

Fachverband Biogas e.V.  
Angerbrunnenstraße 12  
85356 Freising

Telefon +49(0)81 61/98 46 60  
Telefax +49(0)81 61/98 46 70  
E-Mail [info@biogas.org](mailto:info@biogas.org)

Fachverband Biogas e.V. · Angerbrunnenstraße 12 · 85356 Freising

Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und  
Verbraucherschutz  
z.Hd. Herrn Markus Huober  
Referat 511 Pflanzenbau  
Rochusstraße 1  
53123 Bonn

Präsident: Josef Pellmeyer  
Stellvertretender Präsident:  
Dr. Hans Friedmann  
Geschäftsführer:  
Dr. Claudius da Costa Gomez

Registergericht  
Amtsgericht Freising: VR 776  
Ust-IdNr. DE195440855  
Steuer-Nr. 115/108/20322

GLS Gemeinschaftsbank eG  
Kto.-Nr. 8 020 890 000  
BLZ 430 609 67  
BIC/SWIFT GENODEM1GLS  
IBAN  
DE69 4306 0967 8020 890000

Ihre Zeichen, Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Telefon/Fax	Freising,
	<b>FvB/wi</b>	-65/-70	25.01.12

## Öffnung der Düngemittelverordnung für weitere Nickelhaltige Aufbereitungshilfsmittel

Sehr geehrter Herr Huober,

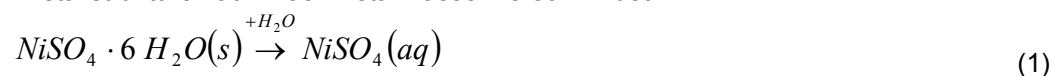
in dem Entwurf zum Neuerlass der Düngemittelverordnung vom 18.08.2011 wurde in der Anlage 2 Tabelle 8.1 in der Zeile 8.1.6 für Nickel in der Formulierung Nickelsulfathexahydrat als Aufbereitungshilfsmittel zur Unterstützung der Methanbildung während der Vergärung eine Freistellung vom Grenzwert für Nickel nach Tabelle 1.4 Zeile 1.4.6 aufgenommen. Diese Regelung wird vom Fachverband Biogas e.V. sehr begrüßt, da ein gezielter Einsatz von Nickel in Biogasanlagen bisher an den Grenzwerten der Tabelle 1.4 scheitert. Durch die Einstellung eines für den Vergärungsprozess optimalen Nickelgehaltes kann der Biogasertrag vergrößert und dadurch die Effizienz von Biogasanlagen stark erhöht werden.

Jedoch wurde in dem Entwurf lediglich für Nickelsulfathexahydrat der Grenzwert nach Anlage 2 Tabelle 1.4 Zeile 1.4.6 ausgesetzt. In wissenschaftlichen Untersuchungen wurden für weitere Nickelverbindungen vergleichbare Ergebnisse erzielt, die in dem Entwurf zum Neuerlass der Düngemittelverordnung noch nicht berücksichtigt sind. Daher regen wir als Fachverband Biogas e.V. die Aufnahme weiterer Nickelverbindungen in die Düngemittelverordnung an. Konkret schlagen wir vor, die Verbindung **Nickelsulfathexahydrat** durch folgende Formulierung zu ersetzen:

1. **feste Nickelsalze und Nickellösungen**, z.B. als Sulfat, Chlorid, Phosphat, Carbonat, Nitrat, Acetat, Citrat
2. **Nickelkomplexe in wässriger Lösung**, z.B. als Komplex mit Chelatkomplexbildnern wie EDTA, NTA, DETA, DTPA, Zitronensäure, Oxalsäure, Weinsäure; als Aminosäurekomplex; als Komplex mit Sauerstoffsäuren des Phosphors

### Begründung für Punkt 1:

Bringt man Nickel(II)Sulfathexahydrat in Wasser ein, so lösen sich in einem ersten Schritt die Kristallstrukturen auf. Das Kristallwasser verschwindet.

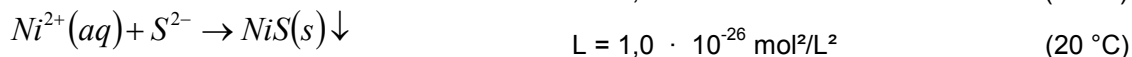


Anschließend dissoziiert das Salz in Wasser



Nickelsulfat hat eine Löslichkeit von 380 g/L bei 20 °C. Als Spurenelement in hoher Verdünnung liegt es daher stets vollständig dissoziiert vor. Das Anion des Nickelsalzes ist somit irrelevant. Auch Nickelchlorid (612 g/L), Nickelnitrat (3360 g/L) und Nickelacetat (160 g/L) sind leicht löslich.

Im Biogasreaktor sind die durch die Spurenelemente eingetragenen Anionen in der Unterzahl. Es dominieren die Anionen Carbonat, bzw. Hydrogencarbonat, Sulfid, Hydrogensulfid sowie Hydroxid. Diese bilden mit Nickel wiederum schwerlösliche Salze, wenn die jeweiligen Löslichkeitsprodukte überschritten werden. Die Löslichkeitsprodukte lauten:



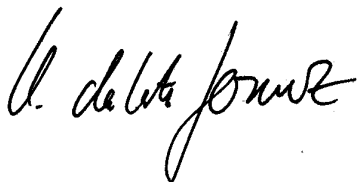
Die Verfügbarkeit des Nickels wird also durch die im Biogasreaktor vorhandenen Anionen und nicht durch die Anionen des Nickelsalzes definiert. Die Dosierempfehlung für Nickel als Salz liegt bei 4 bis 30 mg/kg<sub>TS</sub> bezogen auf den Fermenterablauf<sup>1</sup>.

#### Begründung für Punkt 2:

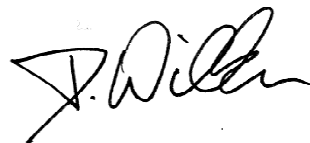
Nickelkomplexe sind anders als freies Ni<sup>2+</sup> (aq) keinen Fällungsreaktionen ausgesetzt. Die Einsatzmenge kann daher reduziert werden, da die Verfügbarkeit des Nickels höher ist. Der ATV-Arbeitsbericht Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern<sup>2</sup> empfiehlt eine Nickelkonzentration von 0,005 bis 0,5 mg/L im Überstand des Fermentationsgemisches. Die Dosierempfehlung für lösliche Nickelverbindungen bei einer Biogasanlage mit 10 % TS liegt bei 0,05 bis 5 mg/kg<sub>TS</sub> bezogen auf den Fermenterablauf. Bei Verwendung einer mehrfach komplexierten Spurenelementlösung nach der Offenlegungsschrift<sup>3</sup> mit 15 g/L Nickel auf Basis von Nickel-EDTA und Nickel-NTA ergeben sich angestrebte Nickel-Konzentrationen von 0,2 mg/L - entsprechend 2 mg/kg<sub>TS</sub> - im Überstand. Hierzu müssen 17 mL Spurenelementlösung pro m<sup>3</sup> Ablauf dosiert werden. Dies entspricht einer Dosierung von 0,3 mg<sub>Ni</sub>/L Ablauf. Ein Vergleich der Einsatzmengen zwischen Nickelsalzen und Nickelkomplexen und eine Korrelation zum Nickelbedarf der methanogenen Mikroorganismen wird im Journalbeitrag<sup>4</sup> von Dr. Jürgen Kube ausführlich beschrieben.

Sehr geehrter Herr Huober, wir möchten Sie bitten, diesen Brief mit den angefügten Informationen an den wissenschaftlichen Beirat für Düngungsfragen für die weitere Prüfung weiterzuleiten, um weitere, für die Biogaserzeugung taugliche Nickelverbindungen durch die vorgeschlagene Formulierung in die Düngemittelverordnung aufzunehmen. Der gezielte Einsatz von Prozesshilfsmitteln (hier Nickelverbindungen) stellt einen sehr wichtigen Beitrag zur weiteren Prozessoptimierung und Effizienzsteigerung von Biogasanlagen dar. Sehr gerne stehen wir Ihnen und dem wissenschaftlichen Beirat für eine eingehende Diskussion dieser Thematik in persönlichen Gesprächen zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen  
Fachverband Biogas e. V.



Dr. Claudius da Costa Gomez  
Geschäftsführer



Dipl.-Ing. David Wilken  
Referatsleitung Abfall, Düngung und Hygiene

<sup>1</sup> EP 1 997 901 B1

<sup>2</sup> ATV-Arbeitsbericht Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern (10/1990) 1247-1251

<sup>3</sup> DE 10 2007 061 138 A1

<sup>4</sup> Kube, J. (2009) Kleine Mengen, große Wirkung, Biogasjournal 03/2009