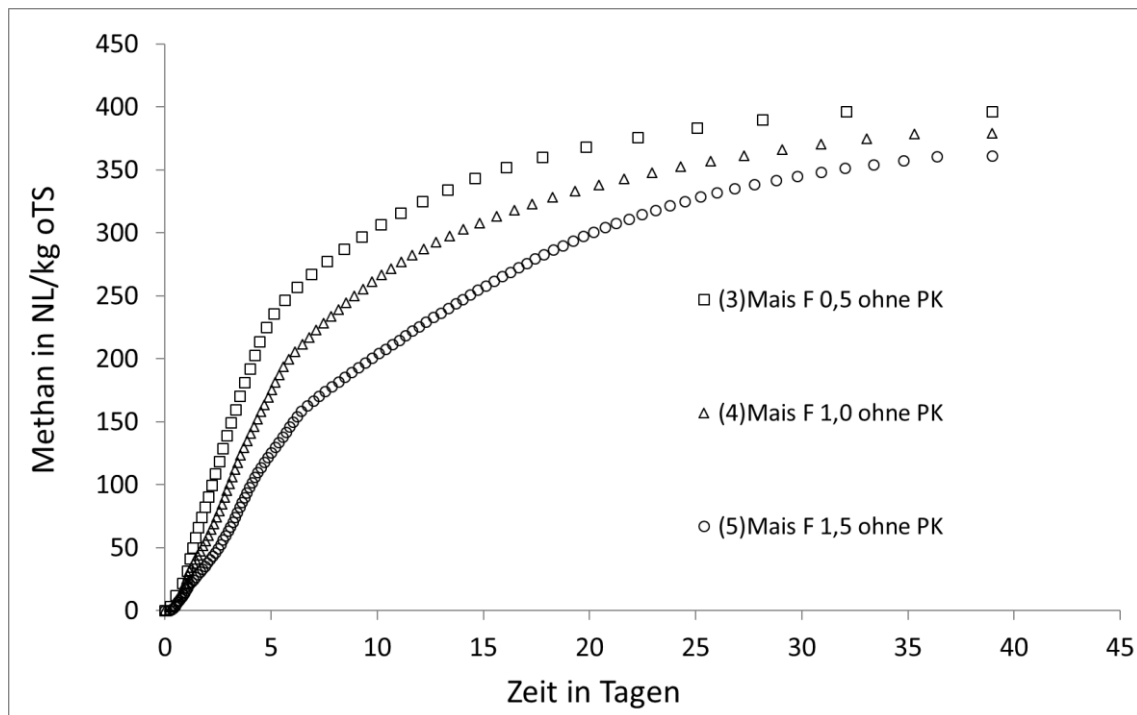


Abbildung 5: Biostress durch Überfütterung, Methanertrag

Die Kurven in Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen einen für Maissilage zu erwartenden, kumulativen Verlauf der Biogasbildung. Eine ausgeprägte Hemmkinetik (S-förmiger Verlauf) der Kurven ist bei keiner der Kurven zu beobachten. Mit steigendem Faktor (steigender Substratmenge) ist zu Versuchsbeginn eine verminderte Biogasbildungskinetik zu beobachten. Diese ist auf die anfängliche hohe Substratmenge zurückzuführen, die entsprechend zu einer verstärkten Säurebildung führt. Das bakterielle Gleichgewicht liegt in dieser Phase deutlich bei der Säurebildung und nicht in der Methanbildung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Erhöhung des Faktors einen Stress auf die Mikrobiologie ausübt, diese „Überfütterung“ aber nicht zu einer Inhibierung des Biogasprozesses führt.

In den folgenden Abbildungen ist der gleiche Versuch unter Zugabe von 0,27% Pflanzkohle vom Typ PK1 (bezogen auf oTS) im Vergleich zu den Biogasbatchversuchen ohne Pflanzkohle dargestellt.

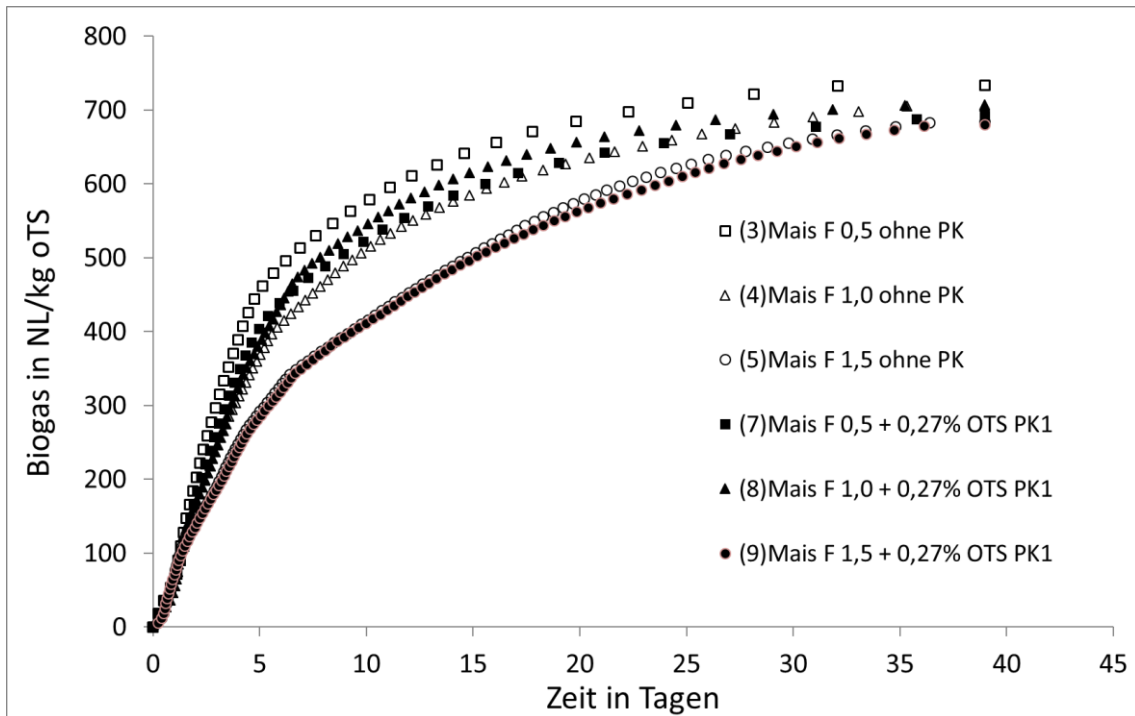


Abbildung 6: Einfluss von Pflanzkohle PK1 auf Biostress, Biogasertrag

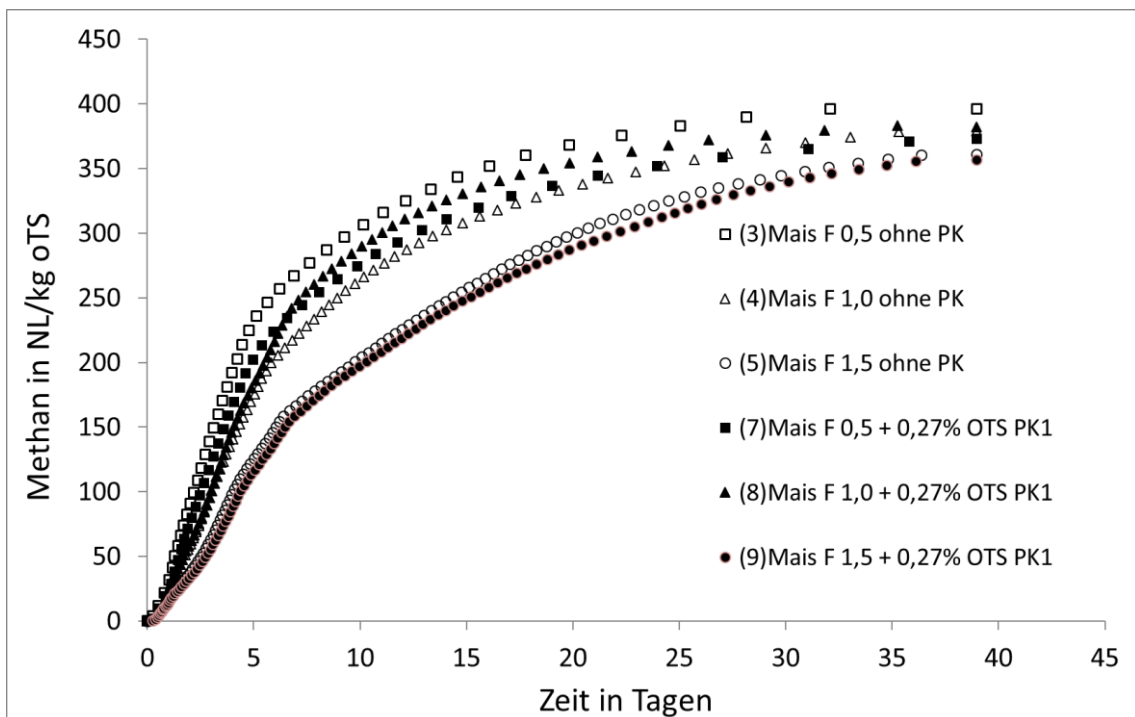


Abbildung 7: Einfluss von Pflanzkohle PK1 auf Biostress, Methanertrag

Beiden Diagrammen in Abbildung 6 und Abbildung 7 kann übereinstimmend entnommen werden, dass die eingesetzte Pflanzkohle PK1 in der verwendeten Einsatzkonzentration von 0,27% im Fall von Maissilage weder zu einer signifikanten Verbesserung der Biogasbildungskinetik noch zu erhöhtem Biogasertrag führt. Die vergleichbaren Versuche liegen entweder direkt übereinander

(Faktor 1,5) oder liegen innerhalb der Fehlertoleranz von biologischen Batchversuchen (<10% Abweichung), wie im Falle der Faktoren 1,0 und 0,5.

## 5.2.2 Einsatz von Riboflavin als Redox-Shuttle (Frage 2)

Der Einsatz von Riboflavin im Biogasbatchversuch dient der Überprüfung, ob eine Substanz, die in der Literatur als Elektronenshuttlemolekül bekannt ist, einen Einfluss im Biogasbatchversuch aufzeigt. Hierzu wurden zu den bereits dargestellten Versuchen ohne/mit PK1 (Faktor 1,5) ein zusätzlicher Batchansatz unter Zusatz von 0,27% Riboflavin angesetzt. Die Ergebnisse sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen:

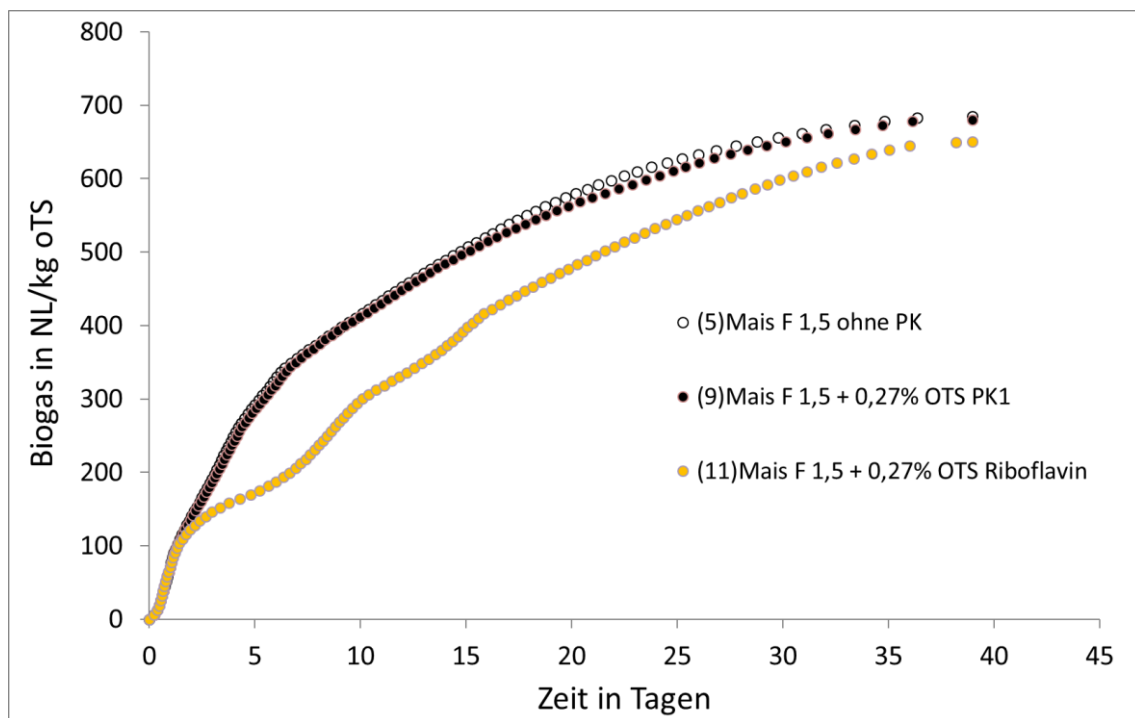


Abbildung 8: Einfluss verschiedener Zuschlagstoffe bei Überfütterung, Biogasertrag

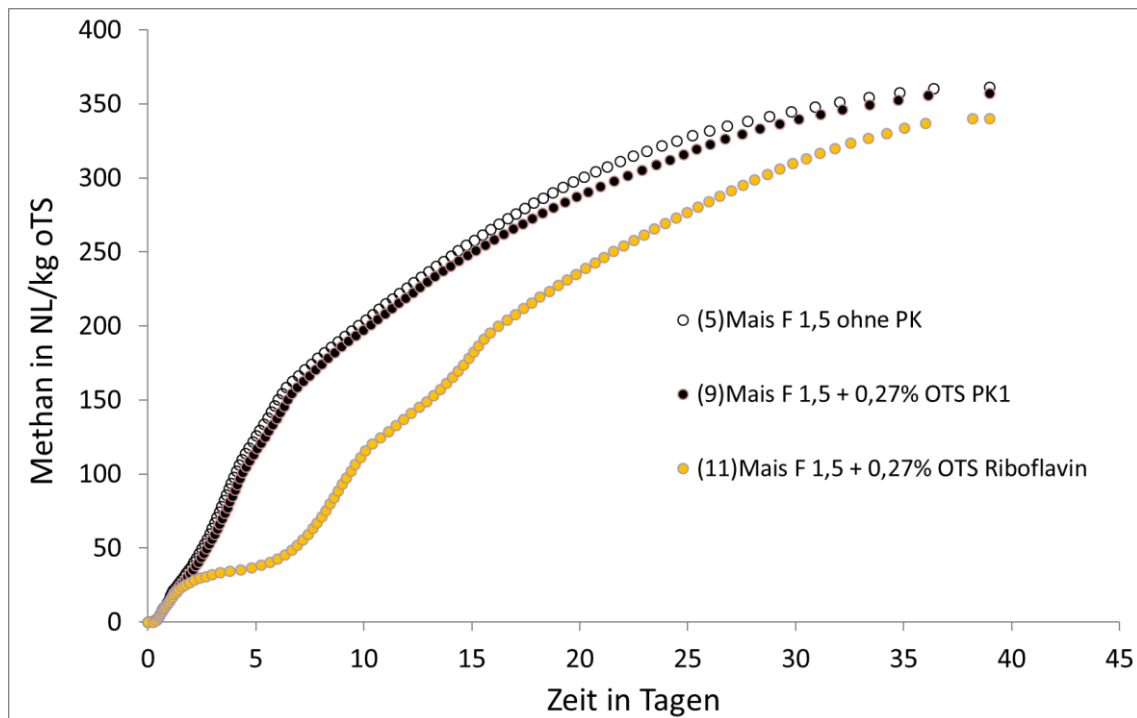


Abbildung 9: Einfluss verschiedener Zuschlagstoffe bei Überfütterung, Methanertrag

Aus den Verläufen der Biogas- (Abbildung 8) und der Methankurven (Abbildung 9) wird deutlich, dass im Gegensatz zur eingesetzten Pflanzkohle, das Riboflavin zu einer deutlich veränderten Gasbildungskinetik bei gleichem Biogasertrag führt. Der stufenförmige Anstieg der Riboflavin-Kurve zeigt den für eine mehrstufige Inhibierung typischen Verlauf. Grund hierfür könnte die zunächst beschleunigte Säurebildung sein, da hydrolytische und acidogene Bakterien in ihrem Stoffwechsel durch Riboflavin unterstützt werden. Eine Anhäufung der Säuren führt zunächst zur Inhibierung. Nach allmählicher Metabolisierung der Säuren (Verschwinden des Inhibitors) kommt es dann zu einer verstärkten Biogasbildung, die annähernd zum gleichen Biogasertrag führt. In kontinuierlich betriebenen Fermentern, wie sie in der Praxis vorliegen, kann eine beschleunigte Säurebildung wünschenswert sein, wenn diese der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Biogas-Prozess ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Prinzip des Elektronenshuttles sehr wohl zu einer beschleunigten Biogasbildung führt, dies aber von der verwendeten Pflanzkohle PK1 im gleichen Konzentrationsbereich nicht gezeigt wird. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die Löslichkeit sein. Während sich Riboflavin in Wasser löst, sind die tendenziell hydrophoben Pflanzkohle-Partikel an den Grenzschichten lokalisiert. Trockene Pflanzkohle schwimmt oben, während mit Wasser gesättigte Pflanzkohle auf den Grund sinkt. Die homogene Situation im Batchtest ist hierbei kaum mit der heterogenen und geschichteten Situation in der Realanlage vergleichbar.

### 5.2.3 Nutzung von Klinoptilolith als Absorbens (Fragen 3 und 4)

Zur Beurteilung eines Realsubstrats Mais/Gülle (65%/35%) wurde dieses mit/ohne Pflanzkohle angesetzt. Zusätzlich wurde Klinoptilolith, einem Zeolithen, in gleicher Anwendungskonzentration (0,27%) in die Untersuchungen einbezogen. Die Ergebnisse sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen:

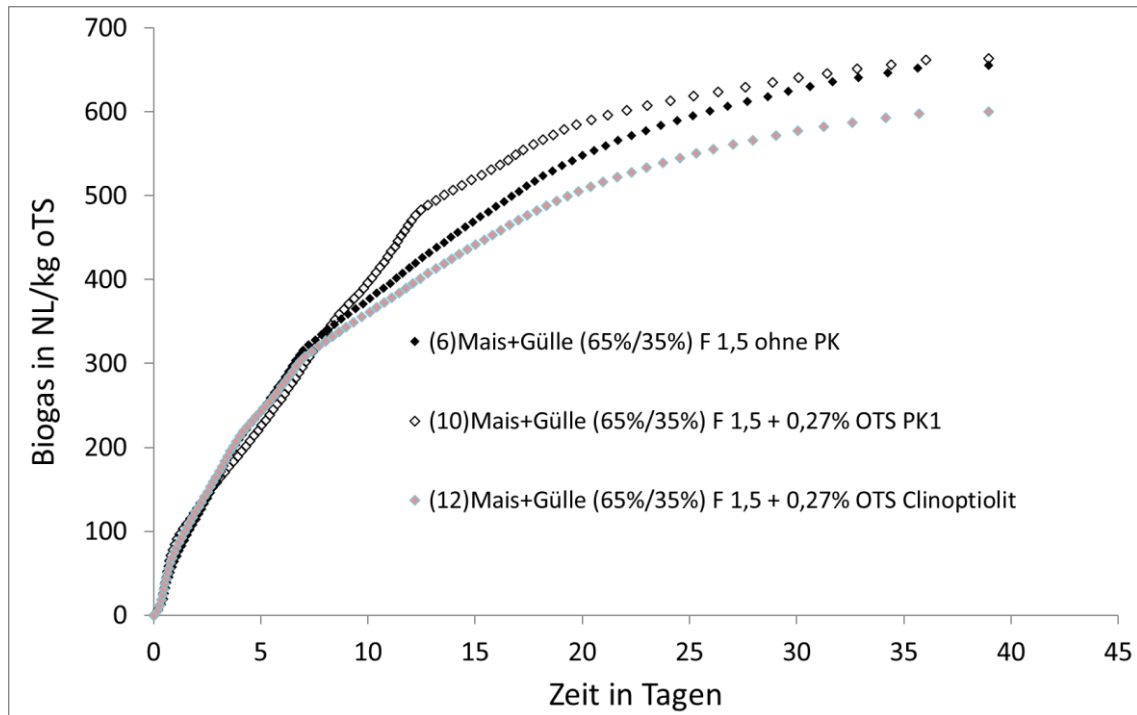


Abbildung 10: Realsubstrat Mais/Gülle 65%/35%, mit/ohne Pflanzkohle/ Klinoptilolith, Biogasertrag



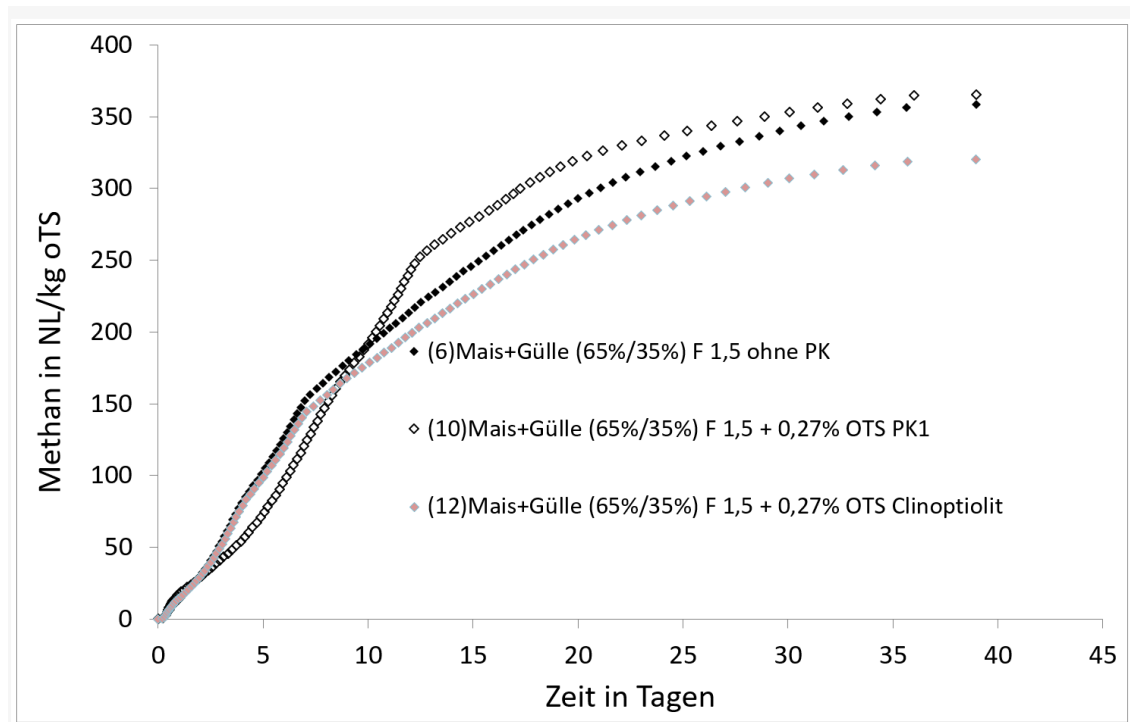


Abbildung 11: Realsubstrat Mais/Gülle 65%/35%, mit/ohne Pflanzkohle/ Klinoptilolith, Methanertrag

Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von Pflanzkohle PK1 beim Substrat Mais/Gülle zu keiner Änderung des aufsummierten Biogasertrags führt. Die geringfügigen Verbesserungen im kinetischen Verhalten zwischen Versuchstag 10 und 30 könnten auf die Wirkung der Pflanzkohle zurückzuführen sein. Die hier dargestellten Ergebnisse basieren auf Einzelversuchen (limitierte Anzahl von Plätzen im Biogasbatchteststand), eine Dreifachbestimmung wäre erforderlich, um die Ergebnisse zu validieren.

Das eingesetzte Zeolith Klinoptilolith wirkt sich eher negativ auf den Biogasertrag als auch Methanertrag aus. Dieser ist nach 38 Betriebstagen gegenüber den Vergleichsversuchen mit/ohne Pflanzkohle um ca. 10 % reduziert.

## 5.2.4 Zwischenfazit

Diese Ergebnisse sind aus der Perspektive des übergreifenden Projektziels, den absoluten und spezifischen Methanertrag von Biogasanlagen durch die Zugabe von Pflanzkohle zu erhöhen, zunächst unerfreulich, da ein Einfluss von Pflanzkohle auf die Biogas-Bildung nur bedingt gezeigt werden konnte. Demgegenüber stehen aber weiterhin die bei der Antragstellung dargelegten Vorversuche der Carbuna auf einer mehrsträngigen Realanlage (Mais), bei der PK1 eingesetzt wurde, sowie einige weitere positive Praxisberichte (z.B. mit Mais- und Ganzpflanzensilage, Mastschweinegülle und 20% Hähnchenmist). Daher sind bei der Interpretation der bisherigen Erkenntnisse der Batch-Versuche folgende Aspekte zu beachten:

Die VDI-Norm 4630 „stellt einheitliche Regeln und Vorgaben für die Praxis von Vergärungsversuchen bereit, die der Auslegung und betrieblichen Optimierung von Biogasanlagen dienen.“ Dennoch kann ein Vergärungsversuch nie vollumfänglich alle Prozesse in Realanlagen abbilden, auch wenn hier mit 2 Liter Volumen und dem Einsatz von Substrat ohne weitere Zerkleinerung die Laborversuche sehr praxisnah gestaltet werden. Dennoch weist z.B. der Fermenter im Batch-Versuch praktisch immer eine nahezu perfekte Durchmischung auf und Effekte der Immobilisierung von Mikroorganismen im Batch-Versuch unterscheiden sich vermutlich stark von jenem in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor. Ähnliche Herausforderungen kennt das Ithaka Institut aus der Kompost-Forschung. Einige spezifische Fragestellungen zur Kompostierung können sicher in Laborversuchen untersucht werden. Der vielschichtige Einfluss von Pflanzkohle konnte jedoch nur im Feldversuch, d.h. der Mieten-Kompostierung im Freiland nachvollzogen werden.

Der Versuch mit Riboflavin zeigt, dass der Effekt eines Elektronen-Shuttles auf die Hydrolyse mit dem Offenburger Versuchs-Setup und dem Einsatz von Mais mit  $F = 1.5$  nachgewiesen werden kann. Ob ein positiver Effekt auf die der Hydrolyse folgenden Prozessschritte (v.a. Acetogenese, Methanogenese) abgebildet werden könnte, oder ob hier das System auch bei der erhöhten Fütterung ( $F = 1.5$ ) bereits ohne jegliches Additiv optimiert ist, bleibt jedoch offen.

In keinem der Batch-Versuche konnte ein negativer Einfluss der Pflanzkohle auf die Biogas-Bildung nachgewiesen werden. Damit ist bestätigt, dass der Einsatz von Pflanzkohle im Fermenter kein wirtschaftliches Risiko für den Anlagenbetreiber darstellt, das über den Einkaufspreis der Pflanzkohle hinausgeht.

### 5.3 Fragenkomplex zu Substrat Mais/Gülle (65%/35%)

**Fragestellung:** *Hat die Zugabe von Pflanzkohle in das System einen Einfluss auf den Biogasertrag oder ist das System bei erhöhter Fütterung ( $F = 1,5$ ) bereits ohne jegliches Additiv optimiert?*

*Wie verhält sich die Biogasbildung bei dem untersuchten Realsubstrat (Mais/Gülle 65%/35%) im Fall von erhöhten Substratanteil (Faktor 1,5)?*

*Wie groß sind die Schwankungen bei einer Dreifachbestimmung?*

### 5.3.1 Angewendete Methode

Ein steigender Maisanteil im Reaktor wird durch eine Erhöhung des in der VDI 4630 definierten Faktors F ausgedrückt. Dieser ist definiert als organische Trockensubstanz (oTS) des eingesetzten Substrats bezogen auf die oTS des eingesetzten Inokulums (Faulschlamm als Ursprung der Mikroorganismen). Um den „Versäuerungsstress“ auf die Mikrobiologie zu Versuchsbeginn nicht zu stark werden zu lassen, wird in der Richtlinie für Biogasversuche ein maximaler Wert des Faktors von  $F=0,5$  angegeben. Dieser ist in unseren Versuchen absichtlich bis auf  $F=1,5$  erhöht worden, um die Stresssituation, die einer Überfütterung in einer realen Biogasanlage ähnelt zu induzieren. Gegenstand dieses Komplexes ist es demnach zu prüfen, ob die eingesetzten Pflanzkohlen eine so erzeugte Stresssituation auf die Mikrobiologie einer Biogasanlage reduzieren können. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

### 5.3.2 Ergebnisse

Bereits im ersten Quartal 2020 wurde ein Realsubstrats Mais/Gülle (65%/35%) mit/ohne Pflanzkohle angesetzt um die Wirksamkeit der Pflanzkohle zu beurteilen. Um die Einzelversuche aus dem ersten Quartal zu überprüfen, wurde in diesem Versuchsabschnitt eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Hierdurch lassen sich Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Biogasversuche treffen. Die Ergebnisse sind Abbildung 12 und Abbildung 13 zu entnehmen:

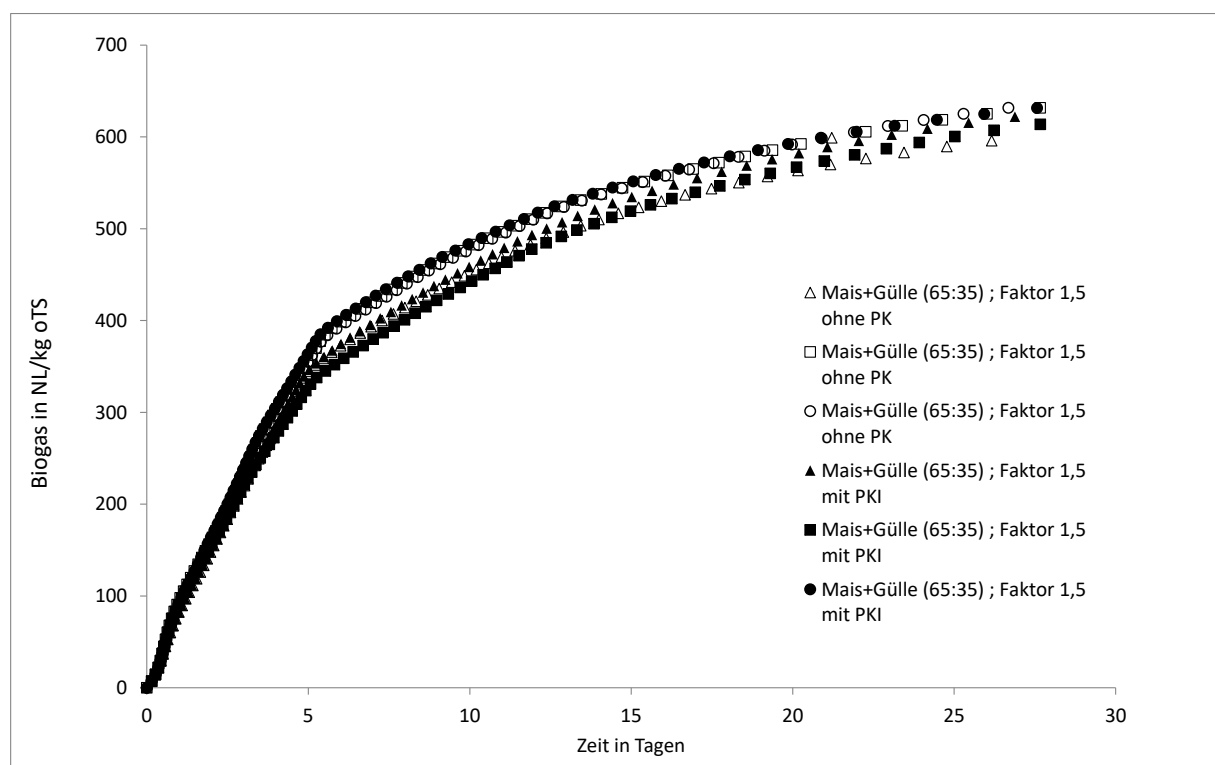


Abbildung 12: Einfluss der Pflanzkohle (0,27% PKI) auf ein Realsubstrat Mais/Gülle 65%/35%, Biogasertrag

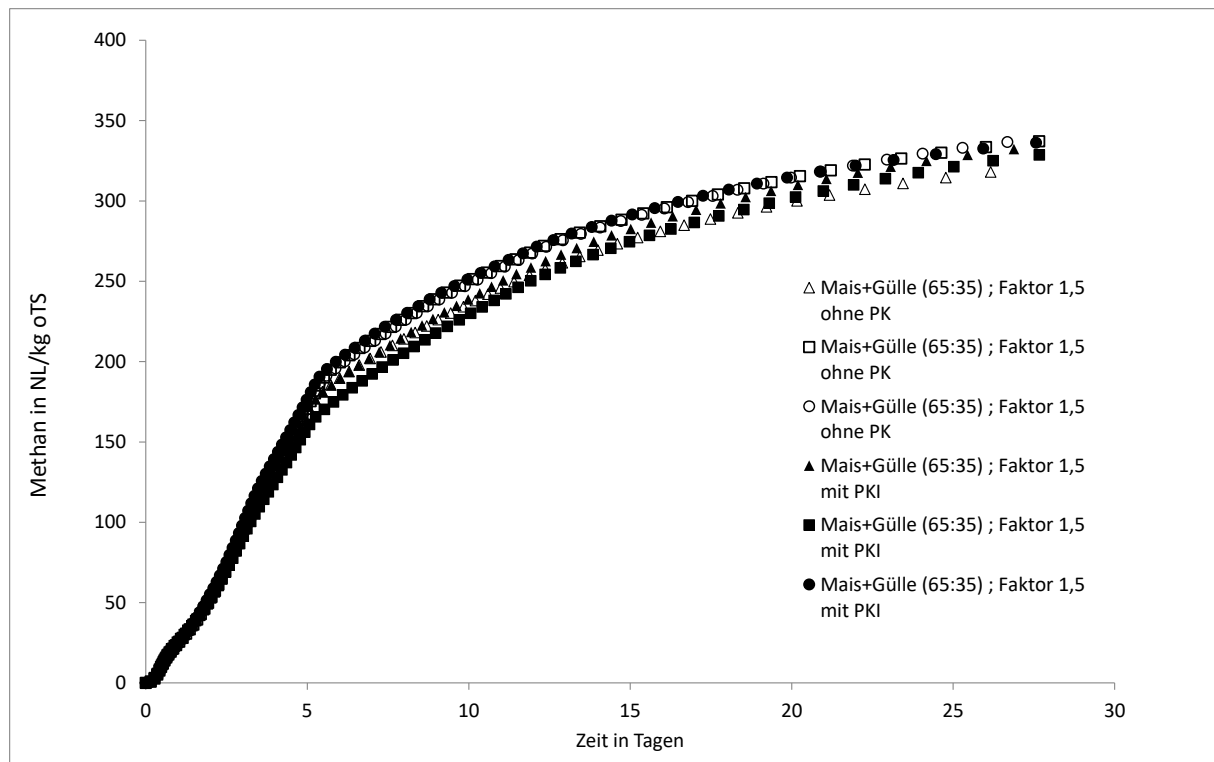


Abbildung 13: Einfluss der Pflanzkohle auf ein Realsubstrat Mais/Gülle 65%/35%, Methanertrag

Abbildung 12 und Abbildung 13 kann entnommen werden, dass die durchgeführten Dreifachbestimmungen eine geringe Abweichung aufweisen. Diese liegen deutlich unter den in der VDI 4630 geforderten 10% des finalen Biogasertrags.

Als zweites wesentliches kann den Abbildungen entnommen werden, dass die eingesetzte Pflanzkohle PK1 im Fall eines Realsubstrats (Mais/Gülle 65%/35%) weder zu einer signifikanten Verbesserung der Biogasbildungskinetik noch zu erhöhtem Biogasertrag führt.

Drittens ist den Abbildungen jedoch zu entnehmen, dass auch die erhöhte Substrateinwaage (Faktor 1.5 gegenüber Faktor 0.5 der VDI Norm) nicht zu einer Inhibierung geführt hat.

## 5.4 Fragenkomplex zu Substratmix aus Mais / Gülle /

### Rezirkulationswasser / Rübenmus / Schrot / Hühnertrockenkot

**Fragestellung:** Erfahrungen aus anderen Biogasprojekten an der Hochschule Offenburg haben gezeigt, dass Substrate mit einem höheren Anteil an leicht vergärbaren Substratbestandteilen (z.B. Rübenmus) schneller zu einer Übersäuerung neigen, wenn diese in einer Anlage mit zu hohem Volumenstrom gefüttert werden. Aus diesem Grund wurde ein Substrat einer realen Biogasanlage in die Biogasversuche einbezogen, welches Komponenten enthält, die zu einer Versäuerung führen

Pflanzkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

könnten. Auf Basis dieser geänderten Substratzusammensetzung sollten in dieser Versuchsserie folgende Fragestellungen beantwortet werden:

*Wie wirken sich verschiedene Dosierungen von einer Pflanzkohle auf das Biogassubstrat einer weiteren Realanlage aus?*

*Sind bei dem neuen Substrat Unterschiede bei Verwendung unterschiedlicher Pflanzkohle festzustellen?*

## 5.5 Angewendete Methoden

Der nachfolgenden Tabelle 1 kann man die organischen Trockensubstanzwerte und die eingesetzte Füttermengen der Einzelsubstrate einer realen Biogasanlage (Firma Biogas Kitzingen 1 GmbH) entnehmen. Um die Substratzusammensetzung im Batch-Versuch nachzubilden, wurde die Einzelsubstrate entsprechend skaliert. Das daraus zusammengesetzte Substrat verfügt über eine berechnete organische Trockensubstanz von oTS = 29,5 % (w/w).

*Tabelle 1: Eingesetzte Einzelsubstrate mit ermittelten oTS-Werten, sowie den jeweiligen Zulaufströmen in der realen Biogasanlage Biogas Kitzingen 1 GmbH*

<b>Einzelkomponente des Substratmix</b>	<b>Organische Trockensubstanz oTS in %</b>	<b>Füttervolumenstrom In Tonnen pro Tag</b>
Silomais	32,8	22,3
Gülle	10,5	10,0
Hühnermist (inkl. Rindermist)	33,8	3,8
gemuste Zuckerrüben	18,0	3,0
Getreideschrot	80,4	6,2
Rezirkulationswasser	4,5	7,2

Ausgehend von dem zusammengesetztem Substratmix wurden verschiedene Batchversuche mit erhöhtem Substratanteil (Faktor 1,5), verschiedenen Kohlebeimengen einer Kohlensorte und

gleicher Kohlebeimengen bei Verwendung unterschiedlicher Kohlen angewendet. Eine Übersicht über die eingesetzten Parameter ist Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2: Übersicht der Biogas-Batch-Ansätze mit dem nachgestelltem Real-Substratmix und eingesetztem Pflanzkohlenadditiven (Unter Angabe des PK Typs und der eingesetzten Menge in Gewichtsprozent bezogen auf den oTS-Wert)

Substrat	Additiv
Substratmix F=1,5	ohne PK
Substratmix F=1,5	+ 0,27% Pk2
Substratmix F=1,5	+ 6,75% Pk2
Substratmix F=1,5	+ 0,27% Pk4
Substratmix F=1,5	+ 1,35% Pk4
Substratmix F=1,5	+ 6,75% Pk4

**Ergebnisse:** In Abbildung 14 sind die Biogaserträge in Normliter Biogas pro kg organischer Trockensubstanz mit variablen Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne PK / 0,27% / 1,35% / 6,75%) dargestellt. Dabei handelt es sich bei einzelnen Ansätzen um Einzelbestimmungen.

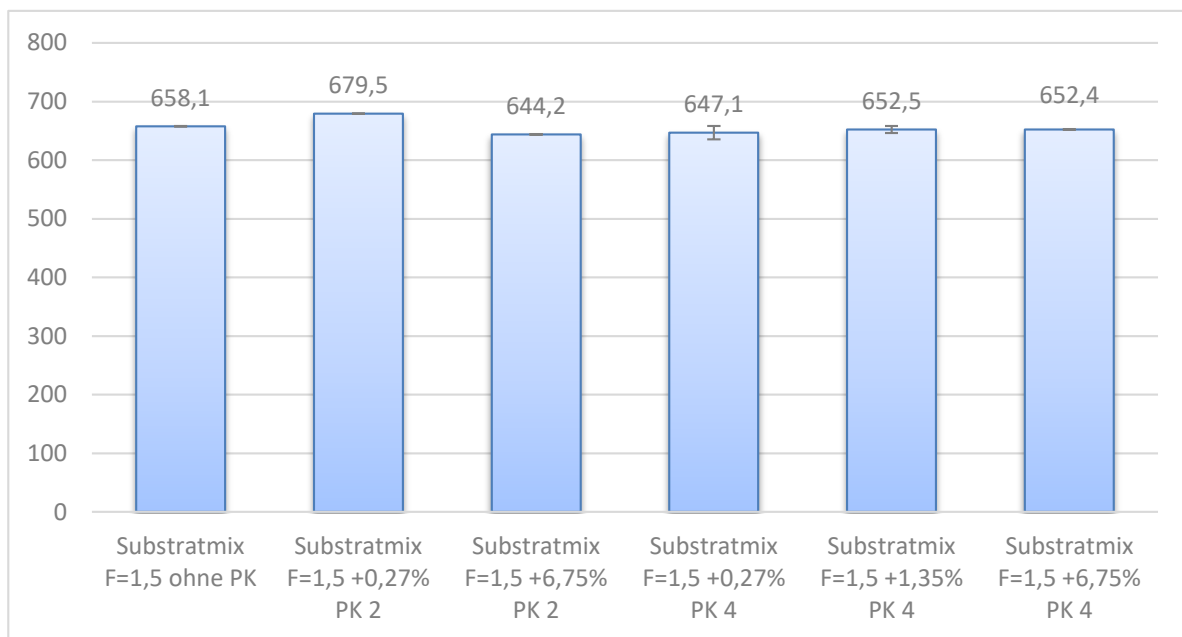


Abbildung 14: Finaler Biogasertrag zu Versuchsende in Normliter Biogas pro kg organischer Trockensubstanz mit variablen Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne PK/ 0,27%/ 1,35%/ 6,75%)

Unabhängig von der eingesetzten Kohlesorte und der eingesetzten Kohlemenge wird im Mittel aller Versuche eine finale Biogasmenge von  $655,6 \pm 3,7\%$  Normliter Biogas pro kg organischer Trockensubstanz aus dem Substratmix gewonnen.

Pflanzenkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

Die geringe prozentuale Abweichung der produzierten Biogasmenge erlaubt keine Rückschlüsse auf die Wirkung der hier eingesetzten Pflanzenkohlensorten.

Ebenso zeigt auch der Einsatz von unterschiedlichen Konzentrationen einer Pflanzenkohlensorte keine signifikante Änderung der finalen Biogasmenge.

Gleiche Aussagen sind zum Methanertrag und zur Kinetik der Biogasbildung zu machen. Auch hier hat weder die Pflanzenkohlensorte noch die Pflanzenkohlenkonzentration einen signifikanten Einfluss gegenüber dem Versuch ohne Pflanzenkohle (Nullprobe). Die detaillierten Biogas-Methanbildungskurven sind im Anhang 3 Abbildung 41 bis Abbildung 45 dargestellt.

Ob es beim Substrat zu der vermuteten Versauerung kommt und ob Pflanzenkohle diese abpuffern kann, lässt sich im hier verwendeten Batch-Versuchsdesign nicht ermitteln. Hierzu wäre eine kontinuierlich betriebene Versuchsanlage nötig, die regelmäßig auf FOS beprobt wird.

## 6 Versuche zum Einsatz von Pflanzkohle in Silage

Der erste Schritt des Biogasprozesses, die Hydrolyse der Biomasse, beginnt nicht erst im Fermenter, sondern meist, z.B. beim Einsatz von Mais als Substrat bei dessen Silierung kurz nach der Ernte. Die Silierung dient sowohl der Konservierung der Biomasse um unerwünschte Gär- und Zersetzungsprozesse und damit Brennwertverluste zu minimieren, als auch der biochemischen Vorbereitung des Substrats für den Biogasprozess, in dem bereits ein erster Aufschluss der Biomasse erfolgt. Daher sollte in den hier dargestellten Versuchen untersucht werden, ob die Einmischung von Pflanzkohle (PK) in Maishäcksel die Silierung begünstigen kann. Diese Experimente wurden auch unter der Perspektive des Einsatzes von Pflanzkohle in der Tierfütterung durchgeführt.

Es wurde vermutet, dass das Elektronen-Shuttling der Pflanzkohle[18], d.h. die Übertragung von Elektronen zwischen einem Substrat und Mikroorganismus, den mikrobiellen Aufschluss von festen Biomassen erleichtert und die Silierung beschleunigen kann. Die Elektronenspeicherung[16] von Pflanzkohle kann den Prozess möglicherweise stabilisieren. Silierung ist ein Prozess der mikrobiellen Milchsäuregärung, bei dem Biomasse bereits teilweise in ihre Bausteine zerlegt wird und dabei freiwerdende Zucker in organische Säuren, wie Milchsäure, umgewandelt werden, wodurch die Silage eine deutliche pH-Wert-Absenkung erfährt.

### 6.1 Material und Methoden

Für die Versuche wurden PK1 und PK2 eingesetzt, jeweils in unbehandelter Form als auch mit milchsauer fermentierenden Mikroorganismen versetzt (entsprechend dem Carbuna-Produkt *Carbuna BAK* – bio-aktive Kohle). Alle vier eingesetzten Pflanzkohle(produkte) wurden mit Hammer- bzw. Schneidemühle auf kleiner 2 mm zerkleinert. Ferner wurden die von der Carbuna eingesetzten Mikroorganismen in suspendierter Form (ohne Pflanzkohle – *Carbuna BAM*) sowie ein kommerzielles Silierhilfsmittel nach Empfehlung des beauftragten Lohnunternehmers eingesetzt. Dabei handelte es sich um das Produkt *Bonsilage Speed M* (H. Wilhelm Schaumann GmbH, Pinneberg) Als Kontrolle diente die natürliche Silierung ohne jedes Hilfsmittel. Alle untersuchten Varianten sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Dosierung der Pflanzkohle erfolgte jeweils auf Basis ihrer Trockenmasse und wurde aufgrund folgender Überlegungen festgelegt und für die Siloballen mit 1000 kg Frischmasse bei 33% TS-Gehalt der Maishäcksel berechnet:

- **Perspektive Biogas:** Konsistenz mit den Labor- und Praxisversuchen zur Vergärung:



- Im Biogas-Versuch wurde 0.27% Pflanzkohle bezogen auf die organische Trockensubstanz (oTS) eingesetzt
- Bei 33% TS der Maishäckseln mit 95% Organik entspricht dies  $(33\% * 95\% * 0.27\% =) 0.087\%$  bezogen auf die Frischmasse (FM) =>  $(1000 \text{ kg} * 0.087\% =) 0.87 \text{ kg}$  je Ballen
- Berücksichtigt man den TS-Verlust durch die Silierung (+/- 10%[36]) kann man einen PK-Anteil von **0.1% der Silage-FM** (= 1 kg PK je Ballen) als äquivalent annehmen.
- **Perspektive Futter:** In der Fütterung werden ca. 0.1-1% Pflanzkohle eingesetzt, was mit 10 kg PK je Ballen abgebildet wurde, da die Silage ggf. in Mischung mit anderen Futtermitteln eingesetzt wird.
- **Perspektive Kaskadennutzung / Eintrag der Pflanzkohle in den Boden:** Bei wiederholter Pflanzkohleeinbringung in den Boden geht man in idealisierten Anwendungen von einer jährlichen Dosierung von 1 t ha<sup>-1</sup> PK aus. Bei einem Maisertrag von durchschnittlich 45 t ha<sup>-1</sup> (35% TS)[37], und der Annahme, dass Gärrest/Gülle wieder auf die gleiche Fläche ausgebracht werden, wird dies mit einer Zugabe von **2.0-2.5% FM** erreicht. Dies wird hier nicht als wirtschaftlich sinnvolle Maßnahme betrachtet, sondern dient lediglich als technisch begründbare Maximaldosis ( $45 \text{ t Mais ha}^{-1} * 2,5\% = 1.1 \text{ t Pk ha}^{-1}$  => 25 kg PK je Ballen)

*Tabelle 3: Übersicht über die im Versuch untersuchten Varianten.  
Jede Variante entsprach einem Siloballen, d.h. n=1.*

#	Behandlung
1	Nullkontrolle – kein Additiv in den Maishäckseln
2	Pk1 – entsprechend 1 kg TS
3	Pk1 – entsprechend 10 kg TS
4	Pk2 – entsprechend 10 kg TS
5	Pk1 – entsprechend 25 kg TS
6	Pk1-BAK – entsprechend 1 kg TS Pk
7	Pk1-BAK – entsprechend 10 kg TS Pk
8	Pk2-BAK – entsprechend 10 kg Pk TS
9	Pk1-BAK – entsprechend 25 kg TS Pk
10	Carbuna BAM – Mikroorganismen-Suspension – entsprechend Menge Mikroorganismen in Behandlung 7 und 8
11	Kommerzielles Silierhilfsmittel nach Herstellerangabe
12	Pk1 + Kommerzielles Silierhilfsmittel (analog Behandlung 3)

Die Maishäckseln stammen aus konventionellem Anbau in Anhofen/Bibertal (Bayern). Die Ballen wurden gemeinsam mit einem Lohnunternehmer am 22.09.2020 in einer modifizierten Ballenpresse hergestellt, bei der die Rohsilage-Aufnahme mittels Einfüllbehälter erfolgt, statt der

üblichen Aufnahme vom Boden (Abbildung 15). Die Additive wurden von Hand in zwei Portionen flächig verteilt auf das Häckselgut gestreut, sobald dieses vom Radlader in die Zuführung der Presse gegeben wurde. Bei den Ballen 11 und 12 wurde das konventionelle Silierhilfsmittel durch eine entsprechende Dosiervorrichtung bereits auf dem Maishäcksler beigemischt. Für die übrigen Ballen wurde diese Dosiervorrichtung für jeweils eine Fuhre deaktiviert.

Die Silageballen wurden auf einer etwas geschützten Außenfläche, zwischen einer Lagerhalle und einem Fahrsilo gelagert.



Abbildung 15: Ansetzen des Versuchs mit der Ballenpresse auf dem Hof in Anhofen (Bilder: F. Bayer/Carbuna)

Am 15.10.2020, d.h. circa drei Wochen nach Beginn der Silierung wurden erste Messungen durchgeführt. Dazu wurde jeder Siloballen 25, 55 und 85 cm über dem Boden kreuzweise eingeschnitten (ca. 8 x 8 cm). Alle Messungen wurden von oben nach unten durchgeführt.

Zur Messung des Redoxpotentials wurde eine Platinsonde circa 40 cm in den Ballen eingeführt, die Referenzelektrode wurde in den äußersten 5 cm platziert. Das Redoxpotential wurde mit einer Platin-Elektrode gegen eine Ag/AgCl Referenzelektrode gemessen und mit Temperatur-Korrektur auf das Redoxpotential gegenüber einer Wasserstoff-Elektrode umgerechnet. Daraufhin erfolgte die Umrechnung in den Eh bei pH 7. Die Temperatur im Kern des Ballens wurde mit einem ca. 1 Meter langen Einstichthermometer bestimmt. Der pH wurde in ca. 10 cm Tiefe mit dem *Fieldscout SoilStik* (Firma Spectrum Technologies Inc., USA) direkt gemessen. Die Löcher wurden mit Strukturklebeband verschlossen.



Abbildung 16: Erste Messungen nach drei Wochen. (im Bild li: B. Zimmermann, Bilder: N. Hagemann / Ithaka Institut)

Am 05.11.2020 erfolgte die zweite Messung und Probenahme. Siloballen wurde möglichst weit von den Stellen der ersten Probenahme entfernt kreuzweise eingeschnitten (ca. 8 x 8 cm) - eine einheitliche Positionierung war aufgrund der teils engen Abstände zwischen den Ballen nicht möglich. Die Siloballen mit einem Greifer neu zu platzieren war zu riskant, da die Ballen durch den Druck des hydraulischen Greifers zu reißen drohten.

Alle Messungen wurden von oben nach unten und analog zur ersten Messreihe durchgeführt. Nach den Messungen wurde mit einem Kernbohrer (87 x 450 mm) durch den untersten Messpunkt in den Ballen hineingebohrt und so Material aus dem Inneren des Ballens entnommen (Abbildung 17). Ein Teil davon wurde vor Ort im Verhältnis 1 zu 3 mit vollentsalztem Wasser (m/m) aufgeschlämmt, nach 30 min wurden pH und Leitfähigkeit gemessen. Das restliche Material wurde für den Versand zur Analyse bei Eurofins vorbereitet. Diese Proben wurden für den Versand mit Kühlpads in einer Styroporbox verpackt und per Overnight-Express versendet, um Veränderungen des Materials vor der Messung so gering wie möglich zu halten. Weitere Proben für Biogasversuche an der Hochschule Offenburg wurden nach der Probenahme mit einem Vakuümiergerät vakuumversiegelt und als Standard-Paket verschickt.

Die Fehlerbalken der Daten zeigen die Standardabweichung der drei Messungen, d.h. es handelt sich um Pseudo-Replikate, statistische Tests sind nicht zulässig.



Abbildung 17: Zweite Messung und Probenahme: Probenahme mit dem Kernbohrer an der tiefsten Messstelle (im Bild: B. Zimmermann, Bild: N. Hagemann / Ithaka Institut).

## 6.2 Silierprozesses und Silage-Qualität: Ergebnisse und Diskussion

Bei der ersten Messung wiesen die Ballen an allen Messpunkten eine einheitliche Temperatur von  $11 \pm 1$  °C (Umgebungstemperatur 6-8 °C) sowie einen pH von  $3.9 \pm 0.1$  auf. Keine der getesteten Varianten zeigte einen Einfluss auf diese Parameter. Somit hat selbst die 2.5%ige Dosierung der alkalischen Pflanzkohle keinen negativen Einfluss auf die Silierung. Hinsichtlich des Redoxpotentials ergaben sich deutliche Unterschiede (Abbildung 18):

Sowohl das kommerzielle Silierhilfsmittel als auch das Carbuna Produkt BAM führte zu einer stärkeren Reduktion als die Kontrolle ohne Additiv. Der Effekt des Silierhilfsmittels ist jedoch ausgeprägter als jener der BAM.

Zugabe der Pk1 führte gegenüber der Nullkontrolle zu deutlich stärker reduzierten Verhältnissen. Der Effekt ist bereits ab 0.1 % Zugabe merklich und abhängig von der Dosierung, korreliert jedoch nicht linear. Bereits mit 1-2.5% Dosierung scheint der maximal mögliche Effekt erreicht. Der Effekt der Pk1 ist bereits ab einer Zugabe von 0.1% vergleichbar mit der Dosierung eines kommerziellen Silierhilfsmittels, dass nach Empfehlung des Herstellers dosiert wurde. Die Kombination des Silierhilfsmittels mit 1% Pk1 verstärkte die Wirkung, brachte aber keinen zusätzlichen Effekt gegenüber der alleinigen Gabe von 1% Pk1.

Das Carbuna-Produkt Pk1-BAK, d.h. Pk1 die im Werk mit BAM versetzt wurde, zeigt einen ähnlichen Effekt wie die unbehandelte Pk1. Bei einer Dosierung von 0.1% für Pk1-BAK zu einer weniger starken Reduktion als in der Nullkontrolle. Dies kann jedoch als Ausreißer interpretiert werden.

In Form unbehandelter Pflanzkohle zeigte Pk2 praktisch keine Wirkung auf den Silierprozess und unterscheidet sich damit deutlich von Pk1. Ein Ausreißer kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Als BAK, d.h. nach Vorbehandlung mit Mikroorganismen wirkt Pk2 vergleichbar mit Pk1.

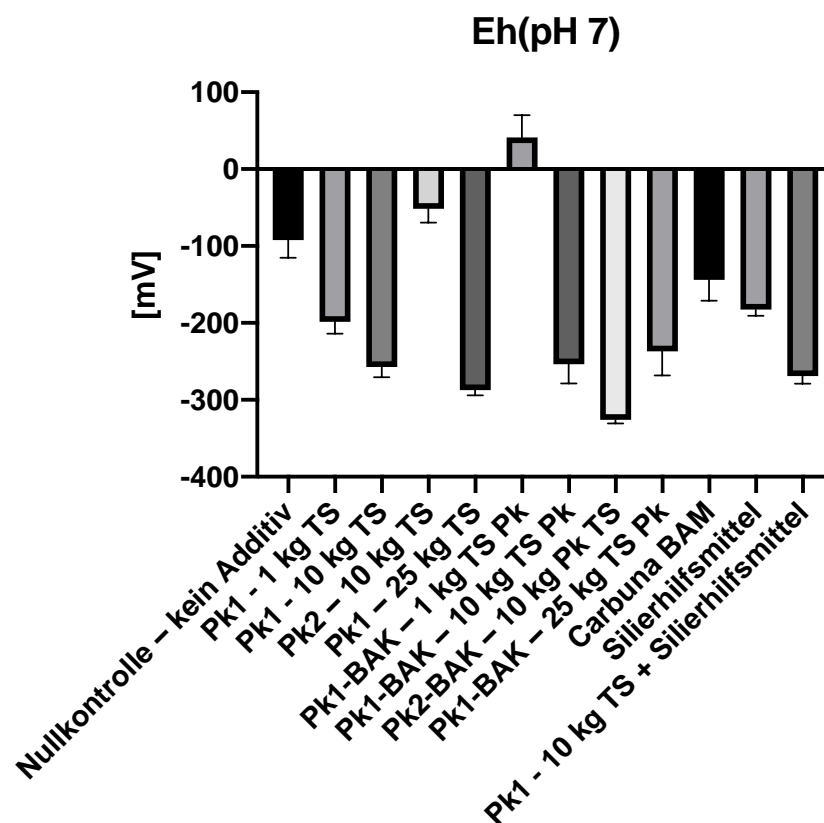


Abbildung 18: Das Redox-Potential in den verschiedenen Silo-Ballen als Mittelwert der drei Messungen.

Nach sechs Wochen, direkt vor der Probenahme, wiesen die Ballen an allen Messpunkten eine einheitliche Temperatur von  $10 \pm 0$  °C (Umgebungstemperatur 6-8 °C) sowie weiterhin einen pH von  $3.9 \pm 0.1$  auf.

Bei der Leitfähigkeit zeigte sich eine Erhöhung durch die höhere Dosierung der Pk2, jedoch nicht mehr bei Pk2-BAK. Die erhöhte Leitfähigkeit zeigt einen erhöhten Salzgehalt. Das Silierhilfsmittel zeigt eine Reduktion der Leitfähigkeit gegenüber der Nullkontrolle.

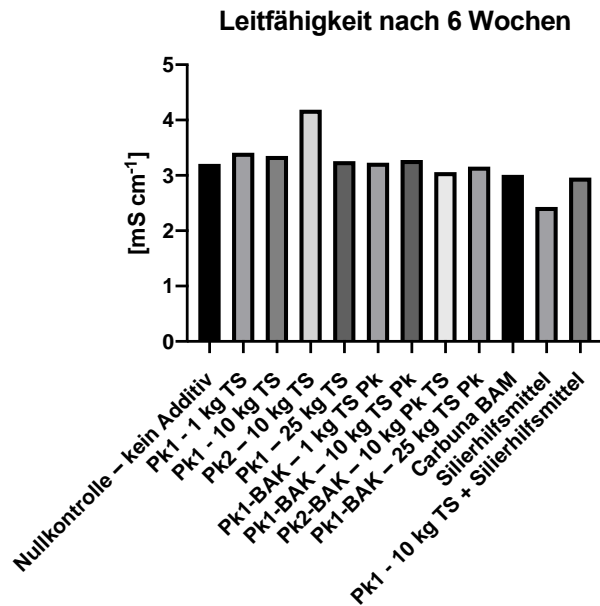


Abbildung 19: Leitfähigkeit als Proxy für den Salzgehalt der Silage.

Nach drei Wochen lagen die vorherrschenden Redoxpotentiale zwischen -321 und 40 mV, wobei nur Pk1-BAK (1%) ein positives Potential gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode bei pH 7 aufwies. Nach sechs Wochen herrscht nur noch bei Pk1-BAK 2,5% (bei dem der Ballen durch das erste Bewegen nach drei Wochen gerissen ist, wodurch mehr Sauerstoff eindringen konnte) noch ein deutlich negatives Redoxpotential vor (-288 mV), alle anderen sind in den Bereich 90-280 mV gestiegen. Während sich der pH zwischen beiden Messungen nach drei und sechs Wochen praktisch nicht unterscheidet, hat sich der Eh massiv verändert. Es wurde nicht erwartet, dass das Redoxpotential während der Silierung nochmals ansteigt. Vielmehr sollte die Fermentation ein niedriges Redoxpotential erzielen und dieses Stabilisieren/Erhalten.

Nach drei Wochen betrug die Standardabweichung, die sich aus den drei Messungen in einem Ballen errechnen lässt, im Mittel über alle Behandlungen 26 mV. Bei den Messungen nach sechs Wochen war dieser Wert 46 mV, d.h. die Streuung der Werte innerhalb eines Ballens war erheblich höher. Dabei ist in aller Regel ein Gradient entlang der vertikalen Achse des Ballens von höherem Redoxpotential oben zu niedrigem Redoxpotential unten, wo ein höherer Druck und damit bessere Kompaktierung (Sauerstoffabschluss) vorliegt, feststellbar.

Auffällig ist, dass alle Zugaben von Mikroorganismen (BAK, BAM, kommerzielles Silierhilfsmittel), mit Ausnahme der Kombination von Silierhilfsmittel und Pk1, zu geringeren Streuungen führen (Mittelwert der Standardabweichung 28 mv vs. 72 mv). Im Mittelwert sind Nullkontrolle und Silierhilfsmittel kaum zu unterscheiden, doch zeigt die Nullkontrolle eine deutliche Stratifizierung des Redoxpotentials. BAM zeigt weiterhin niedrigeres Redoxpotential als die Kontrolle.

Die Zugabe der Pk1 führt weiterhin zu einem stärker reduzierten Redoxpotential gegenüber der Nullkontrolle, doch der Effekt ist weit weniger ausgeprägt als nach drei Wochen. Auch der Effekt unterschiedlicher Dosierungen ist jetzt weniger deutlich als drei Wochen zuvor. Pk1-BAK 2,5% zeigt als einzige Behandlung weiterhin stark reduzierte Bedingungen. Dabei ist zu beachten, dass dieser Ballen bei der ersten Messkampagne beschädigt wurde. Pk2 zeigt sowohl pur als auch als BAK stärker reduzierte Verhältnisse als Pk1.

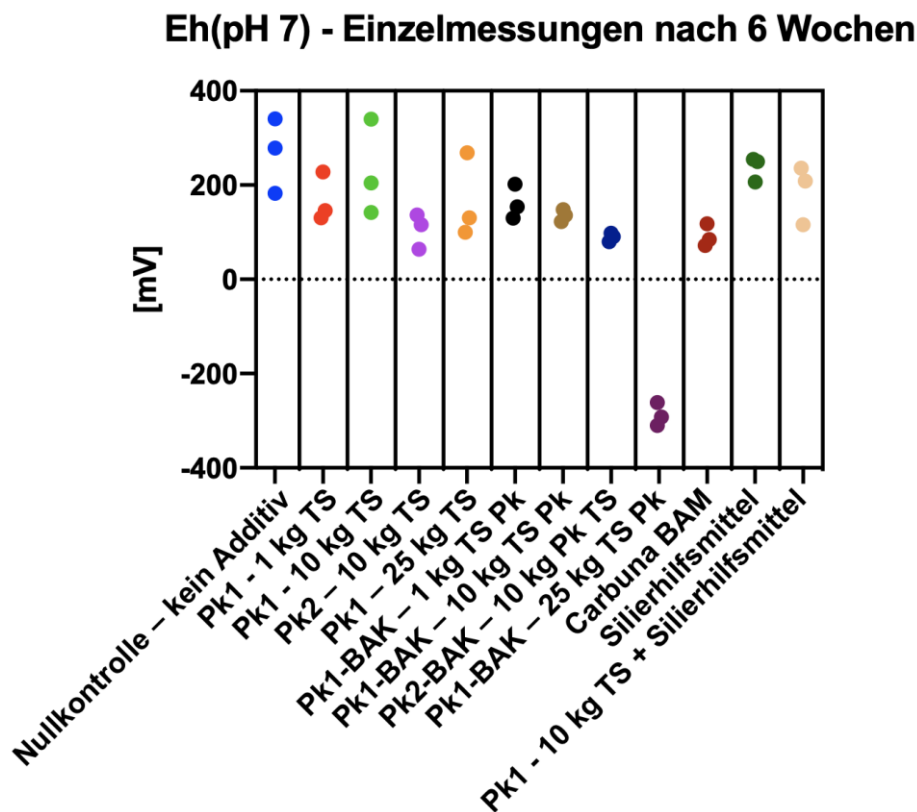


Abbildung 20: Redoxpotential nach 6 Wochen, Darstellung der Einzelmessungen. Für alle Varianten ergab der oberste Messpunkt das höchste und der tiefste Messpunkt das niedrigste Redoxpotential.

Die Probenahme zeigt, dass die Pflanzkohle z.T. nicht optimal in das Substrat eingemischt wurde (Hotspots mit weniger oder mehr Kohle im Bohrkern). Bei der visuellen Betrachtung zeigt Pk2 eine stärker färbende Wirkung auf die Silage als Pk1.











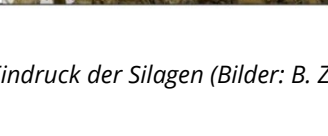
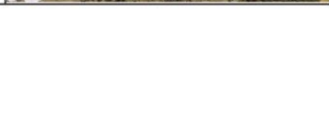
Kontrolle		Pk1-BAK –10 kg	
Pk1 – 1kg		Pk2-BAK –10 kg	
Pk1 –10 kg TS		Pk1-BAK –25 kg	
Pk2 – 10 kg TS		Carbuna BAM	
Pk1 – 25 kg TS		Kommerzielles Silierhilfsmittel	
Pk1-BAK –1 kg		Pk1 + Kommerzielles Silierhilfsmittel	

Abbildung 21: Visueller Eindruck der Silagen (Bilder: B. Zimmermann, Carbuna)

Für die Analyse der Silagen im Labor wurden zusätzlich zu Versuchsvarianten noch nachträgliche Mischungen der Nullkontrolle mit den Pflanzkohlen in entsprechenden Konzentrationen erstellt, um damit den Effekt von Sorption oder anderen Einflüssen auf Analytik von systematischen Effekten der Pflanzkohle unterscheiden zu können. Bei der Analyse der Fettsäuren/Carbonsäuren/flüchtigen organischen Säuren (FOS) zeigte sich, dass keine der Behandlungen einen Einfluss auf den Gehalt der Silage an Milchsäure hatte ( $52 \pm 2 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$  für alle Proben). Buttersäure, iso-Buttersäure, Valeriansäure, iso-Valeriansäure und Capronsäure wurden in keiner Variante nachgewiesen ( $< 0.2 \text{ g kg}^{-1}$ ). Der Gehalt an Essig- und Propionsäure unterschied sich zwischen den Varianten (Abbildung 22). Die Zugabe des Silierhilfsmittels erhöhte den Gehalt an Essig und Propionsäure um rund die Hälfte. Bei gemeinsamer Applikation von Silierhilfsmittel und PK1 fiel dieser Effekt deutlich geringer aus. Auch die Pflanzkohle-Varianten ohne Silierhilfsmittel zeigten einen  $16 \pm 5\%$  geringeren Gehalt dieser Säuren, mit nur sehr geringen Unterschieden zwischen den unterschiedlichen Pflanzkohle-Konzentrationen. Die nachträgliche Zugabe der Pflanzkohle hatte hier praktisch keinen Effekt. Dies lässt vermuten, dass die Pflanzkohle einen Einfluss auf Bildung der Säuren hatte. Die behandelten Pflanzkohlen (BAK) veränderten den Säuregehalt nicht gegenüber der Nullkontrolle. Insofern es ein Ziel der



Silageadditive ist, FOS in der Silage bereits vor dem Biogasprozess zu erzeugen, so erfüllt Pflanzkohle diese Erwartungen nicht.

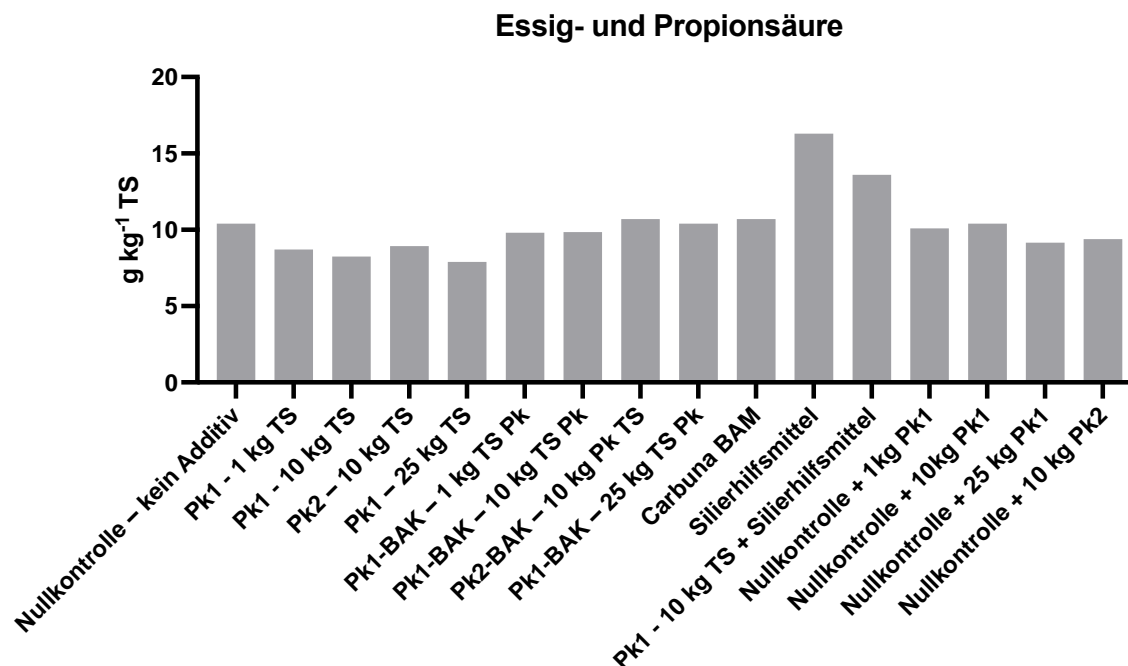


Abbildung 22: Gehalt der Silage an Essig- und Propionsäure.

Die Silage wies grundsätzlich eine geringe Belastung mit Mycotoxinen auf. Ochratoxin A Fumonisin B2 waren in allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,0001 mg kg<sup>-1</sup> (88% TS). Die Gehalte der Nullkontrolle sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Mycotoxingehalte der Nullkontrolle

	Messwert	Richtwert gemäß Empf 2006/576/EG
Deoxynivalenol	1,1 mg kg <sup>-1</sup> 88% TS	8 mg kg <sup>-1</sup> 88% TS
Zearalenon	0.15 mg kg <sup>-1</sup> 88% TS	2 mg kg <sup>-1</sup> 88% TS
Fumonisin B1	0.020 mg kg <sup>-1</sup> 88% TS	-

Die nachträgliche Einmischung der Pflanzkohle PK1 reduzierte den messbaren Gehalt an Deoxynivalenol (9-35%), Zearalenon (7-13%) und Fumonisin B1 (Erhöhung um +20% 10 kg; bis -40% bei 25 kg). PK2 führte bereits bei 1%iger Dosierung zu deutlich stärkeren Reduktionen (66%, 81%, 100%). PK2 erweist sich damit als potentes Sorbens für Mycotoxine im Tierfutter, denn bei der nachträglichen Einmischung ist davon auszugehen, dass die Reduktion der messbaren

Konzentration auf die Sorption durch die Pflanzkohle zurückzuführen ist, und nicht auf etwaige Wirkungen der Pflanzkohle auf die Bildung der Mycotoxine durch Pilze.

Betrachtet man das eigentliche Experiment, so wurde Deoxynivalenol in allen Pflanzkohlevarianten (Varianten 2-9, siehe Tabelle 3) um 9-30% reduziert, wohingegen der Einsatz des Silierhilfsmittels zu einem leichten Anstieg führte. Zearalenon wurde von allen Behandlungen um 33-69% reduziert. Fumonisin B1 wurde von den Pflanzkohlevarianten mit einer Dosierung von 10 und 25 kg um 40-50% reduziert, während das Silierhilfsmittel keine Auswirkungen auf die Fumonisin B1 Konzentration hatte. Die Kombination von Silierhilfsmittel und PK1 führte jedoch zu einer Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Unterschiede zur nachträglichen Einmischung deuten darauf hin, dass in gewissem Umfang Pflanzkohle auch Einfluss auf die Bildung der Mycotoxine nehmen konnte. Bemerkenswert ist jedoch, dass hinsichtlich der Reduktion der Mycotoxine sich die nachträgliche Gabe von PK2, im Äquivalent zu 10 kg je Ballen, als effektivste Methode herausgestellt hat.

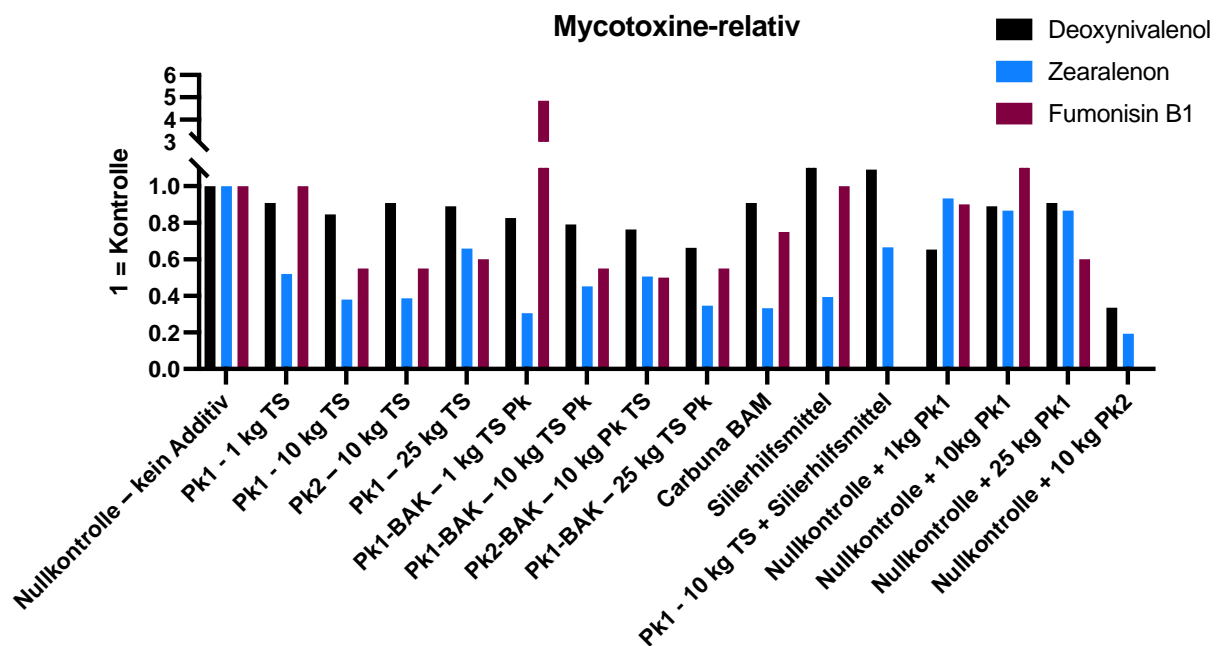


Abbildung 23: Gehalt an Mycotoxinen relativ zur Nullkontrolle.

In der Literatur sind Tierversuche beschrieben, die die Zugabe von Aktivkohle zu mit Mycotoxinen belastetem Futter untersucht haben:

Deoxynivalenol (DON) wurde dem Futter von Ratten zugesetzt und wirkte sich negativ auf mehrere biochemische Parameter der Versuchstiere aus. Aktivkohle (mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivierte Dattelsteine, 0,5 % w/w im Futter) normalisierte die Werte dieser Parameter und war bei gleicher Anwendungsrate

wirksamer als ägyptischer Montmorillonit[38]. Ferner zeigten Devreese et al. (2014)[39], dass 0,2% Aktivkohle (Norit Carbomix®) die DON-Aufnahme durch Schweine verhindert (kein nachweisbares DON im Blut). Devreese et al., 2012[40] zeigten dies auch Masthähnchen. Grundsätzlich gilt Aktivkohle als einziges Sorbens, das DON effektiv binden kann[41]. Auf dieser Datenbasis scheinen die hier eingesetzten Pflanzkohlen hinsichtlich des Schutzes vor DON (= Sorption oder Verhinderung der Bildung von DON) weniger effektiv als die Zugabe von Aktivkohle zum fertigen Futter.

Die Aufnahme von Zearalenon (ZEA) aus kontaminierten Futtermitteln wurde durch eine handelsübliche Aktivkohle in einem dynamischen, multikompartimentalen Labormodell des Magens und Dünndarms von Schweinen wirksam unterdrückt[42]. Die Elimination von ZEA war stärker ausgeprägt als jene von DON, da ZEA die höchste Hydrophobizität aufweist und daher die höchste Affinität zu den Oberflächen der Aktiv- oder Pflanzkohle[43]. Auch diese spiegelt sich in unseren Daten wider, da in den meisten Varianten die Konzentration von ZEA relativ am stärksten reduziert werden konnte.

Bezüglich Fumonisin B1 (FB) fanden sich keinen mildernden Effekt bei Ratten, wenn 2 % Aktivkohle zu kontaminiertem Futter zugesetzt wurden, obwohl frühere In-vitro-Studien die Fähigkeit von Aktivkohle FB zu sorbieren gezeigt haben.[44], [45] Die Sorption bei nachträglicher Zugabe der Pflanzkohle zur Silage war nur für PK2 und die höchste Dosierung der PK1 in messbarem Umfang gegeben, jedoch wurde die Reduktion im Silageversuch selbst bereits bei geringeren Dosierungen gezeigt, was auf eine Reduktion der Bildung von Fumonisin B1 hindeutet.

### 6.3 Biogasbildung von vorbehandelter Maissilage

**Fragestellung:** Die Silierung von Maissilage ist eine übliche Form der Konservierung von Biogassubstrate. Bei diesem biologischen Vorbehandlungsprozess wird durch eine Milchsäuregärung der pH-Wert im Mais gesenkt und führt somit zu einer längeren Haltbarkeit und Einsatzzeit des Maishäcksel. Zudem erfolgt durch den mikrobiellen Silageprozess ein teilweiser Aufschluss der Cellulose im Mais und kann zu einer verbesserten Biogasbildungskinetik beitragen. Da die Milchsäuregärung selbst auch Energie benötigt, geht eine Silierung zumeist mit einer gewissen Verringerung der Biogasausbeute einher.

Ziel in diesem Versuchsabschnitt war es daher den Einfluss von unterschiedlichen Pflanzkohlen auf den Silierprozess zu untersuchen. Daher wurden ausgewählte Proben der in Kapitel 6.1 und

6.2 beschriebenen Versuche im Labor bezüglich der Biogasbildung untersucht. Auf Basis dieser Randbedingungen wurden in diesem Versuchsabschnitt folgende Fragen beantwortet:

*Welchen Einfluss hat die Sorte der eingesetzten Pflanzenkohle auf die Silierung von Mais-Häcksel und die anschließende Verwertung in einer Biogasanlage?*

*Macht es Sinn höhere Konzentrationen an Pflanzenkohle einzusetzen?*

### 6.3.1 Angewendete Methoden

Für die nachfolgenden Versuche wurde sieben Triplikate mit den in Abbildung 21 aufgeführten Substraten nach Richtlinie VDI 4630 durchgeführt. Der Ertrag bezieht sich auf die in Tabelle 5 beschriebenen Substrate. Pflanzenkohle, wird nicht zu Rohbiogas umgewandelt, daher liegt bei zunehmendem Pflanzenkohle-Anteil weniger methanisierbares Substrat vor. Dieser Effekt wurde nicht herausgerechnet, da er in einer realen Anlage ebenso auftreten würde (auch wenn die PK-Mengen in realen Anlagen kleiner ist).

*Tabelle 5: Eingesetzte Substrate inkl. Kohlesorte/Kohlekonzentration für Biogasbatch-Versuche nach VDI 4630 in Dreifachbestimmung*

<b>Substratbezeichnung</b>	<b>Behandlung</b>
<b>1</b>	Nullkontrolle – kein Additiv in den Maishäckseln
<b>2</b>	Pk1 – entsprechend 1 kg TS PK pro 1000 kg TS Silage (0,1 % w/w)
<b>3</b>	Pk1 – entsprechend 10 kg TS PK pro 1000 kg TS Silage (1,0 % w/w)
<b>4</b>	Pk2 – entsprechend 10 kg TS PK pro 1000 kg TS Silage (1,0 % w/w)
<b>5</b>	Pk1 – entsprechend 25 kg TS PK pro 1000 kg TS Silage (2,5 % w/w)
<b>8</b>	Pk2-BAK – entsprechend 10 kg TS PK pro 1000 kg TS Silage (1,0 % w/w)
<b>11</b>	Kommerzielles Silierhilfsmittel nach Herstellerangabe

### 6.3.2 Ergebnisse

Auf den Fotos in Abbildung 21 ist eine erwartungsgemäß stärker werdende Schwarzfärbung bei steigendem Kohlegehalt für PK 1 zu erkennen. PK 2 zeigt im Vergleich zu PK1 bei gleicher Konzentration einen optisch intensiveren Schwärzegrad. Farbliche Unterschiede zwischen PK1 und PK1-BAK in der gleichen Konzentration (2,5 % (w/w)) sind optisch nicht zu erkennen.

In Abbildung 24 sind die Biogaserträge der in Tabelle 5 aufgeführten Substrate dargestellt. Die Dreifachbestimmungen der Einzelsubstrate weisen Standardabweichungen kleiner als 4,1% vom Mittelwert auf. Diese geringen Abweichungen weisen auf eine vergleichsweise hohe Genauigkeit der ermittelten Biogasausbeuten dieser Versuchsserie hin.

### Einfluss steigender Kohlekonzentrationen

Im Fall der PK1 wurden drei unterschiedliche Konzentrationen in Untersuchungen einbezogen (0,1%, 1% und 2,5%). Im Vergleich mit der Nullkontrolle kann gesagt werden, dass eine steigende PK1 Konzentration zu Beginn der Silierung zu einer Senkung des Biogaspotentials führt (vgl. Abbildung 24). Während die Zugabe von 0,1% bzw. 1% gleichermaßen zu einer Verminderung des Biogaspotentials um ca. 5,3% gegenüber der Nullprobe führt ist eine weitere Steigerung der PK1 Konzentration auf 2,5 % Anteil PK1 mit einer deutlichen Senkung des Biogaspotentials um 8,4 % verbunden.

Die Biogas- als auch Methanbildungskinetik wird durch die Zugabe von PK1 bei keinen der angewendeten Konzentrationen beeinflusst (vgl. Abbildung 46 und Abbildung 47 in Anhang 3).

Die Reduktion des Biogasertrags durch Zugabe von PK1 könnte zwei Ursachen haben:

- Steigende PK Konzentration im Silageballen führt zu einer gesteigerten Adsorption von wichtigen Nährstoffen (z.B. Mikro-/Makronährstoffe) die letztlich den Biogasbakterien fehlen, um den gleichen Biogasertrag wie die Nullkontrolle zu erzielen.
- Die Pflanzkohle bewirkt eine verbesserte Silierung. Durch die gesteigerte Milchsäuregärung wird zusätzliches Substrat metabolisiert und fehlt daher in der finalen Biogasproduktion.

Um abschließend die Ursache festzustellen, müsste der Grad der Milchsäuregärung in den einzelnen Ballen analysiert werden (pH, Säurespektrum, Milchsäurekonzentration). Die Adsorptionsfähigkeit der Kohlen könnte durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen und anschließende saurer Desorption, verbunden mit entsprechender Analytik der Mikro-/Makroelemente, untersucht werden. Dies war jedoch nicht Ziel in diesem Forschungsprojekt.

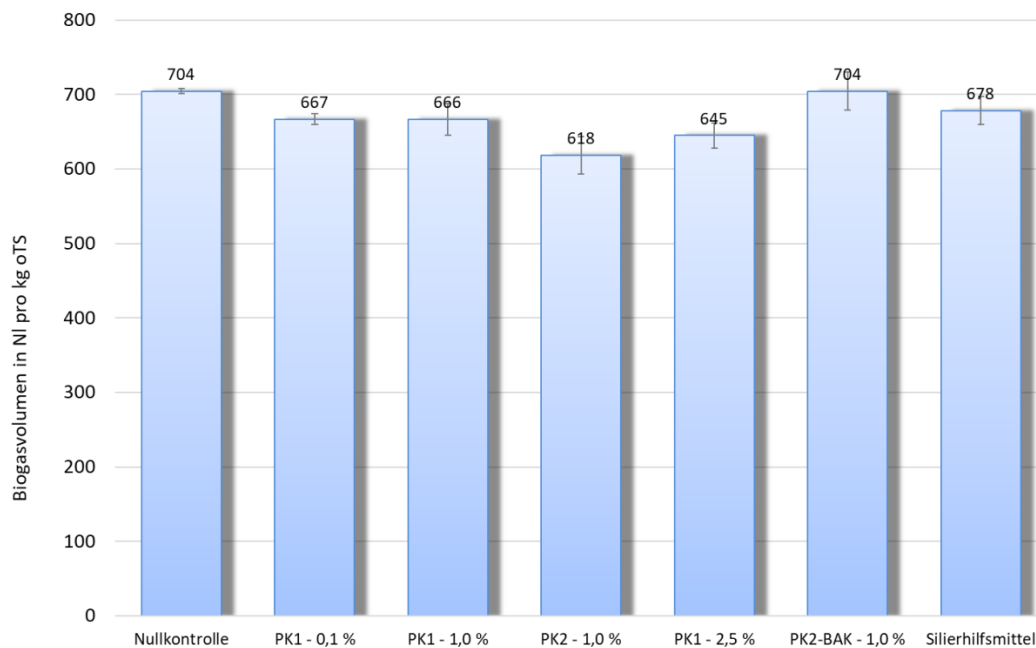


Abbildung 24: Finaler Biogasertrag in Normlitter pro kg organischer Trockensubstanz der in Tabelle 3 bezeichneten Substrate

#### Einfluss unterschiedlicher Pflanzkohlen gleicher Konzentration auf den Silierprozess

Für diese Untersuchungen wurden PK1, PK2 und PK2-BAK in jeweils 1% KohleKonzentration in die Untersuchungen einbezogen. Als Vergleich diente die Nullkontrolle ohne jeglichen Zusatz sowie ein kommerziell erhältliches Silierhilfsmittel empfohlener Einsatzkonzentration.

Wie bereits oben erwähnt, führt PK1 zu einer 5,4 %igen Reduktion des Biogasertrags. PK2 in gleicher Konzentration vermindert den Biogasertrag wesentlich stärker um 12,2 %. Dass PK2 zu anderen Ergebnissen führen könnte, legten bereits die Analysen dieser Pflanzkohle und die Fotos in Abbildung 21 nahe (deutliches tieferes H/C Verhältnis von PK2 gegenüber PK1), auch wenn im direkten Einsatz im Versuch nach VDI4630 kein Effekt festgestellt wurde. Die mit Bakterien vorbehandelte PK2-BAK weicht von den reinen Pflanzkohlen ohne biologische Vorbehandlung deutlich ab. Hier wird ein Biogasertrag in gleicher Höhe wie bei der Nullkontrolle von 704 Normlitern pro Kilogramm organischer Trockensubstanz erzielt. Dieses Ergebnis könnte damit begründet werden, dass die Kohle PK2-BAK bereits in ihren adsorptiven Bindungsstellen abgesättigt ist und keine weiteren Nährstoffe adsorbieren kann. Als Folge stehen alle Nährstoffe, ähnlich der Nullprobe, einer Methanisierung zur Verfügung und ein Biogasertrag in gleicher Größe wie bei der Nullkontrolle wird erzielt.

Das eingesetzte Silierhilfsmittel führt ebenfalls zu einer geringen Verminderung des Biogasertrags um 3,7%, begründbar durch die gesteigerte biologische Aktivität der Milchsäuregärung. Diese Hypothese müsste aber durch oben beschriebene Methoden nachgewiesen werden.

Eine veränderte Methanertrag oder ein Einfluss auf die Biogas-/Methanbildungskinetik ist weder durch den Einsatz unterschiedlicher Pflanzenkohlen noch durch das Silierhilfsmittel festzustellen, wie in den Abbildung 48 und Abbildung 49 in Anhang 3 zu entnehmen ist.

## 7 Auswertung der Praxisversuche

Nachdem sich bereits vor Beginn der Studie eine Großanlage aus dem Versuch zurückgezogen hatte, gestaltete sich die Suche nach weiteren Anlagen, die mindestens zwei getrennte Fermentations-Stränge und ausreichende Messtechnik aufwiesen, trotz Unterstützung durch große Biogas-Netzwerke, wie C.A.R.M.E.N. e.V., als äußerst schwierig. Das Mannheimer Unternehmen MVV war am Ende als einziger Anlagenbetreiber dazu bereit, ohne zusätzliche Bezahlung am Projekt teilzunehmen und selbst Pflanzkohle zu stark vergünstigten Konditionen zu nutzen. Diese Anlage wurde durch direkte Akquise der Carbuna in das Projekt geholt.

### 7.1 Beschreibung der Anlage

Die teilnehmende Anlage von MVV befindet sich in Sachsen-Anhalt, verfügt über einen durchschnittlichen Gasertrag von 5,8 Mio. Nm<sup>3</sup> Biomethan pro Jahr und erzeugt damit einen Brennwert von ca. 63 Mio. kWh jährlich, bzw. eine Brennstoffleistung von 7200 kW. Die Anlage wird mit Maissilage, GPS, Zuckerrüben und Zuckerrübenpressschnitzel betrieben, in den von uns betrachteten Zeiträumen wurde aber kein GPS verwendet. Hauptrohstoff der Anlage ist mit großem Abstand Maisilage, Zuckerrübenpressschnitzel und Zuckerrüben kommen nur saisonal zum Einsatz.

Die Anlage verfügt über zwei Fermenter und einen gemeinsamen Nachgärer. Die ursprüngliche Zusicherung des Betreibers, die Anlage mit umfangreicher Messtechnik auszurüsten, scheiterte aus technischen Gründen. Eine ungünstige Konstruktion der Rohre hätte zu Turbulenzen an den Sensoren und damit unzuverlässiger Messung geführt. Aus diesem Grund stand für den Versuch keine Messtechnik zur Verfügung, die über die Standard-Messtechnik der Anlage und Laboruntersuchungen hinausging. Insbesondere kann die Gasausbeute nur gesamt, nicht aber je Fermenter ermittelt werden.

Entgegen der Projektvorgaben verfügt die Anlage über eine Einrichtung, mit der Material zwischen den Fermentern ausgetauscht werden kann. Dadurch ist eine strikte Trennung der Fermenter nicht gegeben und es kann somit keine saubere Referenz ermittelt werden.

Referenzdaten der Anlage aus den Vorjahren konnten dem Projektkonsortium nicht zur Verfügung gestellt werden. Ein Schema der Anlage ist in Anhang 4 zu finden. Es ist zu ergänzen, dass der Anlagenbetreiber selbst großes Interesse an der Pflanzkohle-Technologie hat und überlegt eine Pyrolyseanlage zu bauen.



## 7.2 Ablauf des Versuchs

Der Praxisversuch startete am 1. November 2020 mit einer Initial-Zumischung von 6 Tonnen Pflanzkohle in Fermenter 2 der Anlage. Im Folgenden wurden diesem Fermenter täglich in der Regel 122 kg Pflanzkohle hinzugefügt, zu Beginn teilweise marginal weniger. Insgesamt wurden Fermenter 2 zwischen November 2020 und April 2021 etwa 27,5 Tonnen Pflanzkohle beigemischt, das entspricht zwei kompletten LKW-Lieferungen. Für den Versuch wurde zunächst Pflanzkohle vom Typ PK 2 (fein) verwendet. Bei der zweiten Lieferung wurde aus logistischen Gründen auf Pflanzkohle vom Typ PK 1 (grob) umgestellt. Die zweite Lieferung wurde am 21.1.2021 ausgeliefert.

Als eine weitere Lieferung anstand, wurde der Versuch von Seiten des lokalen Anlagenbetreibers einseitig für beendet erklärt, da man keine Vorteile gesehen hätte. In der Anlage wurde eine Menge Pflanzkohle verwendet, die für einen einzelnen Fermenter kalkuliert wurde. Hier wurde nicht berücksichtigt, dass durch die Verbindung zwischen den Fermentern eine Verdünnung erfolgt, wodurch möglicherweise nicht immer die optimale Pflanzkohle-Menge zur Verfügung stand. Während des Versuchs, wie auch im sonstigen Betrieb, wurden vom Anlagenbetreiber in (geplant) wöchentlichem Abstand Laborproben des Substrats aus den beiden Fermentern und dem Nachgärer durchgeführt. Die Proben wurden jedoch nicht immer konsistent durchgeführt, ebenso konnten dem Projektkonsortium keine Proben oder Werte bereitgestellt werden, die vor dem Versuch genommen wurden und so als Referenz dienen könnten.

## 7.3 Ergebnisse

Für einen Vergleich liegen nur sehr wenige aussagekräftige Daten vor. Die Daten haben teilweise einen hohen Detaillierungsgrad, jedoch vor allem bei Parametern, die für den Versuch nicht relevant sind. Da die Fermenter und der Nachgärer nicht einzeln gemessen werden und nur am Ende der Anlage eine gemeinsame Gasmessung vorliegt, ist eine aufgeschlüsselte Betrachtung nicht möglich. Ebenso fehlen für einen aussagekräftigen Vorjahresvergleich die Kennzahlen aus den Vorjahren, insbesondere aus dem Jahr 2019. Auch für den letzten Monat des Versuchs wurden keine vollständigen Daten aus der Anlage an das Projektkonsortium übermittelt. Somit stehen lediglich drei Vergleichsmonate zur Verfügung, wobei im Februar 2020 eine Anomalie vorliegt. Die Aussagekraft der Datenanalyse ist damit also sehr begrenzt. In Abbildung 25 werden die mit dem Brennwert gewichtete Gasausgabe der Gesamtanlage mit den Rohstoffinputs verglichen. Es zeichnet sich ab, dass die Anlage beim Gasertrag auf ein Plateau zusteuert, trotz gesteigertem

Rohstoffeintrag ab Oktober, einen Monat vor Beginn der Pflanzkohledosierung, kommt es zu keiner nennenswerten Steigerung des Ertrags. Dieser Erkenntnis stehen die Labormessungen des Substrats entgegen, die eine geringere Menge FOS und keine anderen Säuren außer Essigsäure in den Fermentern zeigen, was dafür spricht, dass die Anlage eher mit zu wenig Substraten betrieben wird, also unterfüttert ist. Wenn die Anlage unterfüttert wäre, würde eine Steigerung der Substratzufuhr jedoch vermutlich auch zu mehr Ertrag führen.

Wenn in die Grafik ein angenommener maximaler Ertrag der Anlage von 6.000 MWh pro Monat eingezeichnet wird, wird sichtbar, dass durch die Zugabe der Pflanzkohle im November eine bessere Annäherung an das angenommene Maximum erzielt werden kann, als ohne Pflanzkohle. Aufgrund der fehlenden Daten aus dem Vorjahreszeitraum, kann aber nicht überprüft werden, ob es sich hier um einen saisonalen Effekt handelt, z.B. optimale Beschaffenheit der Gesamtmischung oder eines Bestandteils der Mischung, wie z.B. Maissilage, zu diesem Zeitpunkt.

In den historischen Daten fällt außerdem eine große Diskrepanz zwischen Rohstoffinput und Energieoutput auf. Die Anlage erzeugt über drei Monate mehr Energie als sie Rohstoffe aufnimmt und in Summe über das gesamte Jahr 2020 ergibt sich eine Effizienz der Anlage von 102 %, ein völlig unplausibler Wert. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich hier um einen Fehler in der Datenauswertung handelt, der Fehler liegt bereits in den Rohdaten vor. Für die Berechnung des Produkts aus Brennwert und Gasertrag wurden für jeden Bestandteil der Rohstoffmischung je ein konstanter Wert vom Anlagenbetreiber übernommen, der auch vom Anlagenbetreiber über das ganze Jahr hinweg verwendet wird. Vermutlich ist dieser Wert zu niedrig angesetzt, wodurch der Energiegehalt der Rohstoffe unterschätzt wird. In den Monaten Mai bis Juli wurden Fermenter 1 und 2 abwechselnd mehrere Wochen am Stück nicht gefüttert, vermutlich um sie für eine Wartung leerlaufen zu lassen. Es ist daher unklar, warum die Gasabgabe dennoch über die gesamte Zeit konstant bleibt, die einzige logische Erklärung ist, dass die Anlage über einen substantiellen Pufferspeicher verfügt, jedoch ist ein solcher Speicher in den Anlagenunterlagen nicht erwähnt, hingegen gibt es mehrere Gasfackeln, was dagegen spricht, dass viel Speicherkapazität zur Verfügung steht. Die in Abbildung 25 gezeigte Anomalie reduziert das Vertrauen in die Zuverlässigkeit der vorliegenden Gasertrags-Daten.

## Pflanzkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

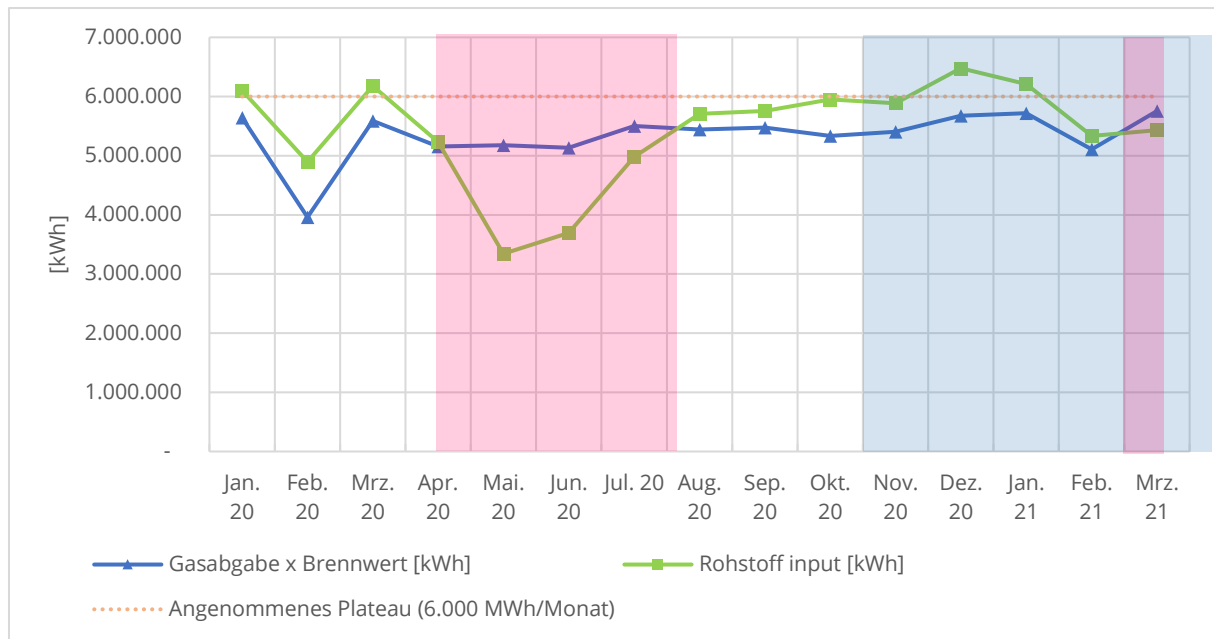


Abbildung 25: Energieertrag (Gasabgabe x Brennwert) und Rohstoff-Input. Blau markiert ist der Versuchszeitraum, für den April liegen keine vollständigen Daten vor. Rosa markiert sind die Anomalien, bei denen der Ertrag den Input übersteigt. Es ist unklar, wie dies entstehen kann, vor allem in einem Ausmaß wie im Frühsommer 2020. Möglicherweise sind die Input-Daten unvollständig.

In Abbildung 26 werden die Daten der Jahre 2020 und 2021 aus Abbildung 25 aufeinandergelegt. Wie bereits beschrieben, können hier aber nur drei Monate miteinander verglichen werden und es fällt auf, dass es im Februar 2020 zu einem deutlichen Ertragseinbruch kommt, wobei allerdings auch deutlich weniger Substrat hinzugegeben wurde. Selbst unter Berücksichtigung der geringeren Anzahl an Kalendertagen im Februar kommt dieser Monat in 2020 nur auf 75% des Ertrags des Vormonats. Zum Vergleich: Der Februar 2021 erreicht, um Kalendertage bereinigt, 98,8% des Ertrags des Vormonats. Es ist anzunehmen, dass es hier zu einer größeren Störung in der Anlage kam. Somit können die beiden Februar-Werte nicht miteinander verglichen werden. Im Januar und März sieht man hingegen eine Steigerung von 1,3% und 2,9% im Jahr mit Pflanzkohle.

## Pflanzkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

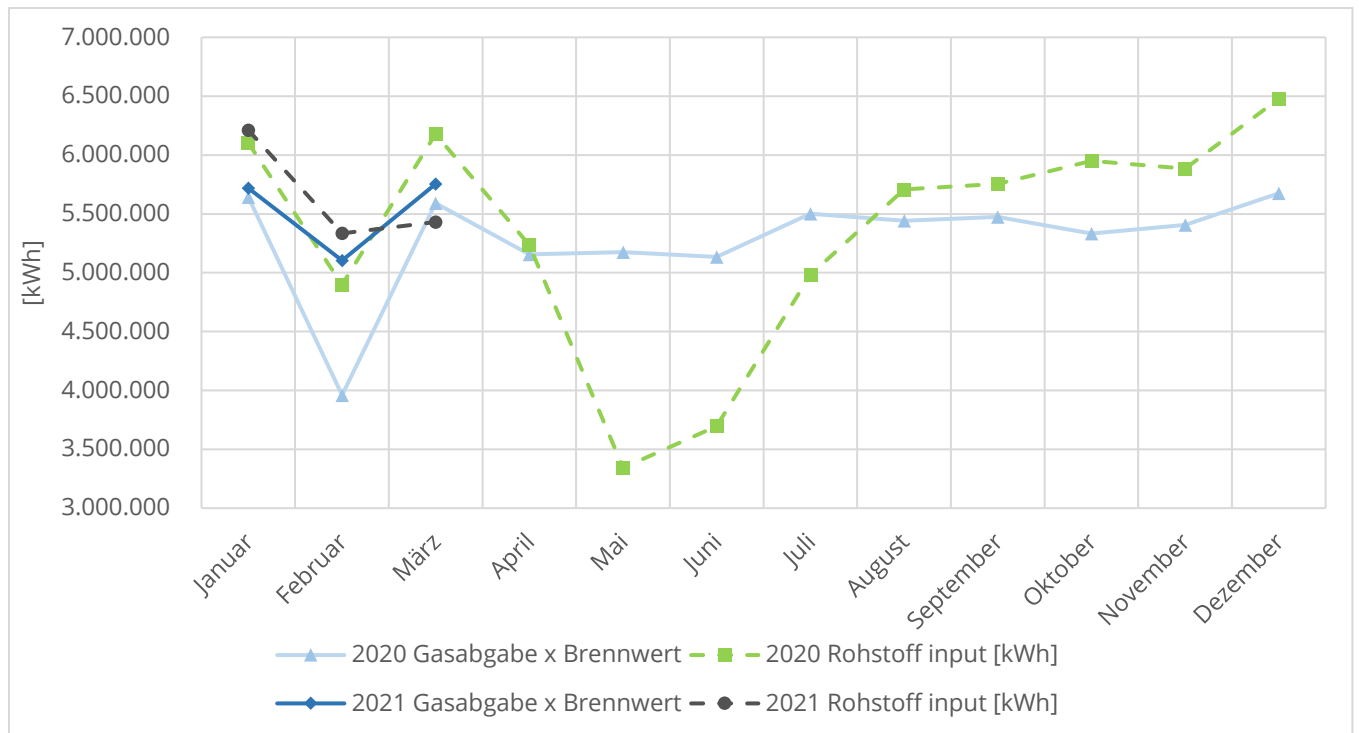


Abbildung 26: Daten aus Abbildung 25, 2020 und 2021 zum Vergleich aufeinandergelegt.

In Abbildung 27 werden die verwendeten Rohstoffmengen während des Versuchszeitraums angezeigt. Man sieht hier, dass bis in den Februar hinein Zuckerrübenpressschnitzel in vergleichsweise geringen Mengen hinzugegeben werden. Ebenso kommt es zum Jahreswechsel zu einem Umstellen der Maissilage vom einen zum anderen Silo in beiden Fermentern. Diese detaillierteren Daten liegen nicht für die Anomalie im Februar, Mai, Juni oder Juli 2020 vor.

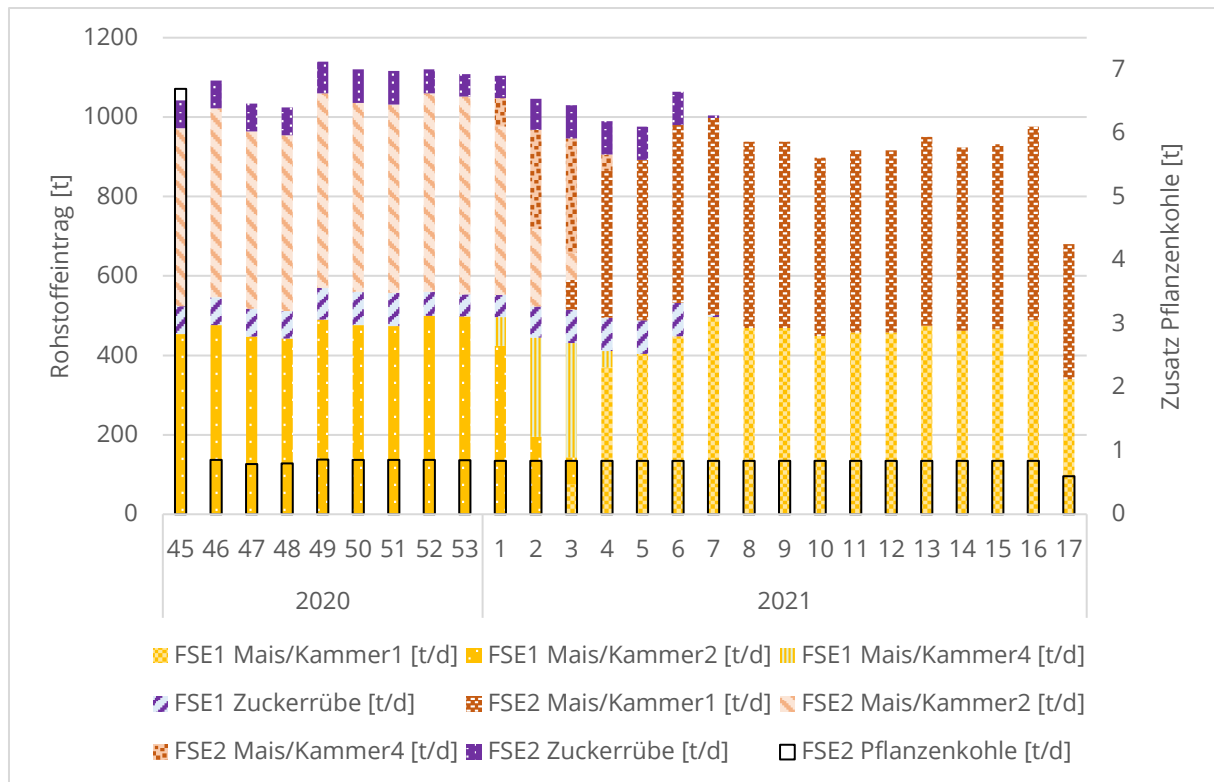


Abbildung 27: Eintrag von Rohstoffen und Pflanzkohle in die Anlage nach Kalendertagen. Schwarze Balken ohne Füllung: Eintragung Pflanzkohle in Tonnen: Gelb und Rot: Maissilage; Lila: Zuckerrüben. In KW 17 fehlen Daten für die letzten beiden Tage, weshalb dieser Wert niedriger ist. Linke Skala: Eintrag von Rohstoffen. Rechte Skala: Eintrag von Pflanzkohle.

In Abbildung 28 ist der Methangehalt im Jahresverlauf gezeigt. Zum Zeitpunkt der Einbringung der ersten Menge Pflanzkohle im November 2020 gibt es einen kleinen Ausschlag des Methananteils im Rohbiogas nach oben. Da eine Anlage dieser Größe jedoch wahrscheinlich zu träge ist, um akute Auswirkungen auf die Zugabe eines Stoffes in dieser Menge zu zeigen, ist dieser Ausschlag dadurch wahrscheinlich nicht zu erklären. Zudem ist der Ausschlag im Jahresdurchschnitt zwar deutlich erkennbar, aber durchaus bei Biogasanlagen in einem üblichen Rahmen und es fehlt auch hier zur Validierung ein Vorjahreswert.

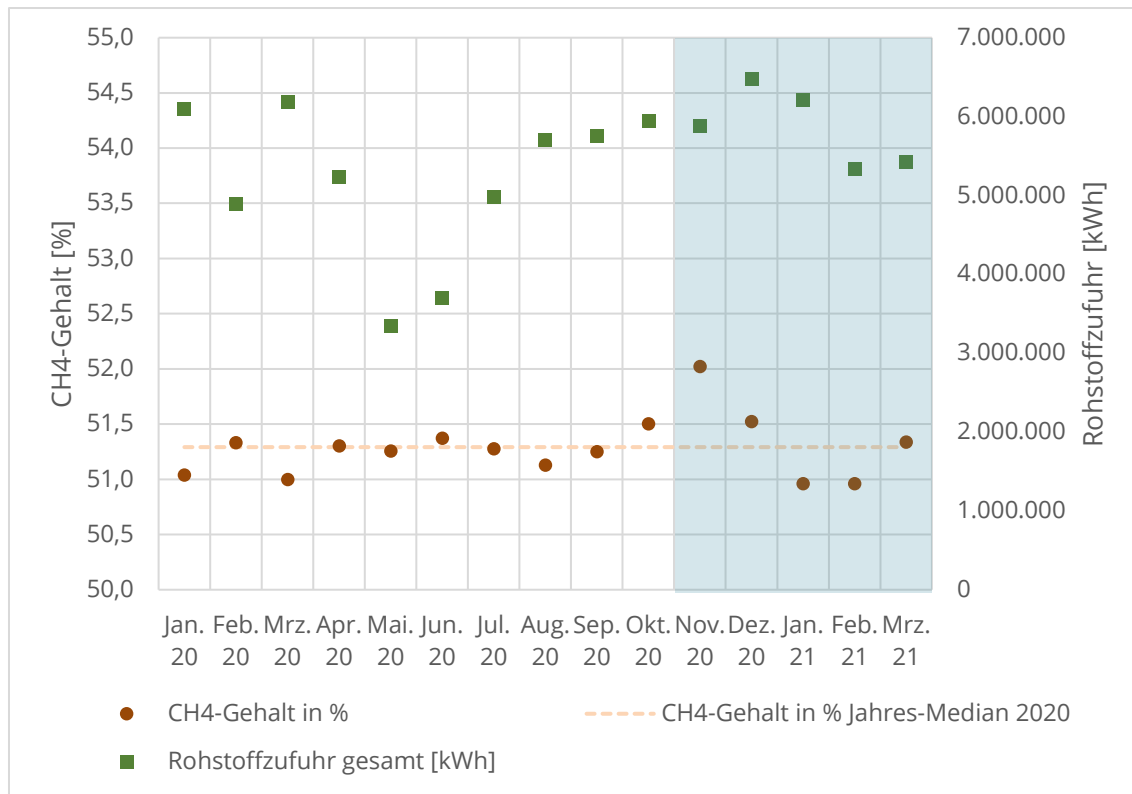


Abbildung 28: Methangehalt im Rohbiogas in %, Blau hinterlegt: Versuchszeitraum

In den folgenden Grafiken werden die Entwicklungen der analytischen Parameter dargestellt, die in der Regel wöchentlich erfasst wurden. Im Falle von Datenlücken während des Versuchszeitraums werden keine Werte angezeigt. Datenlücken nach der Versuchs-Periode ab Kalenderwoche 18 werden hingegen ohne Lücken dargestellt, um die Ablesbarkeit zu verbessern. Werte die unter der Nachweisgrenze sind, werden in den Daten prinzipiell mit einer sehr niedrigen Zahl (0,1) dargestellt und in der Grafik durch die X-Achse abgeschnitten (relevant für Abbildung 34).

In Abbildung 29 wird gezeigt, wie sich der Trockensubstanz (TS)-Gehalt der Proben im Laufe der Zeit verändert. Da die Fermenter und der Nachgärer Substrat austauschen, wird davon ausgegangen, dass sich die Pflanzenkohle nach und nach in der gesamten Anlage verteilt. Auch hier fehlen Referenzwerte aus dem Vorjahr und auch vom Vorversuchszeitraum liegen keine Daten vor, um Aussagen robuster zu machen. Es fällt auf, dass direkt nach der Zugabe von Pflanzenkohle in KW 45 ein deutlich höherer TS-Gehalt in Fermenter 2 auftritt, als im Vergleich zu Fermenter 1, dem keine Pflanzenkohle hinzugefügt wurde. Es ist unklar, ob hier Pflanzenkohle selbst zum TS-Gehalt beiträgt, da keine nähere Bestimmung der Feststoffe durchgeführt wurde. Dies könnte insbesondere dann aufgetreten sein, falls sich die Pflanzenkohle auf der Oberfläche des Fermenterinhalts abgesetzt hätte und dadurch beim Probenziehen überproportional erfasst worden wäre. Zwischen Initialimpfung und erster Beprobung liegen weniger als 48 Stunden, es ist daher wahrscheinlich, dass die Pflanzenkohle noch nicht ideal im Fermenter verteilt wurde und

damit überproportional mitgemessen wurde. Im weiteren Verlauf wechseln sich die TS-Gehalte in beiden Fermentern immer wieder ab. Bildet man jedoch aus allen Daten einen Mittelwert pro Kalenderwoche wie in Abbildung 30 zeigt sich, dass es über den Verlauf des Versuchs zu einem stetigen Anstieg der TS im beprobten Substrat kommt. Eine Anreicherung von TS im Fermenter ist in der Regel nicht erwünscht, da dies zu einer erhöhten Viskosität und damit zu erhöhtem Energiebedarf der Rühranlage führt. In Abbildung 31 zeigt sich jedoch, dass die Stromaufnahme der Rührwerke durch den Anstieg der TS nicht erhöht wurde.

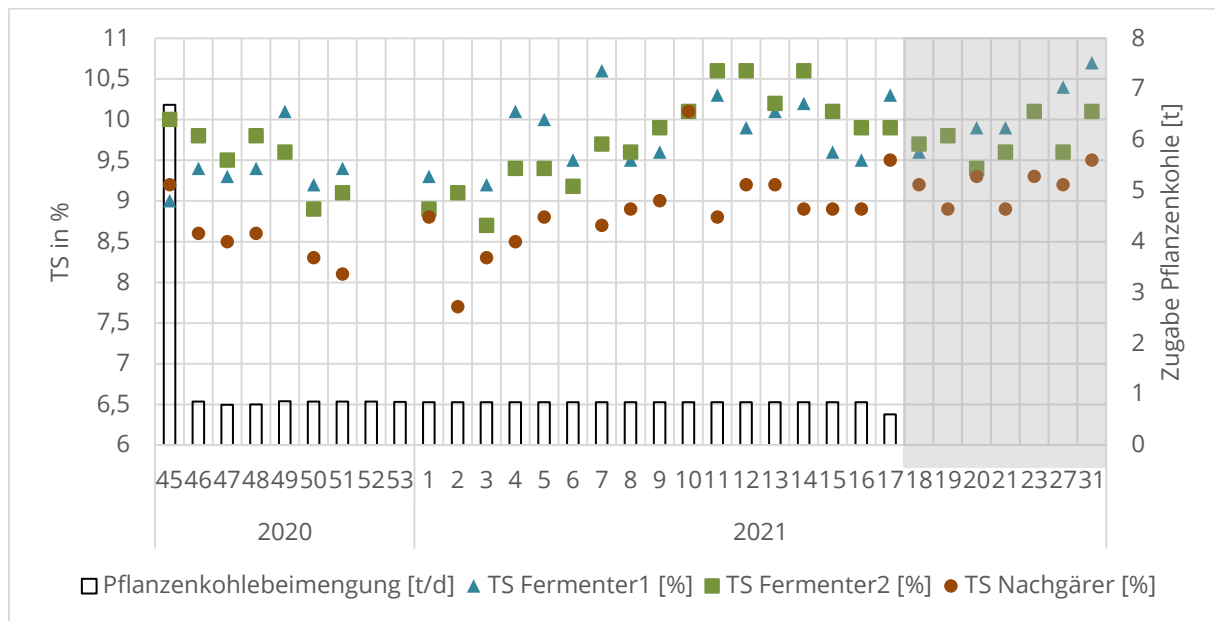


Abbildung 29: Entwicklung des TS-Gehalts nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzkohlezufuhr

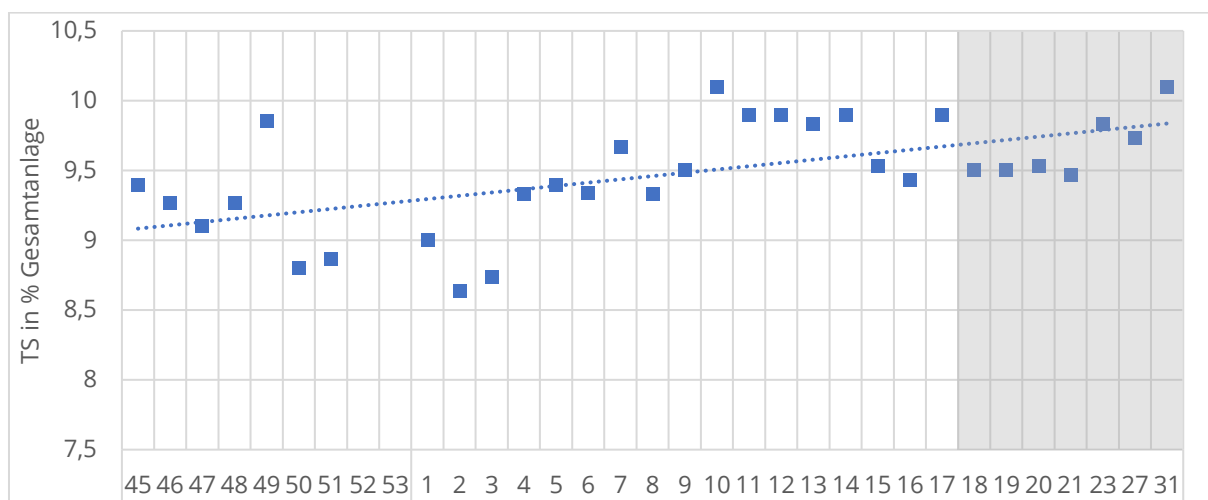


Abbildung 30: Entwicklung des durchschnittlichen TS in der gesamten Anlage nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzkohlezufuhr

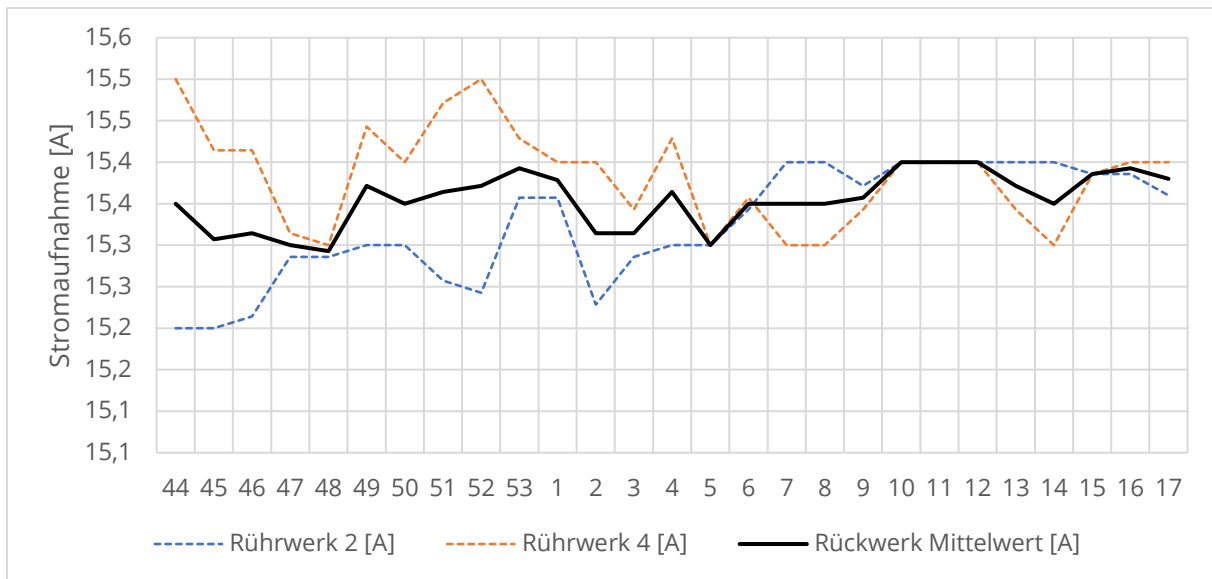


Abbildung 31: Stromaufnahme der Rührwerke im Zeitverlauf. Die Daten enden mit Ende des Versuchszeitraums. Es liegen keine Daten ohne Pflanzenkohle vor. Eine genaue Bestimmung der Lage der Rührwerke ist nicht möglich, da die Benennung der Rührwerke in den Rohdaten nicht mit den technischen Zeichnungen übereinstimmt, es wird aber angenommen, dass hier für die Anlage repräsentative Daten erhoben werden.

Eine Erhöhung des TS-Werts sollte auch Auswirkungen auf den Kohlenstoffgehalt haben. Im Labor wurde die Probe bei 550°C verascht und dadurch der Glühverlust aus der TS, festgestellt. Der Glühverlust ist ein Indikator für den Kohlenstoffgehalt der Probe

In Abbildung 32 ist der Glühverlust der Substratproben dargestellt. Es fällt auf, dass der Glühverlust, also der Anteil oxidierbaren Kohlenstoffs, im Laufe der Zeit sinkt. Dieser Trend läuft dem steigenden Anteil an TS entgegen. Eigentlich wäre anzunehmen, dass bei mehr TS auch mehr organischer Kohlenstoff in der Probe anzutreffen wäre. Dieser nicht-organische TS-Anteil könnte ein anorganischer Zusatzstoff, wie Spurenelemente (Metalle), ein Rückstand aus dem Ernteprozess, wie Erd-/Tonanhaftungen, oder auch ein stabiler Kohlenstoff, wie Pflanzenkohle sein. Dass es sich um Pflanzenkohle handelt ist unwahrscheinlich, da in der Regel eine Veraschung so lange durchgeführt wird, bis keine weiteren Glühverluste auftreten. Dies wäre nur zu erklären, wenn bei der vorliegenden Methode vereinfachte Abbruchkriterien herangezogen worden wären, bei denen beispielsweise Annahmen zur maximalen Beständigkeit der typischerweise vorliegenden Kohlenstoffspezies gemacht werden, um den Veraschungsprozess im Labor aus ökonomischen Gründen zu verkürzen. In Anhang 5 liegt als Beispiel eine Thermogravimetrie-Analyse von PK1 vor, hier wird über den Versuchsverlauf zusätzlich auch die Temperatur der Veraschung gesteigert. Es zeigt sich, dass die Veraschung entlang der Zeitachse und der Temperatursteigerung einer gewissen Dynamik unterliegt. Ohne eine exaktere Analyse des Glühverlusts, wie eine Thermogravimetrie-Aufzeichnung, liegen alle Annahmen zu diesem Thema im spekulativen Bereich: Sollte eine Anreicherung von nicht verglühendem Material tatsächlich auf



stabile Pflanzkohle zurückzuführen sein, dann würde das bedeuten, dass angesichts der verhältnismäßig geringen Zumischung an Pflanzkohle, in den Substratproben Pflanzkohle im Verhältnis zu den echten Reaktoren überrepräsentiert ist. Eine solche Schlussfolgerung kann aus den genannten Gründen jedoch nicht getroffen werden. In Abbildung 33 werden TS und Glühverlust multipliziert. Daraus zeigt sich, dass trotz sinkendem Glühverlust, der Anstieg an veraschten TS im Trend überwiegt. Das Produkt beider Werte ist der spezifische Glühverlust, der sich im Gegensatz zum normalen Glühverlust auf die feuchte Originalsubstanz und nicht auf die TS bezieht. Es zeigt sich, dass der spezifische Glühverlust im Laufe der Zeit ansteigt.

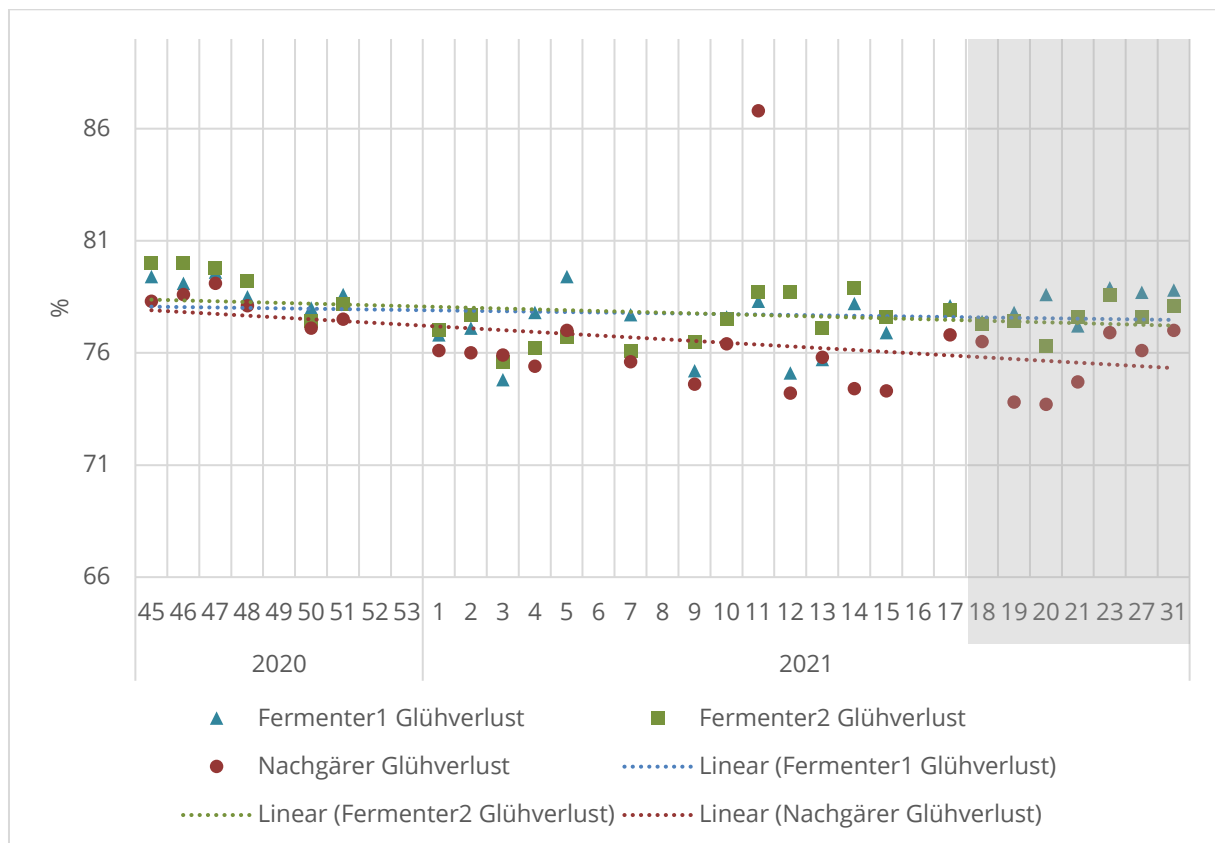


Abbildung 32: Glühverlust der TS in % nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzkohlezufuhr

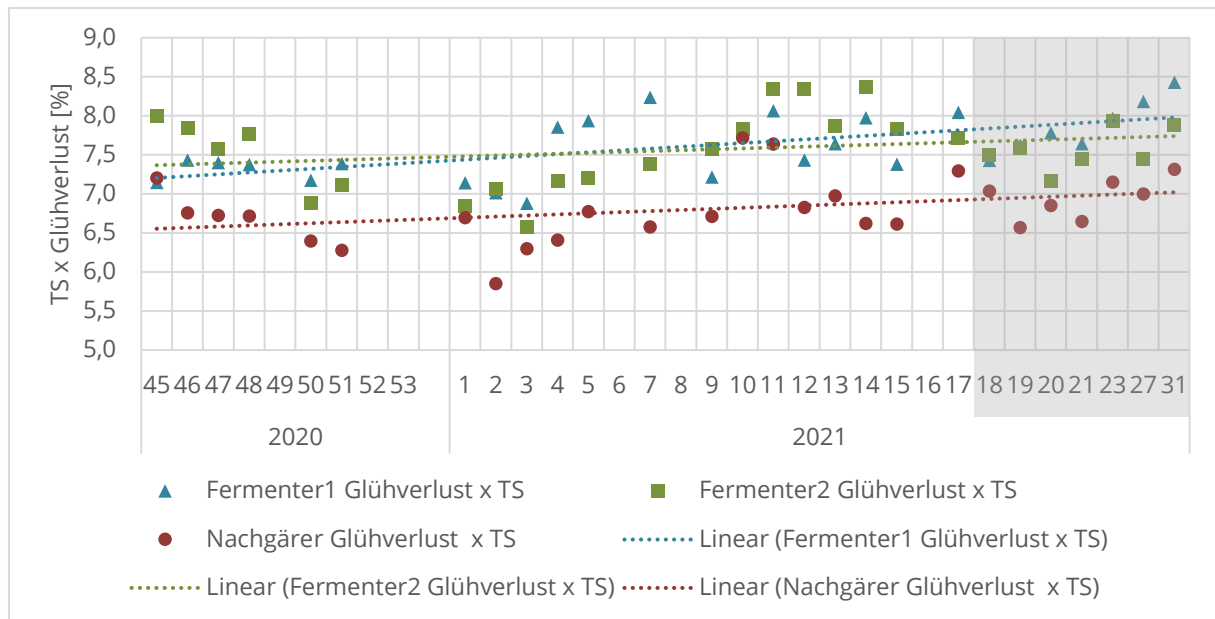


Abbildung 33: Produkt aus TS und Glühverlust nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzkohlezufuhr

Bei der Bestimmung der Säuren in den Proben konnte über den gesamten Versuchsverlauf nur Essigsäure nachgewiesen werden. Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure waren stets unter der Nachweisgrenze des Labors von 50 mg/kg. Wie bereits beschrieben, deutet diese geringe Säuremenge in den Fermentern darauf hin, dass die Anlage mit geringer Auslastung gefahren wird, da Säuren immer schnell zu Methan abgebaut werden. Üblicherweise ist die Methanogenese, also der Abbauschritt im Nachgärer ausgeprägter, während im Fermenter die Versäuerungsprozesse überwiegen. Daher sollten im Fermenter theoretisch mehr Säuren vorliegen. In Abbildung 34 wird der Verlauf der Essigsäure-Messungen dargestellt. Diese Werte zeigen im Trend weder eine Steigerung noch eine Senkung. Es ist jedoch zu beobachten, dass Fermenter 1 (ohne direkte Pflanzkohle-Zufuhr) öfter Ausschläge nach oben aufweist, als Fermenter 2.

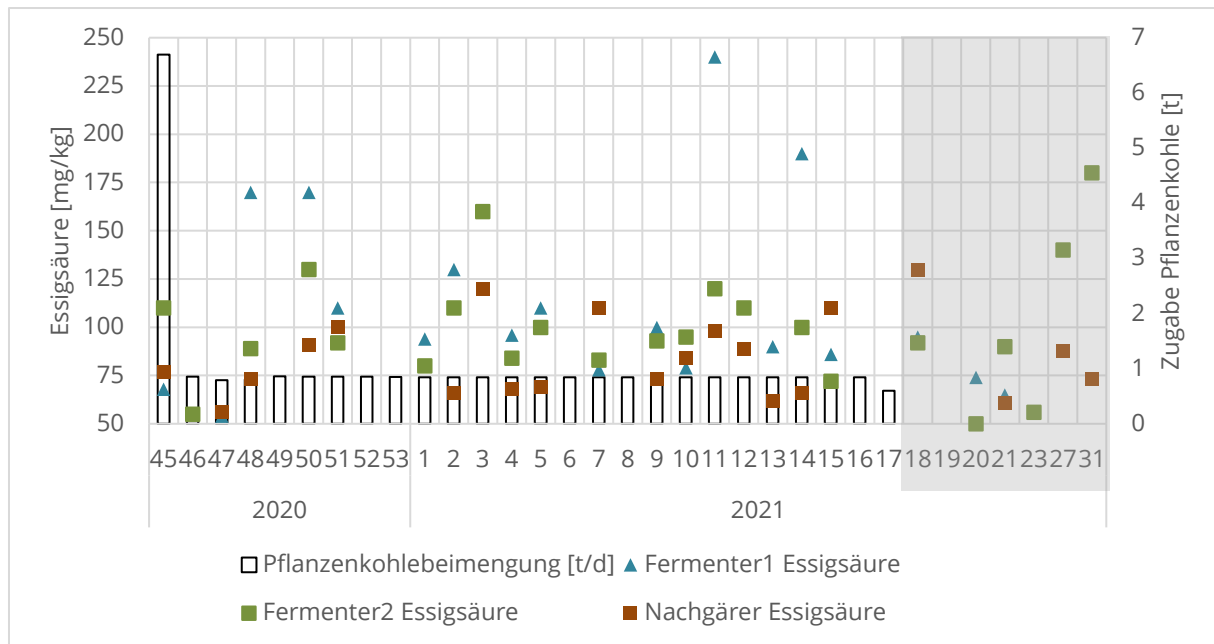


Abbildung 34: Verlauf des Essigsäure-Nachweises im Versuchszeitraum, nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzenkohlezufuhr. Trotz punktueller Schwankungen lässt sich im Laufe der Zeit kein Trend erkennen. Nachweisgrenze 50 mg/kg.

Eine deutliche Entwicklung im Laufe des Versuchszeitraums zeigt sich beim FOS/TAC-Wert, dem Quotienten aus Flüchtigen Organischen Säuren (FOS) und Pufferkapazität/ Totales Anorganisches Carbonat (TAC), der, wie in Abbildung 35 gezeigt, tendenziell zurückgeht. Diese Veränderung resultiert im vorliegenden Fall sowohl aus einem reduzierten FOS-Wert, als auch aus einem erhöhten TAC-Wert. Ebenso zeigt sich, dass Fermenter 1 die meisten Ausreißer des FOS/TAC-Werts erzeugt, während Fermenter 2 im Vergleich stabiler läuft.

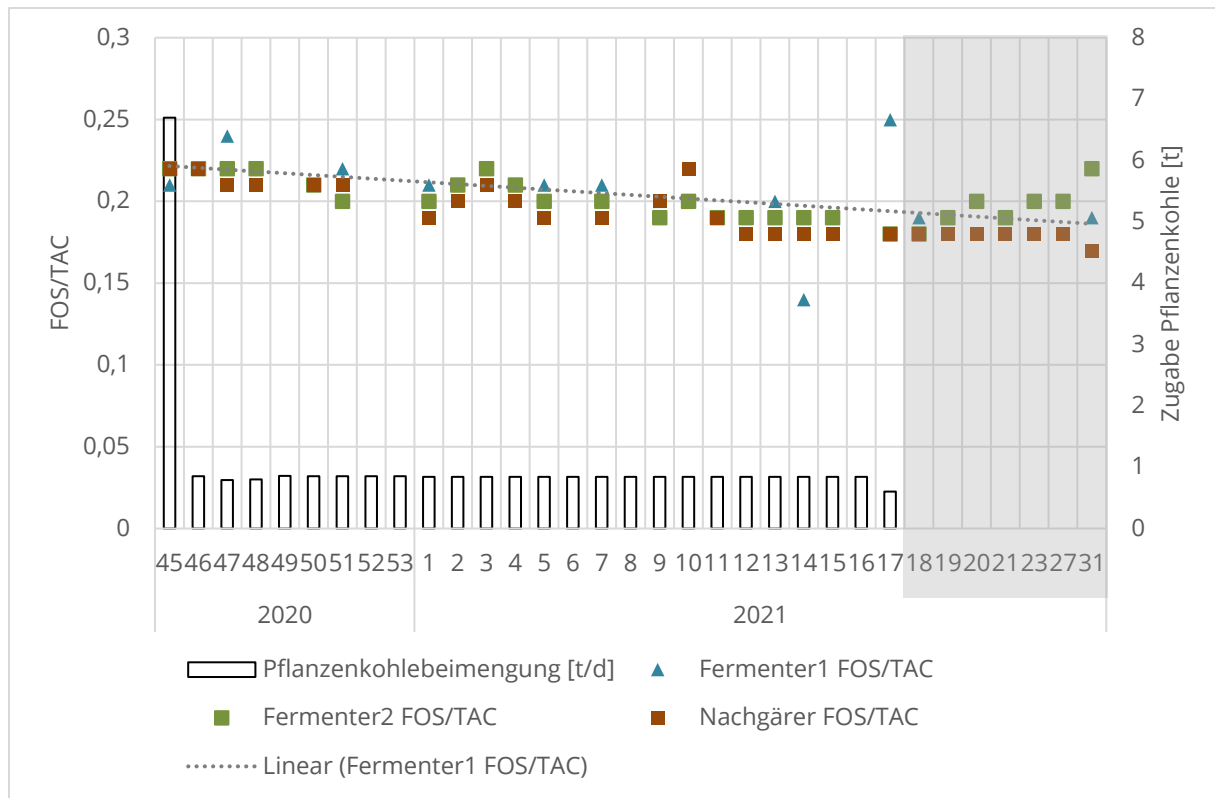


Abbildung 35: Verlauf des FOS/TAC-Werts nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzenkohlezufuhr. Alle drei Proben zeigen im Trend eine Reduktion von FOS/TAC.

Beim pH-Wert in Abbildung 36 zeigt sich hingegen keine Veränderung. Im gesamten Versuchszeitraum liegt der pH-Wert des beprobten Substrats um die 8. Der Eintrag von Pflanzenkohle hat keine Auswirkungen auf diesen Wert. Hier fällt auf, dass der Nachgärer einen im Vergleich zu den in der Literatur üblichen Zahlen einen geringen pH-Wert hat. In der Regel befinden sich im Nachgärer mehr methanogene Mikroorganismen, die einen höheren pH-Wert benötigen, während im Fermenter mehr säureproduzierende Mikroorganismen vorzufinden sind. Die Werte von Fermentern und Nachgärer sollten in der Theorie nicht so nahe beieinander liegen.

In Abbildung 37 wird der Verlauf des Ammonium-Stickstoffs dargestellt. Insgesamt geht der Ammonium-Stickstoff im Laufe des Versuchszeitraums zurück. Dieser Verlust könnte durch Ausgasung oder Ausschwemmung des Stickstoffs im Silage-Lager erklärbar sein. Der Stickstoff-Gehalt ist auch vom pH-Wert abhängig, da Ammonium bei einem erhöhten pH-Wert in gasförmigen Ammoniak umgewandelt wird. Eine deutliche Korrelation zwischen pH-Wert und Ammoniak ist aus den vorliegenden Daten aber nicht zu erkennen, zumal hier die Unterschiede beim pH-Wert nur gering sind. Die Anwesenheit von Stickstoff spielt auch eine Rolle im Biogasreaktor, genaugenommen das CNP-Verhältnis (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor). Aus den vorliegenden Untersuchungen lässt sich das CNP-Verhältnis jedoch nicht ablesen. Es liegen nur Daten zum Ammoniumstickstoff und nicht zum Gesamtstickstoff vor und Phosphor wurde nicht

analysiert. Der Kohlenstoffgehalt des Substrats lässt sich aus dem Glühverlust der Proben ermitteln, aber wie bereits dargestellt ergeben sich beim Glühverlust offene Fragen und es ist möglich, dass durch das Veraschen bei 550°C nicht alle Pflanzkohle als Kohlenstoffbestandteil identifiziert werden konnte.

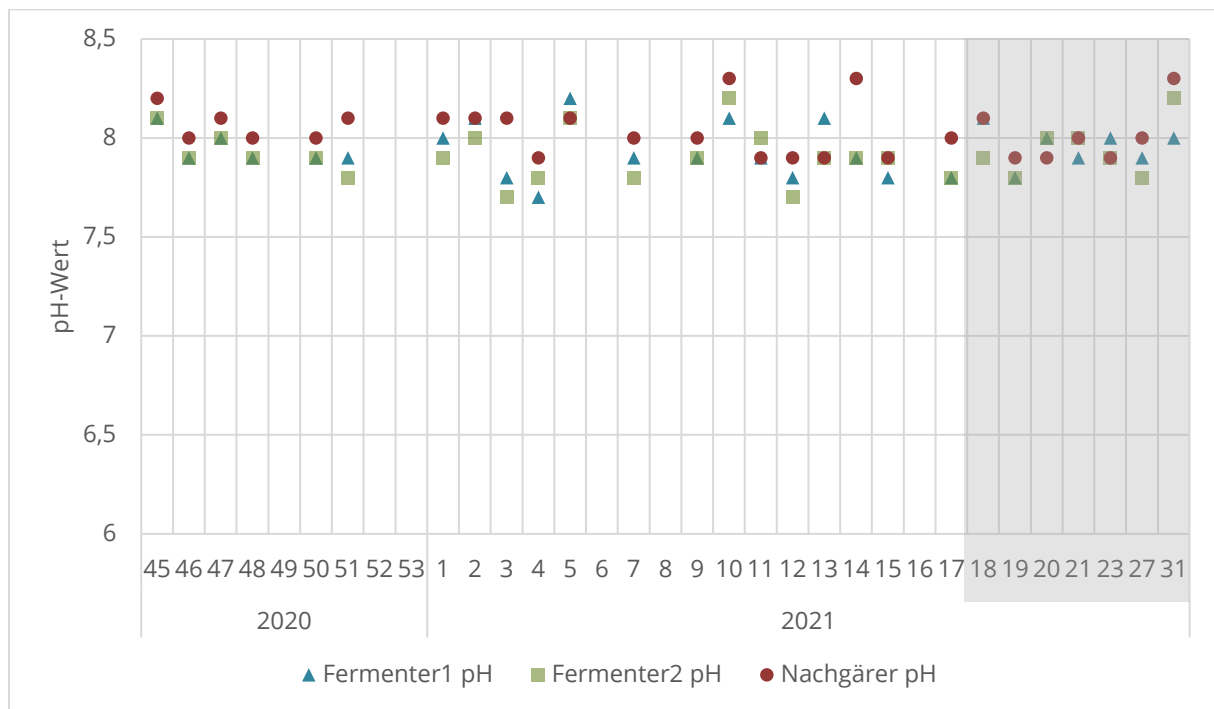


Abbildung 36: Verlauf des pH-Werts nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzkohlezufuhr. Hier zeigen sich keine Auswirkungen. Der pH-Wert von Fermenter 1 und 2 ist zu Beginn der Messung, bzw. Pflanzkohleeinbringung identisch.

Zwischen den Fermentern und dem Nachgärer sind bei Ammonium-Stickstoff deutliche Unterschiede zu erkennen, die daher rühren könnten, dass Pflanzkohle bei der Stickstoffbindung hilfreich ist. Möglicherweise lässt sich der Ammonium-Stickstoffgehalt als Indikator für die Anwesenheit von Pflanzkohle nutzen, da diese Werte mit der vermuteten Menge an Pflanzkohle in den Anlagenteilen korrelieren. In Fermenter 2 wird Pflanzkohle direkt eingespeist, hier ist der Anteil am höchsten. Im Nachgärer sollte sich am zweitmeisten Pflanzkohle befinden, da dieses über das Gärsubstrat mit in den Nachgärer gespült wird. In Fermenter 1 sollte sich am wenigsten Pflanzkohle befinden, da der Pfad zwischen Fermenter 2 und 1 am unwahrscheinlichsten ist. Diese Beobachtungen decken sich auch mit dem stetig steigenden TS-Gehalt im Versuchsverlauf, der möglicherweise auf die stabile Pflanzkohle zurückzuführen ist. Für eine sichere Aussage zu dieser Fragestellung fehlen allerdings Vergleichsdaten aus einer Zeit vor dem Versuch, die dem Projektkonsortium nicht zur Verfügung gestellt wurden. Auch die Daten, die nach dem Versuch erhoben wurden, reichen nicht aus um festzustellen, wie sich die Fermenter verhalten, wenn die Pflanzkohle ausgeschleust wurde. In

der Praxis geht man davon aus, dass zwei komplette Substrat-Austauschzyklen durchlaufen werden müssen, bevor sich ein neuer Dauerzustand (Steady State) einstellt.

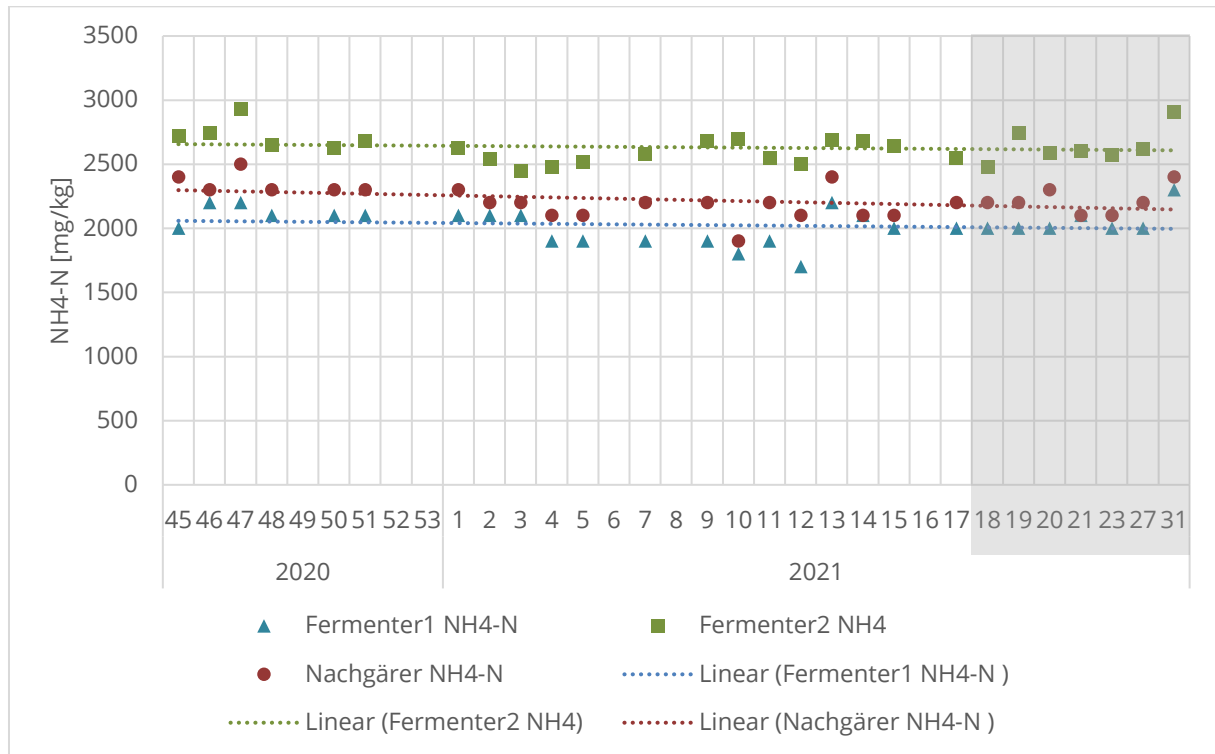


Abbildung 37: Verlauf des Ammonium-Stickstoff nach Kalenderwochen, grau: Zeit nach der Pflanzkohlezufuhr. Insgesamt zeigt sich ein leichter Rückgang, die Abgrenzung der Anlagenabschnitte ist deutlich erkennbar.

## 7.4 Diskussion

Da nur unzureichend viele Referenzdaten zur Verfügung stehen, ist eine definitive Interpretation der vorliegenden Daten schwierig. Besonders bei den wirtschaftlichen Parametern Gasertrag und Wirkungsgrad sind zu wenige Informationen und Vergleichswerte vorhanden, um Schlussfolgerungen zu treffen, da diese Werte sehr stark schwanken und bestimmte einmalige Anomalien deutlichere Auswirkungen auf das Gesamtergebnis haben, als die Unterschiede zwischen den Jahren. Zwar konnte innerhalb der Monate, für die Vorjahresdaten verfügbar waren, ein leichtes Plus beim Gasertrag erreicht werden, eine statistische Signifikanz lässt sich aus dieser geringen Datenbasis allerdings nicht ableiten. Es wäre daher wünschenswert gewesen, mehr Praxisversuche durchzuführen oder wenigstens umfangreichere Daten vom Praxispartner zu erhalten, um zu prüfen ob die hier gezeigten Ansätze robust sind.

Aus den Laboranalysen lassen sich tendenziell leichte Trends ablesen, jedoch fehlt auch hier eine Referenz aus dem Vorversuchszeitraum, um abzuschätzen, wie robust diese Aussagen sein können. Dazu kommt, dass der Versuchszeitraum wahrscheinlich zu kurz war, um signifikante

Änderungen im trägen System einer so großen Biogasanlage feststellen zu können. Auch nach dem Versuch wurden die Messungen nicht mehr lange genug durchgeführt, um eine mögliche Trendumkehr festzustellen. Insgesamt sind einige der erhaltenen Daten widersprüchlich, beziehungsweise ohne zusätzliches Wissen über bestimmte Vorgänge nicht ohne weiteres erklärbar, was eine sinnvolle Auswertung zusätzlich erschwert.

Tendenziell scheint die Anlage mit einem konservativen Profil betrieben zu werden, es wird augenscheinlich darauf geachtet die Anlage nicht zu überfüttern, darauf weisen die geringen Werte bei den FOS hin. Vermutlich sollen durch diese bewusst zurückhaltende Fütterung Probleme im Betrieb der Anlage niedrig gehalten werden. Sowohl die Biogasversuche im Labor als auch die Praxisinterviews (Kapitel 8) haben gezeigt, dass in optimal laufenden Anlagen, in denen keine größeren Probleme auftreten, keine großen Vorteile durch Pflanzkohle erzielt werden können.

Gleichzeitig zeigt sich auch, dass Pflanzkohle in der Praxis keine negativen Auswirkungen auf das Gesamtsystem hat. Dies ist vor allem wichtig für Betreiber, die aufgrund der steigenden Relevanz von Pflanzkohle in der Tierhaltung künftig vermehrt wissentlich oder unwissentlich Pflanzkohle über Wirtschaftsdünger in ihre Anlage einbringen. Dies deckt sich auch mit den Laborergebnissen, bei denen ebenfalls keine negativen Auswirkungen der Pflanzkohle festgestellt werden konnten.

Der pH-Wert erfährt keine nennenswerten Entwicklungen. Daraus lässt sich ableiten, dass es durch den Zusatz von Pflanzkohle trotz eines eher alkalischen pH-Werts der Pflanzkohle nicht zu Verschiebungen beim Gesamt-pH-Wert der Anlage kommt. Dies gilt selbst im hier, anhand von den gezeigten Ammonium-, TS- und Glühverlustdaten, vermutet Fall, dass in der Substratprobe überproportional viel Pflanzkohle vorliegt. Die stärkste Auswirkung scheint Pflanzkohle auf den Ammonium-Stickstoff im Fermenter zu haben, wodurch sich möglicherweise das CNP-Verhältnis verschiebt, jedoch liegen keine ausreichenden Daten vor, um das CNP-Verhältnis im Praxisversuche abzuschätzen oder zu sagen, ob sich das CNP-Verhältnis dadurch verbessert oder verschlechtert. Da Pflanzkohle auch mit Phosphor interagiert, bleibt hier eine Forschungsfrage am Ende des Praxisversuchs offen. Gesichert kann jedoch gesagt werden, dass ein höherer Ammoniumgehalt die Düngewirkung des Gärsubstrats aufwertet und auf diese Weise einen weiteren positiven Effekt zur Kaskadennutzung von Pflanzkohle beiträgt.

## 8 Auswertung der qualitativen Befragung von Praxisanwendern

Kaum ein Biogasanlagenbetreiber in Deutschland hat zwei oder mehr parallellaufende, dauerhaft und umfangreich analytisch überwachte Anlagen, an denen systematische Versuche durchgeführt werden könnten. Gerade kleinere Anlagen haben oft überhaupt keine oder nur rudimentäre Messtechnik verbaut und ihre Betreiber lassen ihre Anlage nur sporadisch durch mobile Messsysteme oder Labore beproben. Um solche Anlagen im Projekt zu erfassen, hat die Carbuna AG Befragungen in umfangreicher Interviewform bei Ihren aktuellen und ehemaligen Kunden durchgeführt, bei denen bekannt war, dass dort eine Biogasanlage in Betrieb ist, um mehr über die Beweggründe und die Ergebnisse der Pflanzkohlenutzung zu erfahren. Der dazu verwendete Fragebogen ist in Anhang 6 abgelegt.

Von den angefragten Biogasanlagenbetreibern waren neun bereit für ein Interview. Zum Zeitpunkt der Befragung sagten 5 Anlagenbetreiber aus, Pflanzkohle auch weiterhin einsetzen zu wollen, davon nutzten 3 der Kunden Pflanzkohle unmittelbar im Fermenter, 2 Kunden brachten die Pflanzkohle indirekt über die Tierfütterung, also über den Wirtschaftsdünger in ihre Anlagen ein. Zwei Kunden hatten sich noch nicht entschieden, ob sie Pflanzkohle weiterhin einsetzen und zwei weitere Kunden hatten sich gegen weitere die Nutzung von Pflanzkohle entschieden, wie in Abbildung 38 dargestellt.

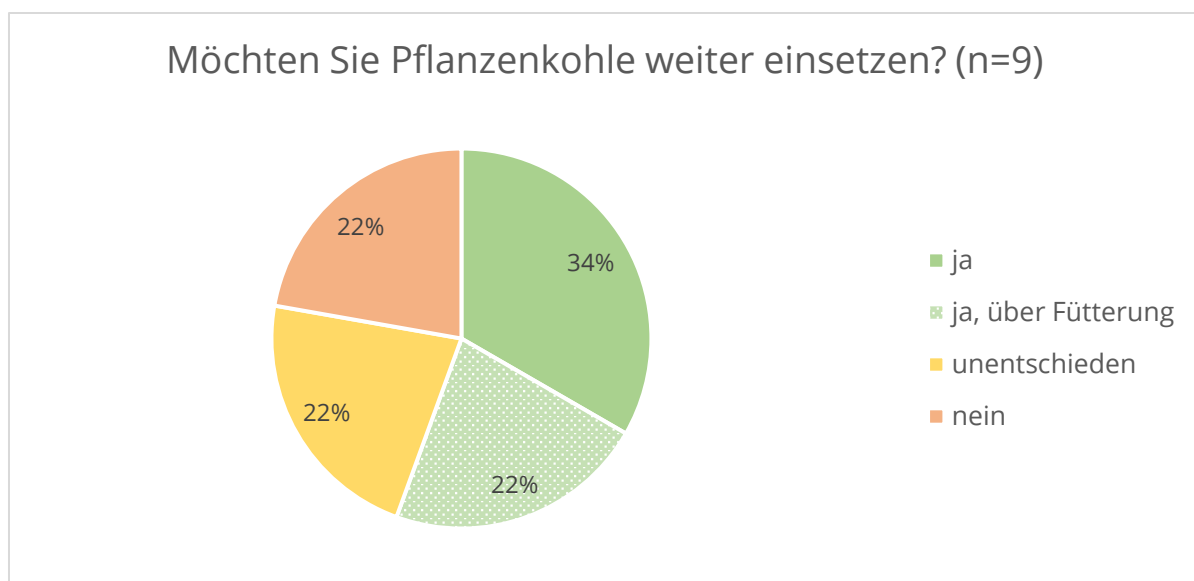


Abbildung 38: Entscheidung zur Verwendung von Pflanzkohle bei den Befragten

Alle der befragten Anlagen produzieren Strom, die beiden größten Anlagen vermarkten außerdem Nahwärme. Die Anlagen verwenden eine Vielzahl an Rohstoffen, keine Anlage verwendet



ausschließlich Mais-Gülle, bzw. GPS-Gülle. Die Anlagengrößen, die Energieerzeugung und die verwendeten Rohstoffe sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Anlagen nach Größe sortiert, Entscheidung für oder gegen Pflanzkohle, Art der Energieabgabe, sowie die verwendeten Rohstoffe

Anlagengröße in kW	Will Pflanzkohle weiter einsetzen	Energie- abgabe		Verwendete Rohstoffe					
		Wärme	Strom	Gülle	Hühner- mist	Mais	GPS	Gräser	Sonstige
1200	<b>Nein</b>	X	X	X		X	X		X
600	Unentschieden	X	X	X		X	X	X	
500	<b>Ja</b>		X	X		X	X	X	
500	Unentschieden		X			X	X	X	
380	<b>Nein</b>		X		X	X	X		
360	<b>Ja</b>		X			X	X	X	
190	<b>Ja</b>		X	X	X	X	X	X	
140	<b>Ja</b>		X	X	X	X	X	X	
75	<b>Ja</b>		X	X				X	X

In Abbildung 39 wird geprüft, ob es einen Zusammenhang zwischen den verwendeten Rohstoffen und der Entscheidung für oder gegen Pflanzkohle gibt. Hieraus lassen sich jedoch aufgrund der geringen Datenbasis keine Schlussfolgerungen ableiten.

In Tabelle 7 werden die Probleme und die Zusätze aufgelistet, die die Biogasanlagenbetreiber angeben. Ein Aspekt der Pflanzkohle-Nutzung ist es andere Additive zu ersetzen oder zu reduzieren, wobei in den Interviews zwei Mal die Reduktion von Eisen-Produkten genannt wurde. In den Ergebnissen fällt auf, dass Betreiber, die von keinen oder nur von wenig Problemen in der Anlage berichten, eher weniger dazu geneigt sind Pflanzkohle zu nutzen. Für eine definitive Aussage ist hier die Datenbasis allerdings zu gering.

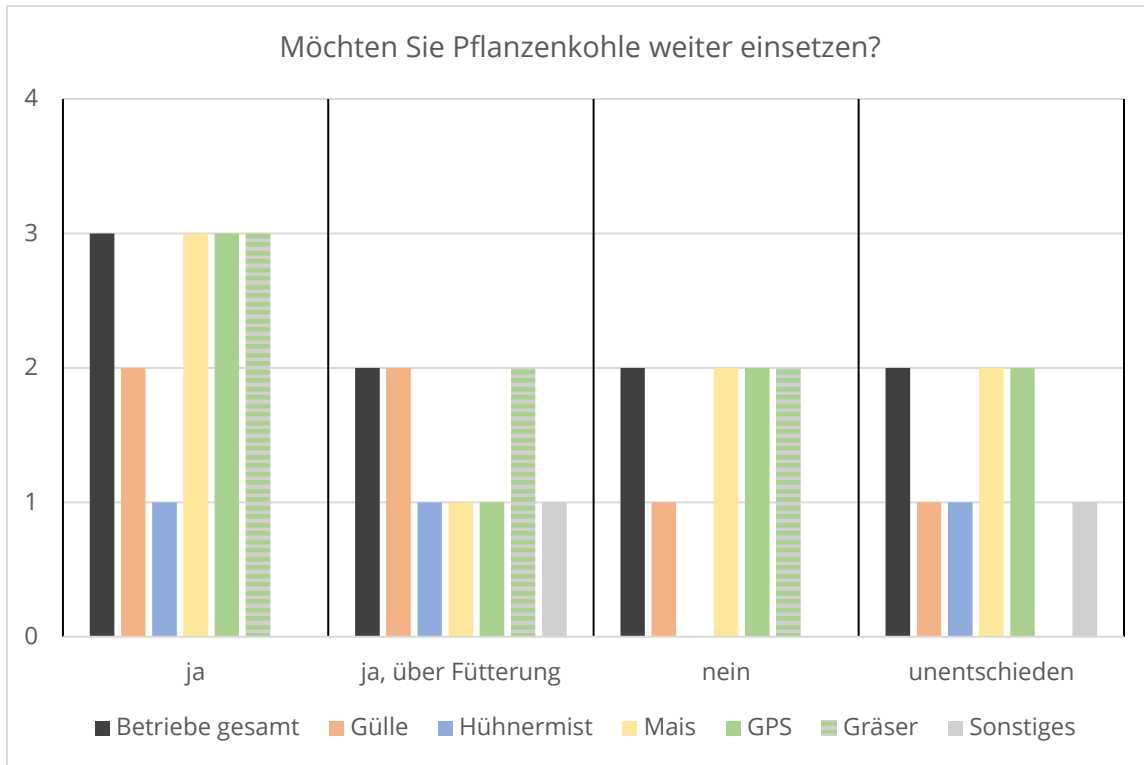


Abbildung 39: Darstellung der Entscheidung für Pflanzkohle nach genutzten Rohstoffen

Tabelle 7: Welche Probleme traten in den Anlagen auf. Welche und wie viel unterschiedliche Zusätze (Hilfsstoffe) wurden in der Anlage verwendet. Sortiert nach Anlagengröße.

Anlagen- größe in kW	Will Pflanzkohle weiter einsetzen	Probleme in der Anlage						Verwendete Zusätze					
		SUMME Probleme	Schwefel	Substratdicke	Rührer	Schwimmschicht	Enzyme	Technik	SUMME Zusätze	Enzyme	Spurenelemente	Eisenhydroxid	Eisenchlorid
1200	Nein	1		X							X		
600	Unentschieden	2	X				X	2	X	X			
500	Ja	5	X	X	X	X	X	2		X	X		
500	Unentschieden	4	X	X	X		X	1				X	
380	Nein	0						2		X	X		
360	Ja	2			X	X		2				X	X
190	Ja	1					X	2			X		X
140	Ja	3		X	X		X	2		X	X		
75	Ja	0						2		X	X		

Zu beachten ist, dass bei den Landwirten, die Pflanzkohle über die Fütterung in die Biogasanlage einbringen, der Aspekt des Tierwohls im Vordergrund steht und weniger die Effekte in der Biogasanlage. Einer der Landwirte stellt durch den Einsatz von Pflanzkohle eine Reduktion der Zellzahlen in der Milch seiner Kühe fest (das erwünschte Ergebnis für Milchviehhalter). Der andere Landwirt berichtet davon, dass durch den Einsatz von Pflanzkohle weniger Ammoniak und weniger Geruch in der Stallluft wahrnehmbar sei. Dieser Landwirt hatte bisher keine Auffälligkeiten in der Tierhaltung zu berichten und kann deshalb auch keine weiteren Verbesserungen der Tiergesundheit feststellen. Da für diese Landwirte die Tierhaltung wirtschaftlich im Vordergrund steht, werden Verbesserungen in der Biogasanlage als kostenloser Zusatznutzen betrachtet. Zudem sind diese Anlagen nicht mit Messtechnik ausgestattet, um Änderungen durch Pflanzkohlenutzung festzustellen.

In Abbildung 40 werden die verwendeten Mengen an Pflanzkohle auf die Anlagengröße bezogen. Es zeigt sich, dass über die Tierfütterung im Verhältnis ungefähr die gleichen Mengen an Pflanzkohle in die Biogasanlage eingebracht werden als bei der direkten Einspeisung der Pflanzkohle in eine Anlage.

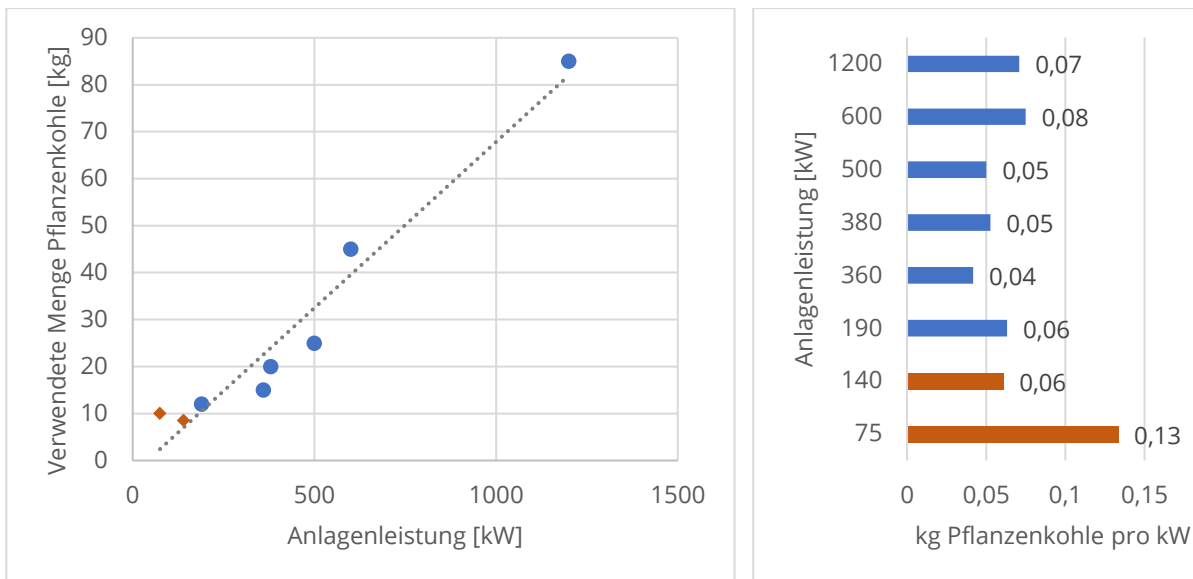


Abbildung 40: Verwendete Menge Pflanzkohle bezogen auf Anlagengröße. Rotbraun/Raute: Anlagen mit Pflanzkohleeintrag über Tierfütterung; Blau/Punkte: Sonstige Anlagen; Grau/Gestrichelt: Lineare Trendlinien aus allen Werten. Rechts: Direkte Darstellung der Menge Pflanzkohle bezogen auf die Anlagenleistung.

Die Carbuna AG empfiehlt ihren Kunden eine tägliche Beimischung von 0,08 % bis 0,1 % Pflanzkohle bezogen auf die tägliche oder jährlich gemittelte Rohstoffzufuhr (Frischmasse). Da der Energiegehalt der Rohstoffe sehr unterschiedlich ausfällt und unbekannt ist, in welchen Mischungsverhältnissen die Kunden ihre Rohstoffe einsetzen und ebenso unklar ist ob die Leistung der betrachteten Anlagen jeweils voll ausgeschöpft wird, lässt sich aus den erhobenen Daten nicht ableiten, ob die Kunden den Dosierungsempfehlungen folgen.

## 8.1 Vorteile, Gründe und Hemmnisse bei der Nutzung

Die unterschiedlichen Anlagenbetreiber nannten sehr verschiedene Gründe für die Nutzung von Pflanzkohle. Die Anlagenbetreiber, die noch keine Entscheidung getroffen haben, warteten zum Befragungszeitraum beide noch auf Messergebnisse.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, geben Betreiber, die Pflanzkohle indirekt über die Tierfütterung in die Biogasanlage einführen an, dass primär Aspekte des Tierwohls ausschlaggebend für die Nutzung von Pflanzkohle sind.

Die größte der befragten Anlagen konnte nach Aussage des Betreibers durch die Pflanzkohle-Nutzung eine Erhöhung der gewonnenen Gasmenge zwischen 2,9 % und 3,5 % (auf Basis von Gasertragmessungen gegenüber einem Vergleichszeitraum) erzielen, jedoch reichte diese Steigerung nicht aus, um die weiterführende Nutzung zu rechtfertigen. Der Betreiber gab an, dass sich der Preis der Pflanzkohle dazu halbieren müsste.

Zwei der Betreiber, die weiterhin Pflanzkohle nutzen, gaben an, dass die Anlage mit Pflanzkohle allgemein stabiler läuft, ein weiterer erklärte, dass die Anlage mit Pflanzkohle unempfindlicher auf Rohstoff-Wechsel reagiert.

Drei Betreiber gaben an, dass durch die Pflanzkohle der Gärrest aufgewertet wird, drei anderer Betreiber gaben an, dass eine Aufwertung der Gärreste für sie nicht relevant sei. Hierzu wurde auch abgefragt, wie der Gärrest der Anlage genutzt wird. Vier der Anlagen gaben an, ihre Gärreste selbst zu verwenden, zwei davon vermarkten zumindest Teile ihrer Gärreste als Dünger in Kleingebinden. Zwei Anlagen geben ihre Gärreste an ihre Rohstofflieferanten ab. Zwei andere mussten zumindest teilweise für die Abgabe der Gärreste bezahlen. Auch wenn die Betreiber davon ausgehen, dass der Gärrest aufgewertet wurde, so erhielt keine der befragten Anlagen zum Zeitpunkt der Befragung einen Bonus für höherwertige Gärreste. Es gab bei den Abnehmern allerdings auch keine gemeldeten Vorbehalte gegen die Pflanzkohle.

Es wurde angenommen, dass der Arbeitsaufwand für das Eindosieren der Pflanzkohle ein Hemmnis für die Nutzung wäre, jedoch gab keiner der Befragten an, dass das Eindosieren zu viel Aufwand darstellen würde. Nur einer der Befragten gab überhaupt an, sich eine automatisierte Eindosierung zu wünschen, fügte dem aber hinzu, dass für diese vermutlich die Investition in keiner Relation zum Aufwand stünde.

## 8.2 Fazit der Experteninterviews

Sämtliche Befragten, die eine Entscheidung für oder gegen Pflanzkohle getroffen hatten, gab an, dass sie bei der Verwendung von Pflanzkohle einen positiven Effekt wahrnehmen konnten, bei zwei Befragten lagen zum Zeitpunkt der Befragung noch keine Ergebnisse oder Erkenntnisse vor. Die Befragung der Anlagenbetreiber zeigt, dass es verschiedene Arten von Nutzern gibt, die hier in drei Kategorien eingeteilt werden sollen:

- Vorwiegend wirtschaftliche Betrachtung
- Vorwiegend funktionale Betrachtung
- Kaskadennutzung

In der (vorgelagerten) Kaskadennutzung liegt der primäre Nutzen der Pflanzkohle in der Tierhaltung, nachrangige Effekte im Biogas werden begrüßt, aber nicht speziell honoriert.

Bei der vorwiegend funktionalen Betrachtung wird Wert auf die funktionalen Aspekte der Anlage gelegt. Der reibungslose Betrieb der Anlage wird als wertvoll betrachtet, ebenso wird oft ein Vorteil in der Nutzung der Gärreste mit Pflanzkohle (nachgelagerte Kaskade) gesehen und es werden Additive, die mit Blick auf die Anwendung des Gärrests auf den eigenen Feldern eher unerwünscht sind, mit Pflanzkohle ersetzt. Es ist davon auszugehen, dass diese Klientel weniger preissensitiv reagiert und Anlagen betreibt, die zum Zeitpunkt der Entscheidung für Pflanzkohle, oder davor, unter technischen Problemen gelitten haben.

Der vorwiegend wirtschaftlichen Betrachtung liegt eine Kalkulation zugrunde, die nahezu vollständig auf betriebswirtschaftlichen Kennzahlen beruht, auch Probleme, die auf der Anlage auftreten, werden primär monetär betrachtet. Bei dieser Betrachtung kann sich Pflanzkohle unter den momentanen Umständen am schwersten behaupten. Ihre Nutzung lässt sich nur rechtfertigen, wenn der Nutzen die Kosten übersteigt.

Welche Ansätze lassen sich aus dieser Beobachtung ableiten?

Die Kaskadennutzung ist in jeder Hinsicht attraktiv. Deshalb sollten alle Tierhalter auf diese Möglichkeit hingewiesen werden, auch solche, die ihren Hofdünger an Biogasanlagen abtreten.

Anlagenbetreiber, die vorwiegend funktional denken sind attraktive Abnehmer. Hier handelt es sich jedoch in der Regel um kleinere, familiengeführte Betriebe, bei denen es oft wertvoller ist, wenig Ärger mit der Anlage zu haben, als maximalen Ertrag zu erzielen. In diesem Bereich gibt es für Pflanzkohle eine Nische im Markt.

Um bei den streng auf Wirtschaftlichkeit kalkulierten Anlagen zu punkten, können mehrere Maßnahmen umgesetzt werden, um die Attraktivität von Pflanzenkohle zu steigern. Einer der Betriebe, der aufgehört hatte Pflanzenkohle einzusetzen gab an, dass er bei einer Halbierung des Preises wieder Pflanzenkohle einsetzen würde. Dies wird durch Skaleneffekte in der Pflanzenkohle-Industrie, die von der EU-Kommission verabschiedete Freigabe anderer Biomassen neben Holz für die landwirtschaftliche Nutzung auf EU-Ebene in der Jahresmitte 2022, sowie einen Preisanstieg bei Kohlenstoffsinken-Zertifikaten voraussichtlich mittelfristig erreichbar sein.

Ein weiterer wirtschaftlicher Aspekt ist die Vermarktung des Gärsubstrats, bei dem aktuell bei vielen befragten Betrieben sogar Kosten anfielen. Durch die Bekanntmachung der positiven Eigenschaften des Pflanzenkohle-Zusatzes im Boden, lässt sich hieraus möglicherweise künftig ein Einkommen oder ein Bonus erzielen, der die Pflanzenkohlenutzung attraktiver macht.

Pflanzenkohle erzielte in den Befragungen monetär quantifizierbare sowie nicht quantifizierbare Vorteile. Aus dieser Befragung heraus wird abgeleitet, dass es für Pflanzenkohle einen substanziellen Markt im Biogas-Bereich gibt, sobald eine gewisse Preisschwelle unterschritten ist. Durch eine Kombination aus Skalierung der Produktionskapazitäten mit entsprechender Preisreduktion, Zertifikatehandel und zusätzlichen Einnahmequellen ist es möglich, diese Eintrittsschwelle zu erreichen.

## 9 Wirtschaftliche Einordnung und Ausblick

Nach Abschluss der Laborversuche und der Praxisphase können zunächst keine wirtschaftlich relevanten Auswirkungen auf Biogasanlagen durch den Einsatz von Pflanzkohle gezeigt werden. Das heißt nicht, dass positive Wirkungen durch Pflanzkohle ausgeschlossen werden können, zumal die Praxisphase des Projekts aufgrund der beschriebenen Umstände deutlich kürzer, weniger umfangreich, und weniger gut dokumentiert war als geplant und die parallele und damit präzise Beobachtung zweier Fermenter aus unerwarteten Gründen nicht möglich war. Im Interview-Teil hingegen berichten einige der bestehenden Praxisanwender von Verbesserungen in ihrer Anlage. Selbst ein Anwender, der sich am Ende aus Kostengründen gegen Pflanzkohle entschieden hat, sprach von einer messbaren Ertragssteigerung in der Anlage. Aus den Berichten der Praxisanwender ergibt sich das Bild, dass Pflanzkohle bei bestimmten Indikationen einen Vorteil bringen kann, jedoch keinesfalls ein Wundermittel ist, dass in allen Anlagen deutliche Erfolge erzielt. Da es nicht Gegenstand dieses Projekts war, Anlagen zu unterstützen, die unter bestimmten Problemen im Betrieb leiden, liegen keine überprüfbar messungen zu diesem Thema vor. Hier geht es zudem um Probleme, die sich im Labor nicht hinreichend simulieren lassen, da sie inhärent durch die Skala der Anlage bestimmt sind. Probleme wie Schwimmschichten lassen sich nicht realistisch im kleinen Maßstab simulieren, weshalb hier umfangreiche Praxistests erforderlich sind. Gerade bei diesen Tests hat sich allerdings gezeigt, dass viele Anlagenbetreiber kein Interesse an Forschungs Kooperationen haben und es daher schwerer ist Forschungspartner zu finden, als regulär Kunden zu akquirieren.

Gleichzeitig zeigen die Befragungen früherer und aktueller Kunden ein Szenario, das für die Pflanzkohle-Anwendung auch jetzt schon deutlich attraktiver ist, als die einfache Beimengung in den Fermenter: Die Pflanzkohle-Kaskadennutzung über die Tierfütterung. Als Tierfutterzusatz sind die positiven Effekte von Pflanzkohle in zahlreichen Studien belegt.[9] Ob bei der darauffolgenden Einbringung des Hofdüngers in die Biogasanlage weitere Zusatznutzen erreicht werden, ist somit nur noch ein sekundärer Nutzen und kein Kostenpunkt mehr für den Betreiber. Gesichert kann aus den vorliegenden Ergebnissen hingegen festgehalten werden, dass die Einbringung von Pflanzkohle in die Biogasanlage keinerlei negativen Folgen auslöst. Damit kann Pflanzkohle auch über Hofdünger bedenkenlos in Biogasanlagen eingebracht werden. Angesichts des wachsenden Absatzes von Pflanzkohle in der Tierfütterung wird es zukünftig immer wahrscheinlicher, dass Pflanzkohle indirekt in Biogasanlagen gelangt, möglicherweise wird der Biogasanlagenbetreiber hierüber nicht immer in Kenntnis gesetzt sein. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass durch Pflanzkohlebeimengung für Biogasanlagen kein Risiko entsteht,

zumal im Hofdünger mit hoher Wahrscheinlichkeit keine größeren Pflanzkohlemengen anfallen, die über die in dieser Studie verwendeten Mengen hinausgehen.

Es war nicht Teil der vorliegenden Studie zu untersuchen, ob Gärdünger, die mit Pflanzkohle beaufschlagt wurden, im Boden wirksamer sind als gewöhnliche Gärdünger. Eine solche Untersuchung wäre jedoch ein interessantes Thema für künftige Studien. In den Daten des Praxisversuchs zeichnet sich bereits ab, dass schon die geringen Pflanzkohle-Mengen, die dem Fermenter beigemischt wurden zu einer erhöhten Stickstoffretention beitragen könnten. Dieser Hinweis aus den Daten sollte in weiteren Versuchen überprüft werden. Sollte sich herausstellen, dass Gärdünger mit Pflanzkohleanreicherung ein verbesserte Düngewirkung oder weitere Vorteile im Boden erzielen könnten, wie das bei Pflanzkohle bereits umfangreich erforscht wurde[46], lassen sich künftig möglicherweise Zusatzeinnahmen für solche Pflanzkohle-Gärdünger-Gemische erzielen.

Ebenso wurde in der vorliegenden Studie das Potential von Pflanzkohle als Silagezusatz mit ersten vielversprechenden Ergebnissen abgebildet. Die Silagestabilisierung und Mykotoxinbindung kann ein erster Kaskadenschritt der Pflanzkohle werden, bevor das Produkt in der Tierfütterung genutzt wird. Diese Kaskade lässt sich dann von der Biogasanlage bis zum Boden verlängern. Auch dieser Ansatz sollte in künftigen Studien weiterverfolgt werden. Hierbei sollte auch ein Fokus auf Einbringtechniken für die typische Silage-Verfahren, wie das Fahrsilo, gelegt werden, da die Einbringung von zusätzlichen Feststoffen in Silage bisher unüblich ist. Ebenso sollte getestet werden, wie Silage, die mit Pflanzkohle Co-Siliert wurde und solche, bei der Pflanzkohle nachträglich beigemischt wurde sich im Vergleich mit normaler Silage bei der Tierfütterung verhält, da in den Versuchen gezeigt wurde, dass die Mykotoxinbindung bei späterer Zufuhr potentiell besser funktioniert als bei der Co-Silierung.

## 9.1 Entwicklung der Preise und Gesetzgebung

Durch die Erweiterung der EU-Düngemittelproduktverordnung durch einen delegierten Rechtsakt der EU-Kommission um eine Komponentenmaterialkategorie (CMC – component material category) für Pyrolyseprodukte, d.h. Pflanzkohle, stehen für die Herstellung von Pflanzkohle bald zahlreiche neue Biomassen zur Verfügung. Bisher (Ende 2021) ist zumindest in Deutschland ausschließlich unbehandeltes Holz als Ausgangsstoff erlaubt. Die Erweiterung des Katalogs wirkt sich voraussichtlich auf den Preis der Pflanzkohle aus, insbesondere wenn bestimmte Biomassen von Pyrolyseanlagen kostenlos oder sogar mit Gewinn angenommen werden können. Zugleich ermöglichen neue Biomassen auch neue Eigenschaften bei der Pflanzkohle. Der



Rohstoff wirkt sich etwa auf die Zusammensetzung von Nebenbestandteilen, also Aschen aus. Ebenso kann sich die physische Struktur der neuen Pflanzkohlen (Dichte, Oberflächenstruktur, Poren, Kapillare) sehr deutlich von den im Moment ausschließlich holzbasierten Pflanzkohlen unterscheiden. Da neue Biomassen auch andere Pyrolyse-Temperaturen und Verweildauern in der Pyrolyse nach sich ziehen, unterscheiden sich auch die von den Pyrolysebedingungen abhängigen Parameter wie funktionale Gruppen, Kohlenstoffspezies und Stabilität möglicherweise stark. Dies führt dazu, dass wissenschaftliche Ergebnisse, die für eine Pflanzkohle-Art als mehr oder wenig allgemeingültig gelten, für andere Pflanzkohle-Arten völlig unterschiedlich ausfallen. In der wissenschaftlichen Literatur und in anderen Ländern, häufig außerhalb Europas, wurden bereits zahlreiche Pflanzkohlen aus alternativen Biomassen analysiert und getestet. Sowohl im Bereich Tierfütterung, als auch im Boden konnte dabei häufig gezeigt werden, dass diese Pflanzkohlen mitunter besser abschneiden als Holzkohlen.[8] Auch für Biogasanlagen gibt es im internationalen Bereich mehrere Studien, die nicht nur Holzkohle betrachten. Der deutsche Biogas-Markt mit einem starken Fokus auf NaWaRo ist jedoch kaum mit dem internationalen Biogasmarkt vergleichbar, sodass es nach der Gesetzesänderung gegebenenfalls noch einmal sinnvoll wäre verschiedene alternative Pflanzkohlen in NaWaRo-Anlagen zu testen.

### 9.1.1 Pyrolyse von Gärsubstrat

Ein weiterer Aspekt der EU-Düngemittelreform ist die Möglichkeit auch Gärsubstrate selbst zu pyrolysieren. Aus dem vorliegenden Verordnungsentwurf ist noch nicht sicher ersichtlich, ob alle Gärreste pyrolysiert werden können, aber die Möglichkeit rein pflanzliche Gärreste zu pyrolysieren ist dadurch gegeben. Die Pyrolyse von Gärresten mit tierischen Bestandteilen bzw. Exkrementen unterliegt weiterer Abklärungen. Versuche der TH Bingen in Kooperation mit dem Pyrolyseanlagenhersteller Pyreg zeigen, dass Gärreste pyrolysiert werden können.<sup>5</sup> Dies hat nicht nur den Vorteil, dass die Gärreste dadurch sterilisiert werden (Seuchenhygiene, ggf. Verbreitung von Methanogenen auf Ackerflächen), sondern generiert auch eine neue Art von Pyrolysat mit vergleichsweise hohem Ascheanteil das sich möglicherweise dazu eignet in die Biogasanlage als Additiv zurückgeführt zu werden. Neben den theoretisch gezeigten Vorteilen von stabilem Kohlenstoff, wie DIET, hat das Pyrolysat bei Einmischung in den Reaktor auch die Chance bereits ausgeschleuste Spurenelemente zurück in den Reaktor zu recyceln. Ob diese Spurenelemente nach der Pyrolyse noch aktiv sind, muss aber noch geprüft werden. Ein solches Vorgehen würde

---

<sup>5</sup> Siehe Verbundprojekt: „Karbondünger aus phosphorreichen Wirtschaftsdüngern durch Karbonisieren mit Stickstoffrückgewinnung“ der Technische Hochschule Bingen (Projektende 31.12.2021)

nicht nur das Potential einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft bieten, sondern auch verhindern, dass sich Schwermetalle, die als Spurenelemente in die Biogasanlage eingebracht wurden, im Boden anreichern. Bei der Pyrolyse von vergleichsweise stickstoffreichen Materialien gelangen ca. 50% des Stickstoffs überwiegend in Form von heterozyklischen aromatischen Kohlenstoffverbindungen in die Kohle. Dieser Stickstoff ist nur langfristig pflanzenverfügbar. Die verbleibenden 50% des Stickstoffs gelangen während der Pyrolyse in die Gasphase und werden verbrannt. Bei geeigneter Prozessführung wird die Bildung von Stickoxiden unterbunden und der Stickstoff als harmloser Distickstoff zurück in die Atmosphäre geleitet. Damit sind die Stickstoffverluste kontrollierbar und nicht notwendigerweise höher als die Summe der Verluste als Ammoniak, Lachgas, Distickstoff und Nitrat bei der Lagerung, Ausbringung bzw. beim Abbau des Gärrests im Boden.[47] Im aktuell laufenden Projekt RUN wird geprüft, wie die Pflanzennährstoffe Stickstoff und Phosphor aus Reststoffen durch die Erzeugung von Struviten gebunden werden kann, anschließend können die Reste dieses Prozesses pyrolysiert werden.<sup>6</sup> Struvit wäre ein möglicher Ersatz für konventionelle NP-Dünger und könnte zur Einstellung des CNP-Verhältnisses auch in der Biogasanlage verwendet werden.

### 9.1.2 Kohlenstoffsenken

Ein zunehmend wichtiges Thema für die Vermarktung von Pflanzkohle sind Kohlenstoffsenken-Zertifikate. Durch Pyrolyse wird biogener Kohlenstoff aus Photosynthese, der ansonsten der Verrottung ausgesetzt wäre zum Teil stabilisiert und dadurch zu einem beständigen technischen Kohlenstoff umgewandelt. Wird dieser Kohlenstoff in eine Anwendung überführt, die Oxidation größtenteils ausschließt, entsteht ein Kohlenstoffspeicher mit einer Verweildauer von mehreren Jahrhunderten. Diese Kette von der Kohlenstoffeinlagerung durch Photosynthese, über die Pyrolyse bis zur dauerhaften stofflichen Nutzung wird auch als Pyrogenic Carbon Capture and Storage (PyCCS) bezeichnet.[48] Durch Pflanzkohle aus PyCCS wird der Atmosphäre das Treibhausgas Kohlendioxid entzogen und damit der globalen Erwärmung entgegengewirkt. Daraus lassen sich Kohlenstoffsenken-Zertifikate generieren und handeln. Im Vergleich zu „managed sinks“, wie Aufforstung oder Humusaufbau kann damit gerechnet werden, dass es bei Pflanzkohle aus PyCCS kein Szenario gibt, bei dem es nach der Ausbringung zu einem Total- oder Teilverlust der Kohlenstoffsenken aufgrund von Missmanagement oder Naturkatastrophen kommt, wodurch diese Senken wertvoller sind als viele risikobehaftete Senkentypen. Das Ithaka-Institut hat hierzu einen Qualitätsstandard namens EBC C-Sink entwickelt.[49] Carbuna handelt

---

<sup>6</sup> Siehe Projekt „Rural Urban Nutrient Partnership (RUN) – Nährstoffgemeinschaften für eine zukunftsfähige Landwirtschaft“ unter Leitung der Universität Stuttgart (ISWAR), run-projekt.de

seit 2020 Pflanzkohlen, die nach EBC C-Sink zertifiziert sind und generiert daraus Zertifikatseinnahmen, die zum Großteil den Endanwendern, in der Regel Landwirten, gutgeschrieben werden. Der Markt für PyCCS-Kohlenstoffsinken-Zertifikate wächst dynamisch und dadurch hat sich der Preis für diese Art von Senkenzertifikate von ca. 25 Euro im Jahr 2019 auf nun mehr als 100 Euro pro Tonne CO<sub>2</sub> erhöht. Im Moment handelt es sich hier um einen rein freiwilligen Markt, da die EU sowie die neue Bundesregierung jedoch bereits mit Kohlenstoffsinken rechnen, um Klimaneutralität zu erreichen, ist erwartbar, dass diese Senken mittelfristig in EU-Recht eingebunden werden. Das Umweltbundesamt rechnet mit Klimafolgekosten von 195 Euro pro Tonne CO<sub>2</sub>, wenn jedoch eine Gleichgewichtung der Interessen künftiger Generationen mit den Interessen heutiger Generationen erfolgt, steigt dieser Wert auf 680 Euro pro Tonne CO<sub>2</sub> im Jahr 2020 und bis auf 765 Euro pro Tonne im Jahr 2050.[50] Nachdem das Bundesverfassungsgericht im Jahr 2021 in einem richtungsweisenden Urteil das damalige Klimaschutzgesetz der vorherigen Bundesregierung teilweise für verfassungswidrig erklärt hat und dies explizit mit der Gerechtigkeit zwischen den Generationen begründete[51] ist es wahrscheinlicher geworden, dass der höhere Wert des UBA künftig Anwendung erfährt. Erwartungsgemäß sollten sich die Kosten von Kohlenstoffsinken-Zertifikaten zwischen den Kosten von Emissionsminderungsmaßnahmen auf der unteren Seite der Skala und den Klimafolgekosten auf der oberen Seite einpendeln. Sollten Kohlenstoffsinken-Zertifikate einen Wert von mehreren hundert Euro pro Tonne CO<sub>2</sub> erreichen, so werden Situationen auftreten, in denen Pflanzkohle, insbesondere solche von geringerer Qualität oder aus Reststoffen komplett durch Zertifikate bezahlt werden kann und damit theoretisch kostenlos als Rohstoff zur Verfügung steht.<sup>7</sup> Eine solche Entwicklung dürfte sich massiv auf die Nachfrageseite auswirken, da Pflanzkohle damit in vielen Industrien als Zuschlagsstoff interessant wird. Auch im Biogasbereich gibt es möglicherweise für einige Betreiber eine Preisschwelle, ab der Pflanzkohle auch als Additiv mit geringer Auswirkung auf den Mehrertrag dann attraktiv wird, wie bereits bei den Experteninterviews gezeigt wurde. Die Nachfrage nach sehr günstigen bis kostenlosen Pflanzkohlen dürfte auch das Interesse an Pyrolyse der Gärreste vorantreiben. Mit einer Pyrolyseanlage lassen sich aus Gärresten noch weitere Mengen Energie erzeugen, indem die

---

<sup>7</sup> Hierbei ist zu beachten, dass eine Tonne Kohlenstoff stöchiometrisch bedingt 3,6 Tonnen CO<sub>2</sub> entspricht. Unter Berücksichtigung des tatsächlichen Kohlenstoffgehalts von Pflanzkohle, sowie unter Abzug der Emissionen bei Herstellung, Verarbeitung und Transport und einer auf 100 Jahre projizierten Kohlenstoff-Verlustrate kann bei Holzkohle beispielsweise ein Wert von näherungsweise 2 Tonnen CO<sub>2</sub> pro Tonne Pflanzkohle erzielt werden. Bei einem Zertifikatswert von 100 Euro pro Tonne CO<sub>2</sub> erzeugt eine Tonne Pflanzkohle damit einen Zertifikate-Wert von 200 Euro. Dieser Wert muss jedoch fair zwischen Hersteller, Endanwendern und Dienstleistern in der Wertschöpfungskette aufgeteilt werden.

biologisch kaum mehr aufschließbaren Faserreste teilweise energetisch genutzt werden und teilweise zu Kohlenstoffsenken umgewandelt werden. Insofern der Preis des Gärrest-Pyrolysats durch Senkenzertifikate gedeckt wird, lässt sich dieser Rohstoff an umliegende Industriebetriebe abgeben. Ob bei der Rückführung in die eigene Anlage ein Zertifikat erstellt werden kann, müsste in einer eingängigeren Studie zu diesem Thema überprüft werden.

### **9.1.3 Industrienormen**

Durch das anhaltende Wachstum und die zunehmende Professionalisierung der Pflanzkohle-Branche, wird auch die Einführung von Normen immer wichtiger. Das European Biochar Certificate (EBC), das seit vielen Jahren als Branchenstandard im landwirtschaftlichen Bereich anerkannt ist, veröffentlicht zunehmend spezialisierte Standards für bestimmte Anwendungen.[52] Gleichzeitig entstehen in Industriebranchen, die sich für Pflanzkohle-Anwendung interessieren, wie beispielsweise Zementhersteller, Betonfertigteil-Hersteller oder Asphaltwerken erste Kenntnisse zu den erwünschten und unerwünschten Eigenschaften.

Da Pflanzkohle ein Rohstoff mit einer großen Bandbreite an chemischen und physikalischen Eigenschaften ist, werden die wachsende Erkenntnisse in den Abnehmer-Industrien voraussichtlich in spezifischen Anforderungen und Normen für Pflanzkohle-Additive gegossen. Anders als in der landwirtschaftlichen Anwendung oder in Biogasanlagen, die komplexe und träge biologische Systeme darstellen, lassen sich in den technischen Bereichen Versuchsreihen sehr viel einfacher und präziser durchführen, wodurch sich in diesen Branchen Know-How deutlich schneller entwickeln kann. Es ist zu erwarten, dass Erkenntnisse und Anforderungen aus der Industrie zu Rückkopplungen mit der Pyrolyse-Anlagentechnik und der Pflanzkohlen-Verarbeitung führen werden, wovon auch Landwirtschaft und Biogas profitieren können.

## **9.2 Konkurrenzsituation zwischen Pyrolyse und Biogas**

Da Pyrolyseanlagen ähnlich dezentral funktionieren wie Biogasanlagen und ebenfalls Strom und Wärme aus Biomasse produzieren können, entsteht das Potential einer Konkurrenzsituation.

Allerdings weisen beiden Technologien quasi keine Nutzungskonkurrenz auf, da Biogas leichter aufschließbare Fasern und Kohlenhydrate nutzt, während PyCCS mit jeder Biomasse funktioniert, auch z.B. mit ligninreichen Stoffen oder Biogas-Gärrest. Zudem bestehen Möglichkeiten der Synergie. So kann der nicht umsetzbare Gärrest einer Biogasanlage zusätzlich pyrolysiert werden. Im Falle eines Preisverfalls bei Pflanzkohle und eines weiteren Anstiegs der Düngerpreise sollte außerdem geprüft werden, ob es möglich ist Pflanzkohle in sehr großen Mengen in

Biogasfermenter einzuführen um damit einen wirksamen Pflanzkohle-Gärreste-Dünger zu erzeugen. Biogasanlagen und Pyrolyseanlagen können außerdem im parallelen Betrieb auf gemeinsame Komponenten, wie Gasmotoren, Gasfackeln, Netzanschlüsse und Wärmesenken zugreifen, zudem kann Biogas als Starter für die Pyrolyse eingesetzt werden und die Abwärme der Pyrolyse kann zur Konditionierung der Fermenter-Temperatur genutzt werden.

Im Zuge der Dekarbonisierung der Wirtschaft kommt der Methankomponente des Biogases eine wichtige Rolle zu. Zum einen wird die regelbare Nutzung von Biogas zur Spitzenlastabdeckung relevanter, das heißt, dass Biogas nicht mehr direkt vor Ort in Strom und Wärme umgewandelt werden sollte, insbesondere wenn kein Wärmeabnehmer zur Verfügung steht. Neben der Stromerzeugung wird Biogas auch in Prozessen der chemischen Industrie und der Metallurgie dringend benötigt, um fossilen Kohlenstoff zu ersetzen. Das bedeutet für Biogasanlagen-Betreiber, dass es künftig wichtiger wird Gas einzuspeisen. Hierzu muss das Biogas eine deutlich höhere Methankonzentration aufweisen, als dies aktuell der Fall ist. Eine Möglichkeit die Methankonzentration im Biogas anzuheben und damit auch die Umwandlung von Substrat in  $\text{CO}_2$  zu verhindern, ist die Nutzung von Hochdruck-Fermentern.

Im Sinne der Wärmewende wird es auf Dauer auch kaum mehr lukrativ eine Biogasanlagen mit Eigenverwertung des Biogases ohne den Verkauf von Nahwärme zu betreiben. Diese Erkenntnis betrifft auch Pyrolyseanlagen, die in der Regel ebenfalls Wärmeabnehmer benötigen. Sollte künftig mehr Biogas für die Industrienutzung ins Gasnetz eingespeist werden, könnten Pyrolyseanlagen die wegfallende Nahwärmeversorgung auffangen. Ebenso besteht auch bei Pyrolyse die Möglichkeit Gase und Öle aus dem Prozess auszuschleusen und der chemischen Industrie als Rohstoff zur Verfügung zu stellen, dies beeinträchtigt jedoch die Strom- und Wärmeerzeugung, da weniger Brennstoff zur Verfügung steht. Dieser Faktor muss daher immer auch mit Rücksicht auf die anderen erneuerbaren Energien in Planungen mitberücksichtigt werden. Alles in allem gibt es zahlreiche Möglichkeiten, wie Biogasherstellung und Pflanzkohleherstellung synergetisch betrieben werden können.

## 10 Fazit

Im Projekt konnte nicht nachgewiesen werden, dass die Beimischung von Pflanzkohle in NaWaRo-Biogasanlagen einen signifikanten Ertragszuwachs erzielt. Dies zeigt sich in Laborversuchen und in einem Praxistest, der jedoch aus verschiedenen Gründen statistisch nicht aussagekräftig ist. Es wurde nicht untersucht, ob durch den Einsatz von Pflanzkohle typische Probleme in einer Biogasanlage, wie Schwimmschichten oder Schwefelanreicherung, verhindert werden können. Interviews mit Betreibern von Biogasanlagen deuten jedoch darauf hin, dass der Einsatz Pflanzkohle insbesondere bei solchen Problemen als hilfreich wahrgenommen wird. Ebenso sind die Ergebnisse nicht ohne weitere auf Biogasanlagen übertragbar, die zur Entsorgung biogener Reststoffe betrieben werden.

Die Kaskadennutzung von Pflanzkohle, das heißt das Zufüttern von Pflanzkohle an Nutztiere und die Einbringung des Hofdüngers in die Biogasanlage ist unter den aktuellen Voraussetzungen der wahrscheinlichste Pfad, auf dem Pflanzkohle künftig in Biogasanlagen gelangt. Im Projekt konnte nachgewiesen werden, dass Pflanzkohle keine negativen Auswirkungen auf Biogasanlagen hat, sodass diese Kaskadennutzung für Biogasanlagenbetreiber unbedenklich ist und durch geeignete Maßnahmen unterstützt werden sollte. Pflanzkohle in der Tierfütterung kann die Tiergesundheit fördern, Tierarztkosten reduzieren und beim Einsatz bei Milchvieh die Zellzahlen in der Milch reduzieren.

Der Pflanzkohlemarkt wächst sowohl angebotsseitig, als auch nachfrageseitig. Der Handel von Kohlenstoffsenken-Zertifikaten sowie die Freigabe zusätzliche Ausgangsstoffe für die Pflanzkohle-Herstellung führt potentiell zu einer Preisreduktion auf dem Markt und neue Pflanzkohle-Arten bieten unter Umständen abweichende Eigenschaften zu den heute üblichen Holzkohlen. Diese Dynamik führt dazu, dass die hier präsentierten Ergebnisse in einigen Jahren wahrscheinlich einer Reevaluierung unterzogen werden müssen.

## Quellenverzeichnis

- [1] Statistisches Bundesamt, „Stromerzeugung im 1. Quartal 2021: Wieder mehr Strom aus konventionellen Energieträgern“, *Statistisches Bundesamt*. [https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/06/PD21\\_275\\_43312.html](https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2021/06/PD21_275_43312.html) (zugegriffen 27. Dezember 2021).
- [2] Umweltbundesamt und Geschäftsstelle der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat), „Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland unter Verwendung von Daten der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat)“. Umweltbundesamt, September 2021. Zugegriffen: 27. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2020.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=31](https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2020.pdf?__blob=publicationFile&v=31)
- [3] P. Lewicki, „Bioenergie“, *Umweltbundesamt*, 12. Juni 2013. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/bioenergie> (zugegriffen 27. Dezember 2021).
- [4] K. Lehmpfuhl, „Biogasanlagen“, *Umweltbundesamt*, 25. März 2015. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/industriebereiche/biogasanlagen> (zugegriffen 27. Dezember 2021).
- [5] AM Wonneberger, F Graf, A Lemmer, und R Reimert, „Two-stage pressurized anaerobic digestion—an invention to foster biogas injection into a natural gas grid“, in *International Gas Research Conference Proceedings*, 2011, Bd. 2, S. 903–915. Zugegriffen: 29. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://scholar.google.de/citations?view\\_op=view\\_citation&hl=de&user=OuuDTNEAAAAJ&art=20&pagesize=80&sortby=pubdate&alert\\_preview\\_top\\_rm=2&citation\\_for\\_view=OuuDTNEAAAAJ:ULOm3\\_A8WrAC](https://scholar.google.de/citations?view_op=view_citation&hl=de&user=OuuDTNEAAAAJ&art=20&pagesize=80&sortby=pubdate&alert_preview_top_rm=2&citation_for_view=OuuDTNEAAAAJ:ULOm3_A8WrAC)
- [6] Hinrich Neumann, „Praxisversuch in Biogasanlagen: Pflanzkohle erhöht Prozesseffizienz“, *top agrar*, 11. Mai 2021. Zugegriffen: 27. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.topagrar.com/energie/news/praxisversuch-in-biogasanlagen-pflanzkohle-erhoeht-prozesseffizienz-12564822.html>
- [7] Hinrich Neumann, „So wirkt Pflanzkohle im Fermenter“, *top agrar*, 18. März 2019. Zugegriffen: 27. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.topagrar.com/heftplus/so-wirkt-pflanzkohle-im-fermenter-10574455.html>
- [8] H.-P. Schmidt, N. Hagemann, F. Abächerli, J. Leifeld, und T. Bucheli, „Pflanzkohle in der Landwirtschaft. Hintergründe zur Düngertilgung und Potentialabklärung für die Schaffung von Kohlenstoff-Senken“, *Agroscope*, 2021. doi: 10.34776/AS112G.
- [9] H.-P. Schmidt, N. Hagemann, K. Draper, und C. Kammann, „The use of biochar in animal feeding“, *PeerJ*, Bd. 7, S. e7373, Juli 2019, doi: 10.7717/peerj.7373.
- [10] Harald Bier u. a., „EBC Whitepaper: Biochar-based carbon sinks to mitigate climate change“. Oktober 2020. Zugegriffen: 27. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://raw.githubusercontent.com/carbonfuture/PublicResources/master/Whitepaper\\_Biochar2020.pdf](https://raw.githubusercontent.com/carbonfuture/PublicResources/master/Whitepaper_Biochar2020.pdf)
- [11] M. Chiappero u. a., „Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 131, S. 110037, Okt. 2020, doi: 10.1016/j.rser.2020.110037.
- [12] K. Heitkamp u. a., „Monitoring of seven industrial anaerobic digesters supplied with biochar“, In Review, preprint, Mai 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-499198/v1.
- [13] H.-Y. Yuan, L.-J. Ding, E. F. Zama, P.-P. Liu, W. N. Hozzein, und Y.-G. Zhu, „Biochar Modulates Methanogenesis through Electron Syntrophy of Microorganisms with Ethanol as a Substrate“, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 52, Nr. 21, S. 12198–12207, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b04121.

- [14] Y. Zhang, X. Xu, P. Zhang, Ling Zhao, H. Qiu, und X. Cao, „Pyrolysis-temperature depended quinone and carbonyl groups as the electron accepting sites in barley grass derived biochar“, *Chemosphere*, Bd. 232, S. 273–280, Okt. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.225.
- [15] L. Yu, Y. Yuan, J. Tang, Y. Wang, und S. Zhou, „Biochar as an electron shuttle for reductive dechlorination of pentachlorophenol by *Geobacter sulfurreducens*“, *Sci. Rep.*, Bd. 5, Nr. 1, S. 16221, Nov. 2015, doi: 10.1038/srep16221.
- [16] L. Klüpfel, M. Keiluweit, M. Kleber, und M. Sander, „Redox Properties of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar)“, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 48, Nr. 10, S. 5601–5611, Mai 2014, doi: 10.1021/es500906d.
- [17] C. Zhang, N. Zhang, Z. Xiao, Z. Li, und D. Zhang, „Characterization of biochars derived from different materials and their effects on microbial dechlorination of pentachlorophenol in a consortium“, *RSC Adv.*, Bd. 9, Nr. 2, S. 917–923, 2019, doi: 10.1039/C8RA09410A.
- [18] A. Kappler, M. L. Wuestner, A. Ruecker, J. Harter, M. Halama, und S. Behrens, „Biochar as an Electron Shuttle between Bacteria and Fe(III) Minerals“, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, Bd. 1, Nr. 8, S. 339–344, Aug. 2014, doi: 10.1021/ez5002209.
- [19] A. Kappler und K. L. Straub, „Geomicrobiological Cycling of Iron“, *Rev. Mineral. Geochem.*, Bd. 59, Nr. 1, S. 85–108, Jan. 2005, doi: 10.2138/rmg.2005.59.5.
- [20] E. E. Roden u. a., „Extracellular electron transfer through microbial reduction of solid-phase humic substances“, *Nat. Geosci.*, Bd. 3, Nr. 6, S. 417–421, Juni 2010, doi: 10.1038/ngeo870.
- [21] S. Chen u. a., „Promoting Interspecies Electron Transfer with Biochar“, *Sci. Rep.*, Bd. 4, Nr. 1, S. 5019, Mai 2014, doi: 10.1038/srep05019.
- [22] F. Liu, A.-E. Rotaru, P. M. Shrestha, N. S. Malvankar, K. P. Nevin, und D. R. Lovley, „Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 5, Nr. 10, S. 8982–8989, Sep. 2012, doi: 10.1039/C2EE22459C.
- [23] J. M. Saquing, Y.-H. Yu, und P. C. Chiu, „Wood-Derived Black Carbon (Biochar) as a Microbial Electron Donor and Acceptor“, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, Bd. 3, Nr. 2, S. 62–66, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.estlett.5b00354.
- [24] L. Klüpfel, A. Piepenbrock, A. Kappler, und M. Sander, „Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments“, *Nat. Geosci.*, Bd. 7, Nr. 3, S. 195–200, März 2014, doi: 10.1038/ngeo2084.
- [25] T. Sun u. a., „Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon“, *Nat. Commun.*, Bd. 8, Nr. 1, S. 14873, März 2017, doi: 10.1038/ncomms14873.
- [26] M. Keiluweit, P. S. Nico, M. G. Johnson, und M. Kleber, „Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar)“, *Environ. Sci. Technol.*, Bd. 44, Nr. 4, S. 1247–1253, Feb. 2010, doi: 10.1021/es9031419.
- [27] N. Hagemann, K. Spokas, H.-P. Schmidt, R. Kägi, M. A. Böhler, und T. D. Bucheli, „Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon’s ABCs“, *Water*, Bd. 10, Nr. 2, Art. Nr. 2, Feb. 2018, doi: 10.3390/w10020182.
- [28] Z. Zhao, Y. Zhang, T. L. Woodard, K. P. Nevin, und D. R. Lovley, „Enhancing syntrophic metabolism in up-flow anaerobic sludge blanket reactors with conductive carbon materials“, *Bioresour. Technol.*, Bd. 191, S. 140–145, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.007.
- [29] S. Gezahegn, M. Sain, und S. C. Thomas, „Variation in Feedstock Wood Chemistry Strongly Influences Biochar Liming Potential“, *Soil Syst.*, Bd. 3, Nr. 2, Art. Nr. 2, Juni 2019, doi: 10.3390/soilsystems3020026.
- [30] V. A. Garten und D. E. Weiss, „The Quinone-Hydroquinone character of activated carbon and carbon black“, *Aust. J. Chem.*, Bd. 8, Nr. 1, S. 68–95, 1955, doi: 10.1071/ch9550068.
- [31] D. B. Wiedemeier u. a., „Aromaticity and degree of aromatic condensation of char“, *Org. Geochem.*, Bd. 78, S. 135–143, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.orggeochem.2014.10.002.
- [32] A. O’Toole u. a., „Miscanthus Biochar had Limited Effects on Soil Physical Properties, Microbial Biomass, and Grain Yield in a Four-Year Field Experiment in Norway“, *Agriculture*, Bd. 8, Nr. 11, Art. Nr. 11, Nov. 2018, doi: 10.3390/agriculture8110171.



- [33] N. Hagemann, T. D. Bucheli, H.-P. Schmidt, R. Kägi, M. Böhler, und C. S. McArdell, „Aktivkohle - Made in Switzerland!“, *Aqua Amp Gas*, S. 32–38, 2019.
- [34] J. Huang u. a., „Insights into redox mediator supplementation on enhanced volatile fatty acids production from waste activated sludge“, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, Bd. 26, Nr. 26, S. 27052–27062, Sep. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05927-z.
- [35] X. Wang u. a., „Biogas production improvement and C/N control by natural clinoptilolite addition into anaerobic co-digestion of Phragmites australis, feces and kitchen waste“, *Bioresour. Technol.*, Bd. 180, S. 192–199, März 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.12.023.
- [36] Wolfgang Richter u. a., „Untersuchungen zu den Trockenmasseverlusten in Siloanlagen mit unterschiedlicher Abdeckung“. LfL, November 2011.
- [37] Deutsches Maiskomitee e.V. (DMK), „Flächenerträge von Körnermais und Silomais in Deutschland“. Juni 2021. Zugegriffen: 23. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.maiskomitee.de/Fakten/Statistik/Deutschland/Fl%C3%A4chenertr%C3%A4ge>
- [38] M. A. Abdel-Wahhab, A. A. El-Kady, A. M. Hassan, O. M. Abd El-Moneim, und S. H. Abdel-Aziem, „Effectiveness of activated carbon and Egyptian montmorillonite in the protection against deoxynivalenol-induced cytotoxicity and genotoxicity in rats“, *Food Chem. Toxicol.*, Bd. 83, S. 174–182, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.fct.2015.06.015.
- [39] M. Devreese, G. Antonissen, P. De Backer, und S. Croubels, „Efficacy of Active Carbon towards the Absorption of Deoxynivalenol in Pigs“, *Toxins*, Bd. 6, Nr. 10, Art. Nr. 10, Okt. 2014, doi: 10.3390/toxins6102998.
- [40] M. Devreese u. a., „New bolus models for in vivo efficacy testing of mycotoxin-detoxifying agents in relation to EFSA guidelines, assessed using deoxynivalenol in broiler chickens“, *Food Addit. Contam. Part A*, Bd. 29, Nr. 7, S. 1101–1107, Juli 2012, doi: 10.1080/19440049.2012.671788.
- [41] G. Avantaggiato, M. Solfrizzo, und A. Visconti, „Recent advances on the use of adsorbent materials for detoxification of Fusarium mycotoxins“, *Food Addit. Contam.*, Bd. 22, Nr. 4, S. 379–388, Apr. 2005, doi: 10.1080/02652030500058312.
- [42] G. Avantaggiato, R. Havenaar, und A. Visconti, „Assessing the zearalenone-binding activity of adsorbent materials during passage through a dynamic in vitro gastrointestinal model“, *Food Chem. Toxicol.*, Bd. 41, Nr. 10, S. 1283–1290, Okt. 2003, doi: 10.1016/S0278-6915(03)00113-3.
- [43] G. Avantaggiato, R. Havenaar, und A. Visconti, „Evaluation of the intestinal absorption of deoxynivalenol and nivalenol by an in vitro gastrointestinal model, and the binding efficacy of activated carbon and other adsorbent materials“, *Food Chem. Toxicol.*, Bd. 42, Nr. 5, S. 817–824, Mai 2004, doi: 10.1016/j.fct.2004.01.004.
- [44] M. Solfrizzo, M. R. Carratu, G. Avantaggiato, F. Galvano, A. Pietri, und A. Visconti, „Ineffectiveness of activated carbon in reducing the alteration of sphingolipid metabolism in rats exposed to fumonisin-contaminated diets“, *Food Chem. Toxicol.*, Bd. 39, Nr. 5, S. 507–511, Mai 2001, doi: 10.1016/S0278-6915(00)00160-5.
- [45] M. Solfrizzo, A. Visconti, G. Avantaggiato, A. Torres, und S. Chulze, „In vitro and in vivo studies to assess the effectiveness of cholestyramine as a binding agent for fumonisins“, *Mycopathologia*, Bd. 151, Nr. 3, S. 147–153, Sep. 2001, doi: 10.1023/A:1017999013702.
- [46] H. Schmidt u. a., „Biochar in agriculture – A systematic review of 26 global meta-analyses“, *GCB Bioenergy*, Bd. 13, Nr. 11, S. 1708–1730, Nov. 2021, doi: 10.1111/gcbb.12889.
- [47] L. Van Zwieten u. a., „Pyrolysing poultry litter reduces N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluxes“, *Sci. Total Environ.*, Bd. 465, S. 279–287, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.054.
- [48] C. Werner, H.-P. Schmidt, D. Gerten, W. Lucht, und C. Kammann, „Biogeochemical potential of biomass pyrolysis systems for limiting global warming to 1.5°C“, *Environ. Res. Lett.*, Bd. 13, Nr. 4, S. 044036, Apr. 2018, doi: 10.1088/1748-9326/aabb0e.
- [49] Hans-Peter Schmidt, Claudia Kammann, und Nikolas Hagemann, „Zertifizierung des C-Senken Potentials von Pflanzkohle, Version 2.1D vom 25. Januar 2021“. Ithaka Institute, 25. Januar 2021. Zugegriffen: 29. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.european-biochar.org/media/doc/139/c-de\\_senken-potential\\_2-1.pdf](https://www.european-biochar.org/media/doc/139/c-de_senken-potential_2-1.pdf)

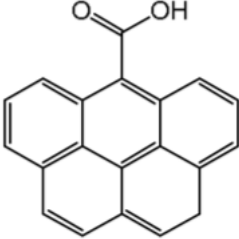
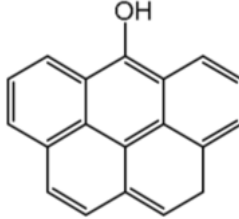
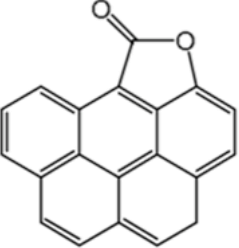
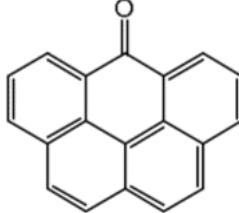
- [50] Astrid Matthey und Björn Bünger, „Methodenkonvention 3.1 zur Ermittlung von Umweltkosten“. Umweltbundesamt, Dezember 2020. Zugegriffen: 23. Dezember 2021. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2020-12-21\\_methodenkonvention\\_3\\_1\\_kostensaetze.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2020-12-21_methodenkonvention_3_1_kostensaetze.pdf)
- [51] Bundesverfassungsgericht (Presse), „Verfassungsbeschwerden gegen das Klimaschutzgesetz teilweise erfolgreich“, 29. April 2021. <https://www.bundesverfassungsgericht.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/2021/bvg21-031.html> (zugegriffen 23. Dezember 2021).
- [52] Hans-Peter Schmidt *u. a.*, „European Biochar Certificate (EBC) - guidelines version 9.5G“, Nr. 9.5G, Aug. 2021, doi: 10.13140/RG.2.1.4658.7043.

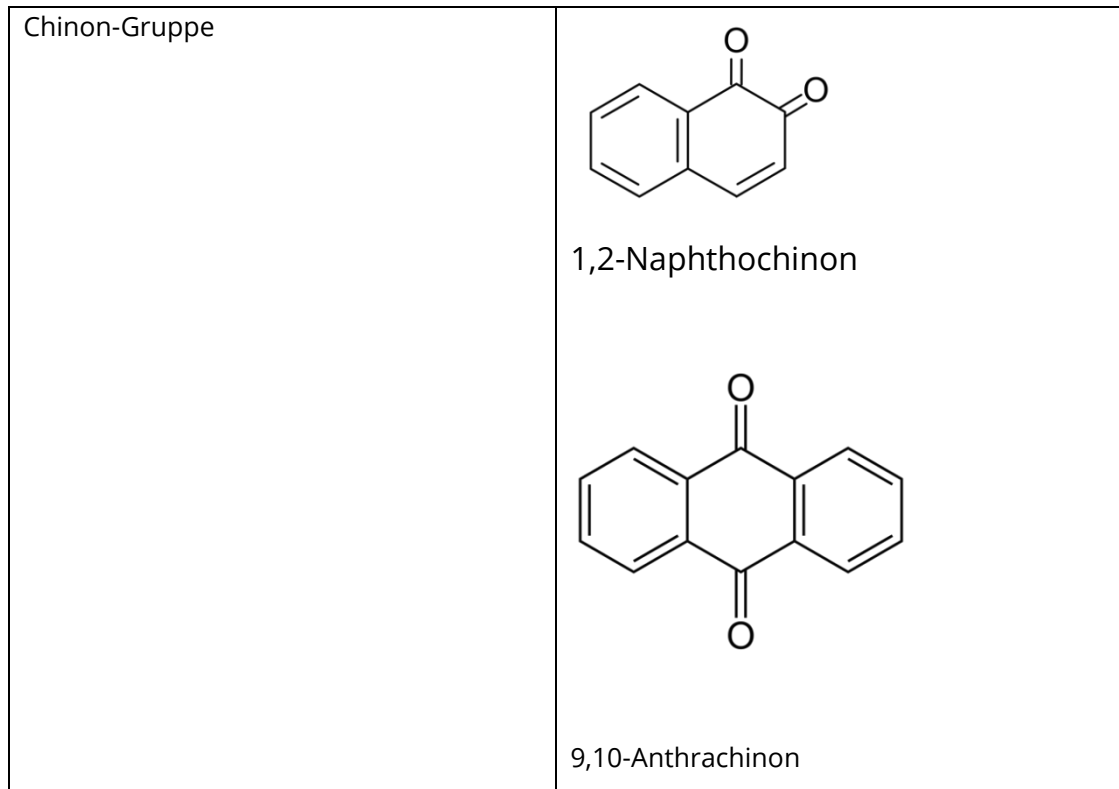
# Anhang

## 1 Literaturrecherche

**Tabelle 8:** Übersicht über sauerstoffhaltige und redox-aktive funktionelle Gruppen auf der Pflanzkohle (Quellen: Carboxyl, Phenol, Carbonyl, Lacton-Gruppe<sup>20</sup>; Chinon-Gruppe:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Anthrachinon>, <https://de.wikipedia.org/wiki/1,2-Naphthochinon>)

Carboxyl-Gruppe	
Phenol-Gruppe	
Lacton-Gruppe	
Carbonyl-Gruppe	



## 2 Pflanzkohlen

Die Eigenschaften der ausgewählten Pflanzkohlen sind im Folgenden tabellarisch beschrieben. Folgende Abkürzungen werden verwendet: **An:** im Anlieferungszustand (mit Wasser, nicht zerkleinert); **wf:** im wasserfreien Zustand; **iA:** bezogen auf die Asche (550°C)

Eigenschaften	Einheit t	Typ 1	Typ 2	Typ 3
<b>Beschreibung Anlieferungszustand</b>		Grobe Stücke mit wenig Staubanteil	Feines Pulver mit vereinzelt größeren Stücken mit geringer Dichte	Grobe Stücke mit wenig, bis moderatem Staubanteil

Eigenschaften	Einheit t	Typ 1	Typ 2	Typ 3
<b>Ausgangsmaterial</b>		Überwiegend Buchenholz; FSC-Zertifikat	Hartholz; PEFC- Zertifikat	Hartholz PEFC- Zertifikat
<b>Schüttdichte, An</b>	kg/m <sup>3</sup>	199	218	124
<b>Gesamtwassergehalt, An</b>	Ma.-%	4,4	29,8	1,5
<b>spezifische Oberfläche (BET)</b>	m <sup>2</sup> /g	252	292	n.n.
<b>Reindichte/Wahre Dichte</b>	g/cm <sup>3</sup>	1,4	1,9	1,6
<b>Aschegehalt (550°C), wf</b>	Ma.-%	2,9	7,6	1,8
<b>Kohlenstoff, wf</b>	Ma.-%	85,8	89,6	93,7
<b>Stickstoff, gesamt, wf</b>	Ma.-%	0,44	0,46	0,52
<b>Sauerstoff, wf</b>	Ma.-%	8,8	4,2	2,8
<b>TIC (Gesamter anorganischer Kohlenstoff), wf</b>	Ma.-%	0,2	0,8	0,1
<b>Carbonate-CO<sub>2</sub>, wf</b>	Ma.-%	0,9	2,8	0,5
<b>Kohlenstoff, organisch, wf</b>	Ma.-%	85,6	88,8	93,6
<b>H/C Verhältnis (molar)</b>		0,41	0,06	0,21
<b>H/Corg Verhältnis (molar)</b>		0,41	0,06	0,21
<b>O/C Verhältnis (molar)</b>		0,077	0,035	0,022
<b>Schwefel, gesamt</b>	Ma.-%	0,03	0,03	<0,03
<b>pH in CaCl<sub>2</sub></b>		7,1	8,9	7,5
<b>Leitfähigkeit</b>	µS/cm	176	2010	58
<b>Salzgehalt</b>	g/kg	0,983	3,86	0,08
<b>Salzgehalt</b>	g/l	0,196	0,841	0,01
<b>Arsen (As)</b>	mg/kg	< 0,8	<0,8	0,048
<b>Blei (Pb)</b>	mg/kg	97	<2	4,9
<b>Cadmium (Cd)</b>	mg/kg	< 0,2	<0,2	0,0035
<b>Kupfer (Cu)</b>	mg/kg	5	10	3
<b>Nickel (Ni)</b>	mg/kg	2	8	1
<b>Quecksilber (Hg)</b>	mg/kg	< 0,07	<0,07	<0,0020
<b>Zink (Zn)</b>	mg/kg	19	46	37
<b>Chrom (Cr)</b>	mg/kg	1	4	2

Eigenschaften	Einheit t	Typ 1	Typ 2	Typ 3
<b>Bor (B)</b>	mg/kg	12	27	6
<b>Mangan (Mn)</b>	mg/kg	404	153	496
<b>Phosphor als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, iA</b>	Ma.-%	3,2	2,5	2,6
<b>Magnesium als MgO, iA</b>	Ma.-%	4,2	4,7	5,3
<b>Calcium als Calciumoxid, iA</b>	Ma.-%	34,7	40,4	31,8
<b>Kalium als K<sub>2</sub>O, iA</b>	Ma.-%	11,7	13,7	10,3
<b>Natrium als Na<sub>2</sub>O, iA</b>	Ma.-%	0,3	0,6	1
<b>Eisen als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iA</b>	Ma.-%	0,3	0,7	0,8
<b>Silicium als SiO<sub>2</sub>, iA</b>	Ma.-%	2,2	5,2	8,1
<b>Schwefel als SO<sub>3</sub>, iA</b>	Ma.-%	2,2	1,5	12,6
<b>Calcium (Ca) , iA</b>	Ma.-%	0,7	2,2	0,4
<b>Eisen (Fe) , iA</b>	Ma.-%	0	0	0
<b>Kalium (K) , iA</b>	Ma.-%	0,3	0,9	0,2
<b>Magnesium (Mg) , iA</b>	Ma.-%	0,1	0,2	0,1
<b>Natrium (Na) , iA</b>	Ma.-%	0	0	0
<b>Phosphor (P) , iA</b>	Ma.-%	0	0,1	0
<b>Schwefel, iA</b>	Ma.-%	0	0	0,1
<b>Silicium (Si) , iA</b>	Ma.-%	0	0,2	0,1
<b>Summe 16 EPA-PAK exkl.BG</b>	mg/kg	14,9	2,8	1,2

### 3 Zusätzliche Informationen zu Batchversuchen

#### Zusätzliche Diagramme zu Fragenkomplex 2

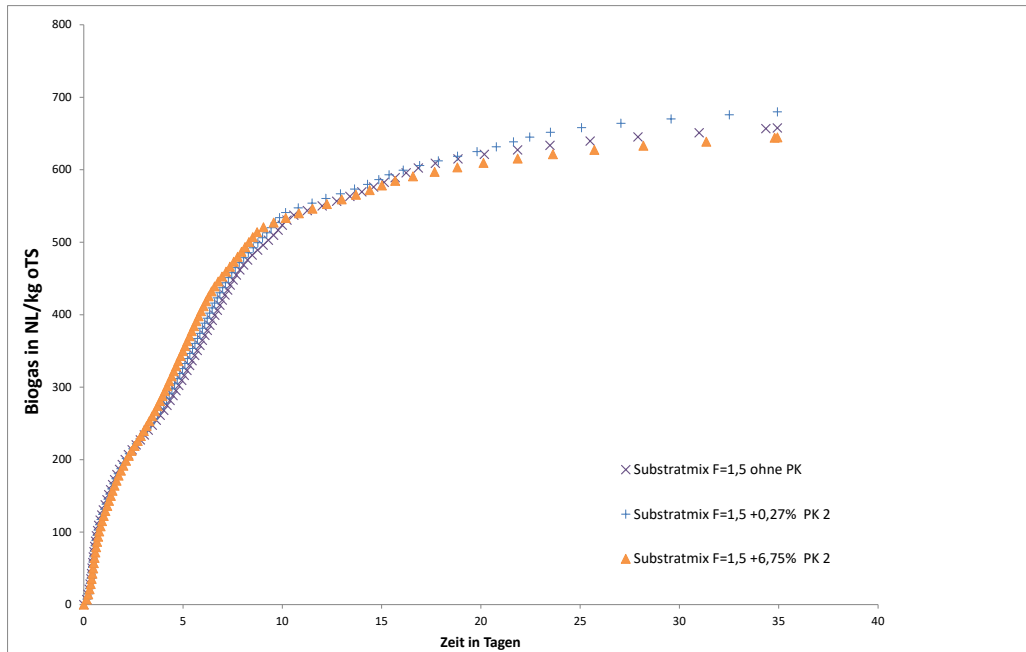


Abbildung 41: Einfluss erhöhter Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne/0,27% PK2/ 6,75% PK2) auf die Biogasausbeute

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb.6:** Kein signifikanter Einfluss auf Biogasbildungskinetik und Biogasausbeute bei variabler Pflanzkohlen-Konzentration (0,27% und 6,75% PK2) festzustellen.

## Pflanzkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

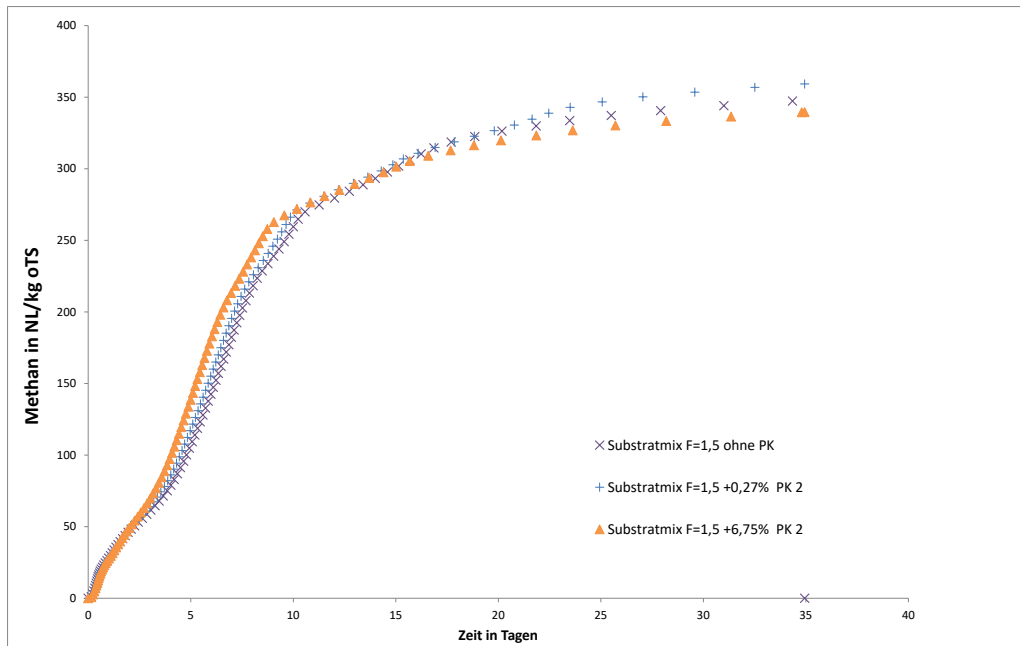


Abbildung 42: Einfluss erhöhter Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne/ 0,27% PK2/ 6,75% PK2) auf die Methanausbeute

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb. 7:** Kein signifikanter Einfluss auf Methanbildungskinetik und Methanausbeute bei variabler Pflanzkohlen-Konzentration (0,27% und 6,75% PK2) festzustellen.

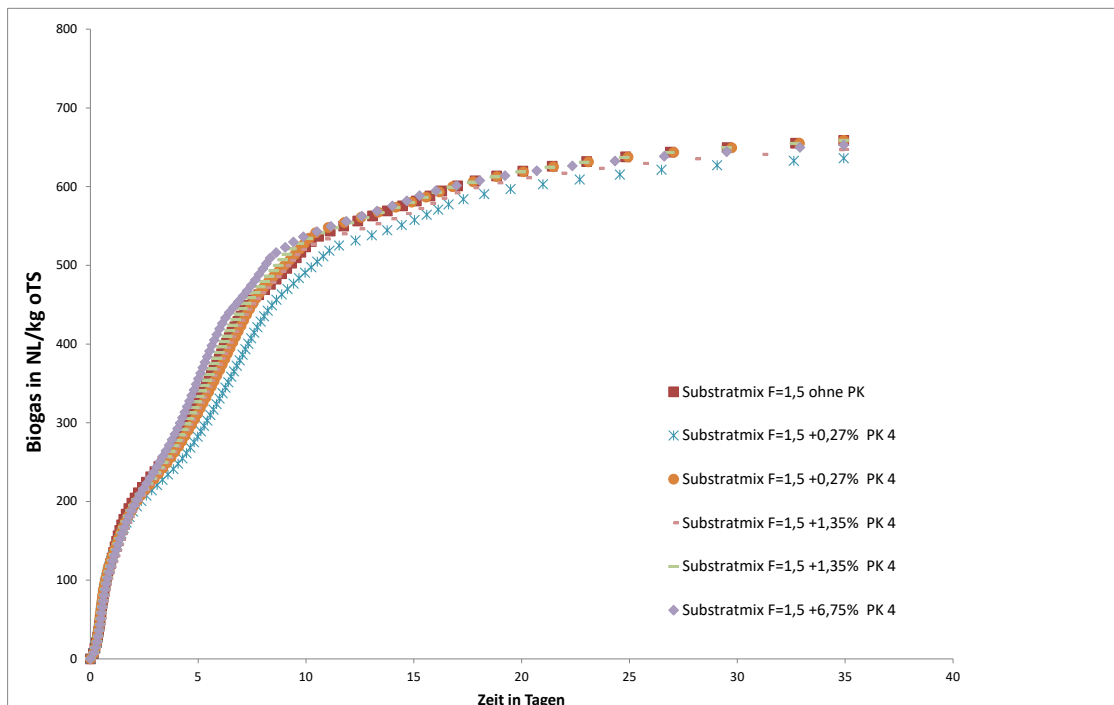


Abbildung 43: Einfluss erhöhter Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne/ 0,27% PK4/ 1,35% PK4/ 6,75% PK4) auf die Biogasausbeute



**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb. 8:** Kein signifikanter Einfluss auf Biogasbildungskinetik und Biogausbeute bei variabler Pflanzkohlen-Konzentration (0,27%, 1,35% und 6,75% PK4) festzustellen.

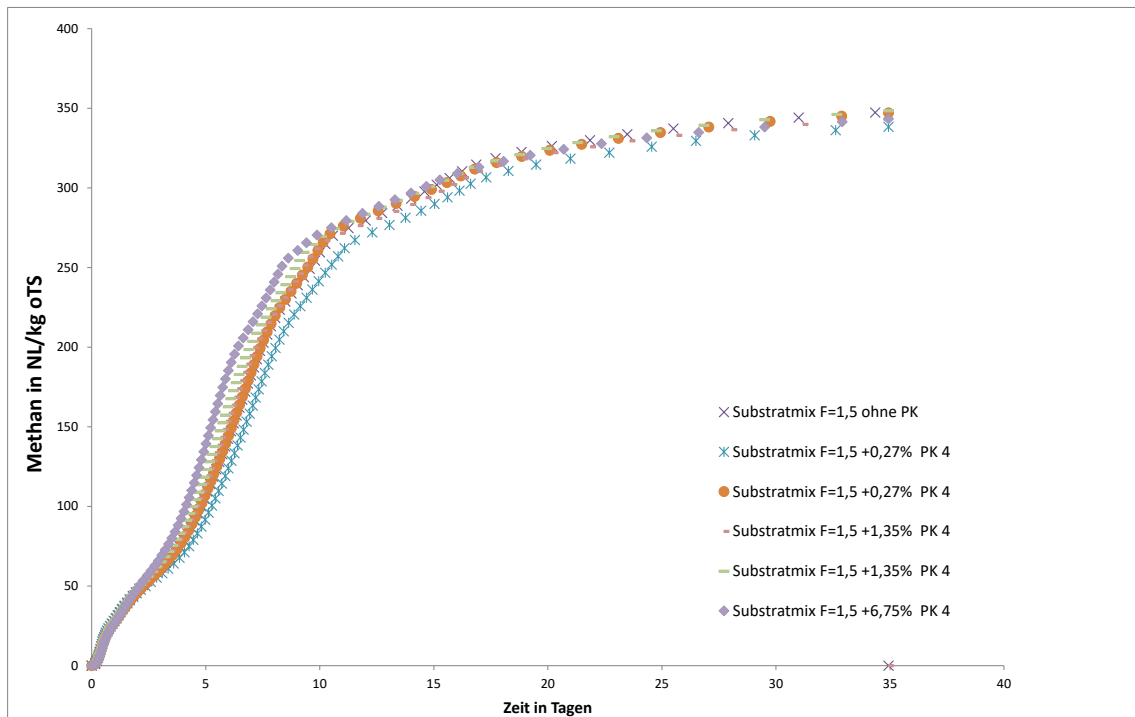


Abbildung 44: Einfluss erhöhter Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne/ 0,27% PK4/ 1,35% PK4/ 6,75% PK4) auf die Methanausbeute

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb. 9:** Kein signifikanter Einfluss auf Methanbildungskinetik und Methanausbeute bei variabler Pflanzkohlen-Konzentration (0,27%, 1,35% und 6,75% PK4) festzustellen.

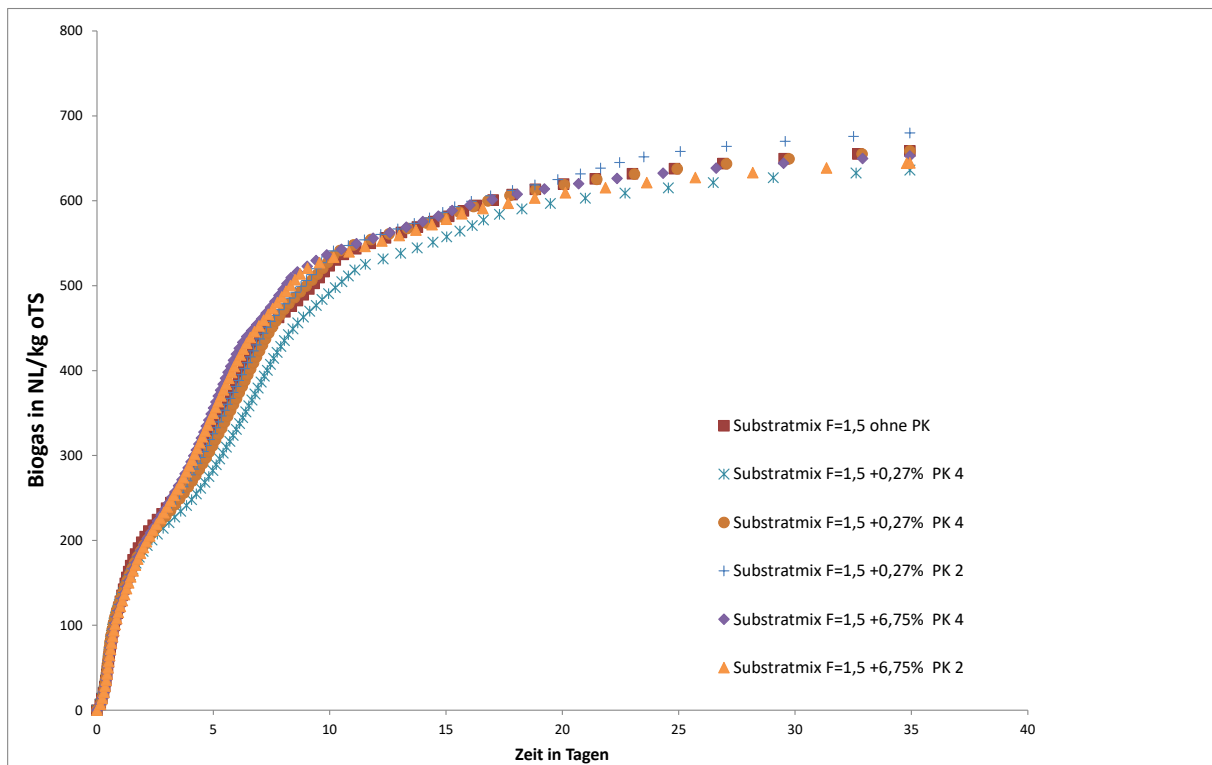


Abbildung 45: Vergleich mit PK2 und PK4 mit verschiedenen Konzentrationen (ohne/ 0,27%/ 6,75%)

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb.10:** Kein signifikanter Einfluss auf Biogasbildungskinetik und Biogausausbeute bei variabler Pflanzkohlen-Konzentration (0,27%, 6,75%) und variabler Pflanzkohlensorte (PK2 und PK4) festzustellen.

Zusätzliche Diagramme zu Fragenkomplex 3

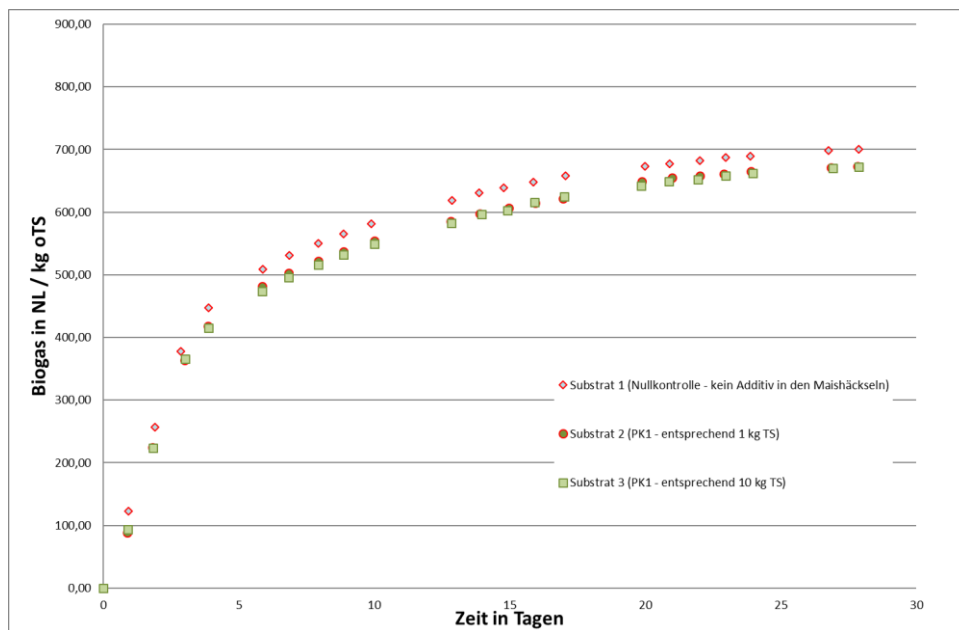


Abbildung 46: Einfluss variabler Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne / 0,1% / 1,0%) auf die Biogasbildungskinetik und Biogasausbeute von Pflanzkohle PK1 aus Teststand 1

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb.11:** Kein signifikanter Einfluss auf Biogasbildungskinetik und Biogasausbeute bei variabler Pflanzkohlen-Konzentration (ohne, 0,1%, 1,0%).

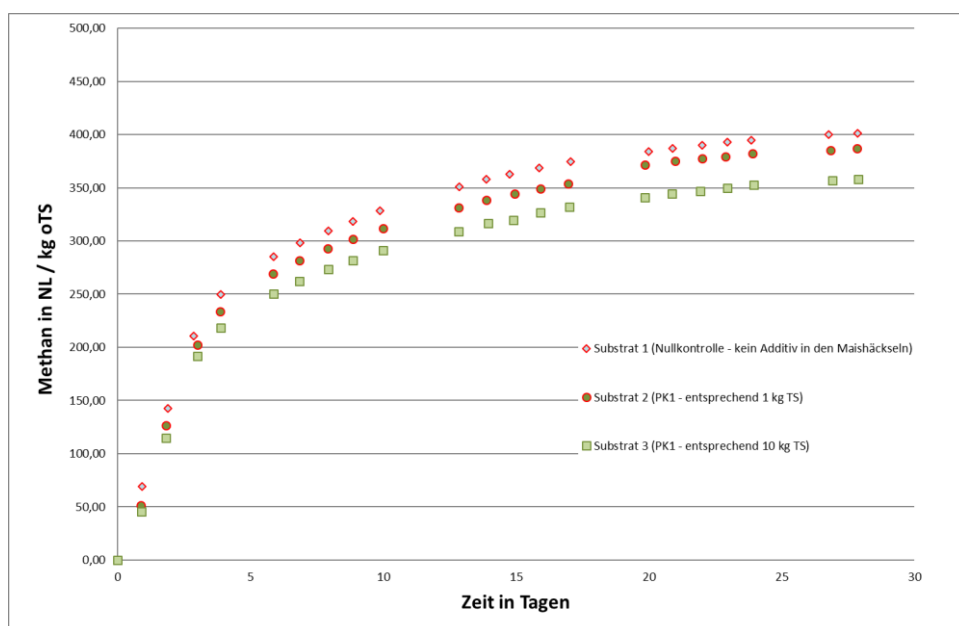


Abbildung 47: Einfluss variabler Pflanzkohle-Konzentrationen (ohne / 0,1% / 1,0%) auf die Methanbildungskinetik und Methanausbeute von Pflanzkohle PK1 aus Teststand 1

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb. 12:** Kein signifikanter Einfluss auf Methanbildungskinetik. Geringfügig niedrigere Methanausbeute bei PK1 1,0% im Vergleich zu PK 1 0,1% festzustellen (- 7,5 %).

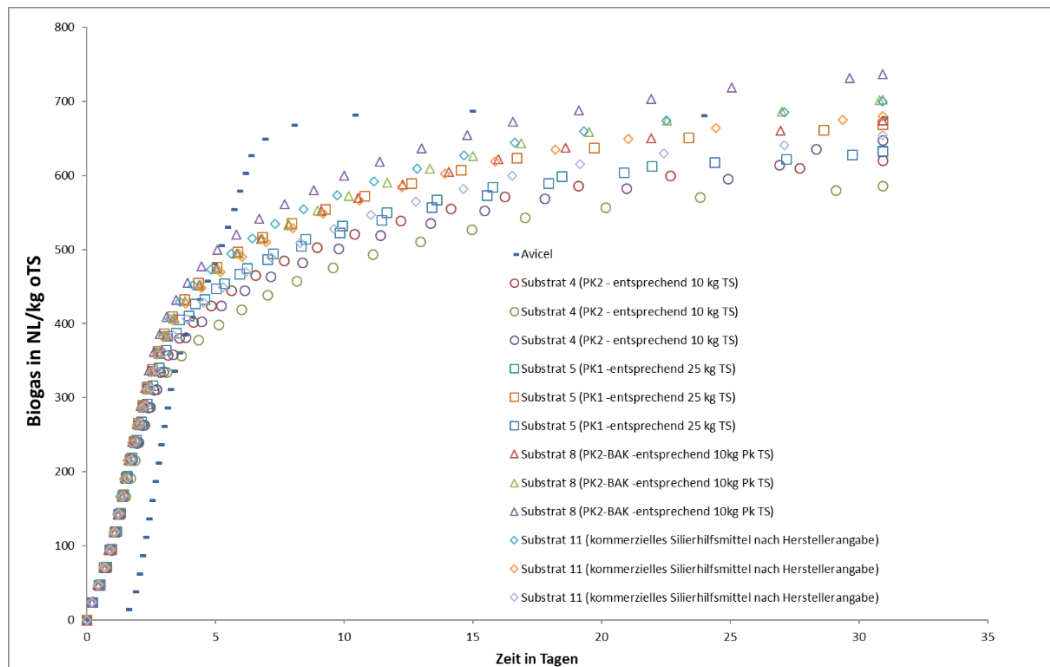


Abbildung 48: Einfluss verschiedener Pflanzkohle-Konzentrationen (2,5% PK1/ 1,0% PK2/ 1,0% PK2-BAK) sowie Einfluss kommerzielles Silierhilfsmittel auf die Biogasausbeute aus Teststand 2

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb. 13:** Auch Zusatz 2,5% PK1 führt zu keiner signifikanten Änderung auf Biogasbildungskinetik (vgl. mit Abb. 11). Biogasausbeuten bei gleicher Pflanzkohlen-Konzentration (1,0%) aber unterschiedlicher Pflanzkohlen (PK1 und PK2) führen zu unterschiedlichen Biogasausbeuten aber zu keinen nennenswerten Änderungen der Biogasbildungskinetik.

## Pflanzkohle zur Steigerung des Methanertrags in Biogasanlagen

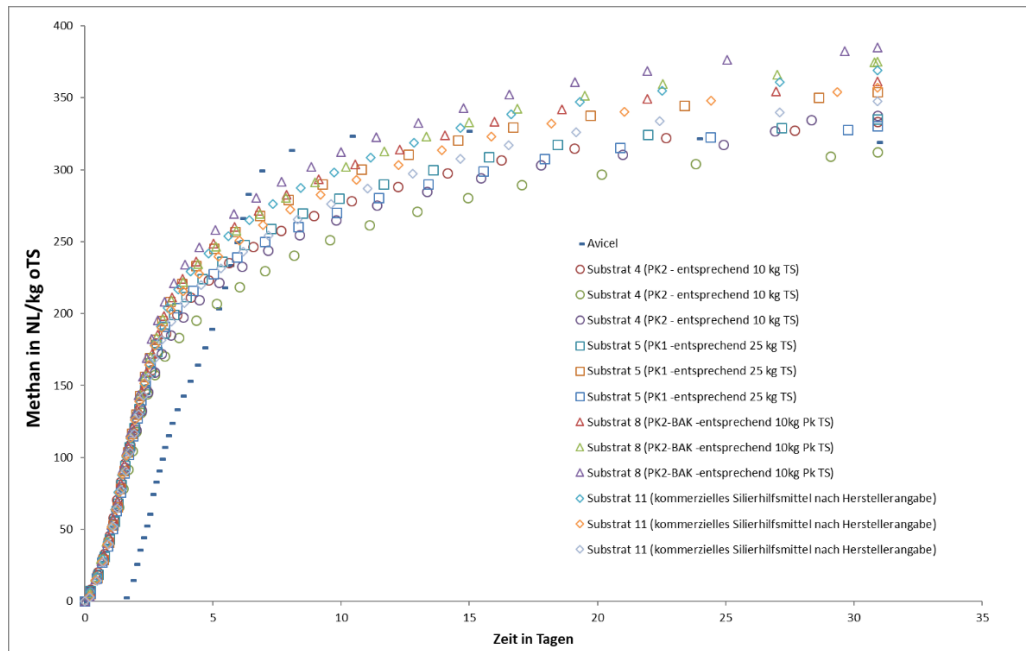
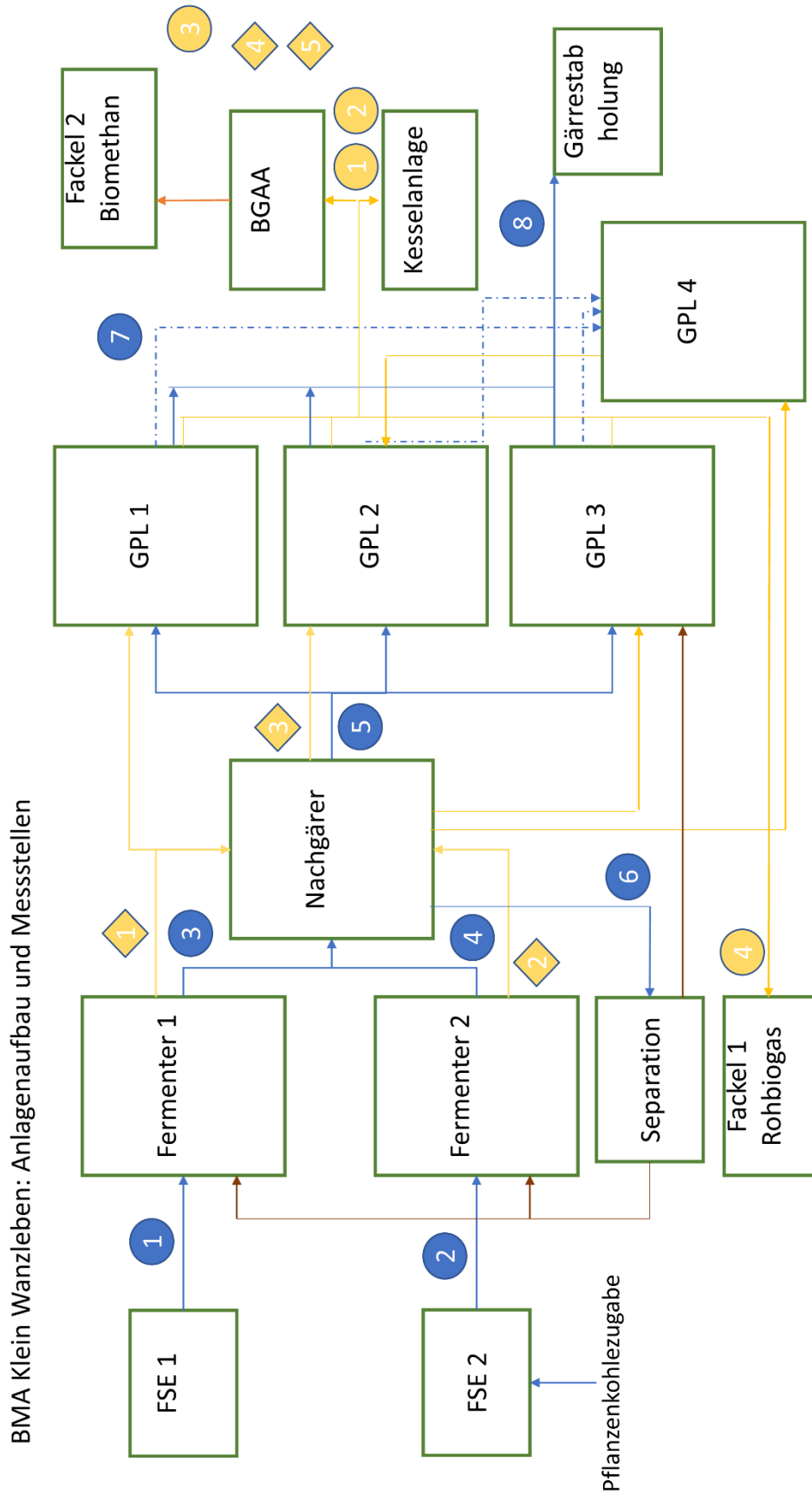


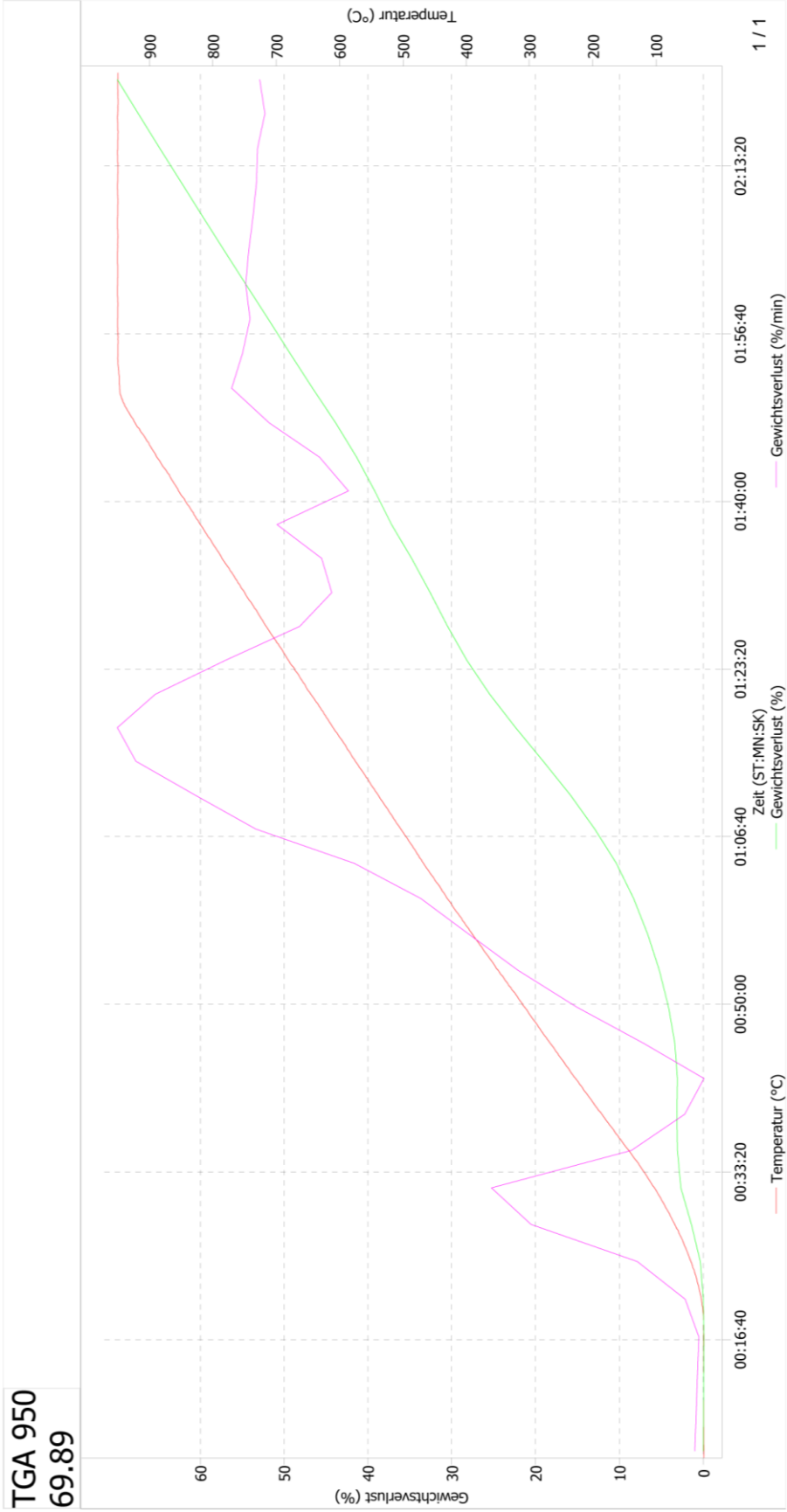
Abbildung 49: Einfluss verschiedener Pflanzkohle-Konzentrationen (2,5% PK1/ 1,0% PK2/ 1,0% PK2-BAK) sowie Einfluss kommerzielles Silierhilfsmittel auf die Methanausbeute aus Teststand 2

**Zusammenfassende Schlussfolgerung Abb. 14:** Auch Zusatz 2,5% PK1 führt zu keiner signifikanten Änderung auf Methanbildungskinetik (vgl. mit Abb. 12). Methanausbeuten bei gleicher Pflanzkohlen-Konzentration (1,0%) aber unterschiedlicher Pflanzkohlen (PK1 und PK2) führen zu unterschiedlichen Methanausbeuten aber zu keinen nennenswerten Änderungen der Methanbildungskinetik.

## 4 Anlagenschema



# 5 Thermogravimetrie-Analyse PK1



## 6 Fragebogen Praxisinterviews

Interviewer	Datum
Anlagenname	Standort
Gesprächspartner	Position des Gesprächspartners auf der Anlage (Besitzer, Technischer Leiter, etc.)

1 Wie groß ist die Anlage (Leistung, Anzahl der Fermenter, Nachgärer)?

2 Erzeugt die Anlage Strom oder speist sie Gas ins Netz ein?

3 Welche Rohstoffe verwendet die Anlage? Unterscheidet sich Ihre Anlage in irgendwelchen Punkten substantiell von einer NaWaRo-Anlage

4 Ändern sich die Rohstoffe über das Jahr und wenn ja wie?



- 5 Welche Messtechnik befindet sich an der Anlage und wie werden Daten erfasst, aufgezeichnet und gespeichert?

- 6 Wie und wie häufig wird das Substrat beprobt? Welche anderen Laboranalysen werden wie oft durchgeführt

- 7 Welche Probleme sind bei der Anlage in den letzten 3 Jahren aufgetreten?

- 8 Wie lange traten oder treten die Probleme auf?

- 9 Welche Probleme konnten behoben werden und wie?

- 10 Welche Zuschlagstoffe (Spurenelemente, Fällungsmittel / alle außer Pflanzenkohle) werden der Anlage in welchen Mengen und seit wann zugesetzt?

- 11 Seit wann bzw. von wann bis wann wird/wurde Pflanzenkohle eingesetzt?

12 Welche Menge Pflanzenkohle wurde verwendet? Über welchen Zeitraum (immer gleich viel oder variabel)?

13 Welche Menge Pflanzenkohle wurde zur Erstimpfung verwendet

14 Werden Sie weiterhin Pflanzenkohle einsetzen?

15 Wenn nein, welche Faktoren müsste sich ändern, damit Sie Ihre Meinung ändern?

16 Welche Vorteile wurden durch die Anwendung von Pflanzenkohle erreicht?

17 Lassen sich die Vorteile durch Pflanzenkohle quantifizieren? Wenn mehrere Vorteile genannt werden, wie würden Sie diese priorisieren?

18 Rechtfertigen die Vorteile den finanziellen Aufwand der Pflanzkohle und warum / warum nicht?

19 Gibt es durch die Pflanzkohle mehr Arbeitsaufwand und wenn ja, ließe sich das technisch lösen?

20 Wer nimmt die Gärreste ab?

- a. Werden die Gärreste vermarktet?
- b. Macht die Anreicherung mit Pflanzkohle die Gärreste wertvoller?
- c. Wird die Anreicherung mit Pflanzkohle den Abnehmern mitgeteilt?

Vielen Dank für Ihre Teilnahme