



## Kurzbericht

Laborversuch zur Aufkonzentrierung eines Kondensates, angefallen bei der Trocknung von Grassilage

**Angebots-Nr.:** 155-715-13-0013

**Auftraggeber:** Fachagrarwirt  
Michael Schneider  
Schwaningerstr. 17  
89352 Stoffenried

**Auftragnehmer:** Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS,  
Applikationszentrum Membrantechnik;  
Nougat-Allee 3;  
98574 Schmalkalden

Hermsdorf, den 23.12.2013

Freigabe:

Dr.-Ing. Marcus Weyd  
Gruppenleiter

Christian Pflieger  
Verantwortl. Bearbeiter

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Veranlassung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Beschreibung der Versuchsanlage</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Versuchsergebnisse</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Gesamtauswertung</b>	<b>5</b>

# 1 Veranlassung und Zielstellung

Der Verdauungstrakt bei Säugetieren ist entsprechend der Futtergabe in einem stabilen Besiedlungsgleichgewicht. Bei Erweiterung des Futterangebotes von Jungtieren z.B. Ferkeln, können Probleme auftreten. Wird im Alter von drei bis vier Wochen von Sauenmilch auf feste Nahrung umgestellt, kommt es zur Umstellung des Verdauungstraktes bzw. der bakteriellen Gemeinschaft aufgrund der veränderten Stoffwechsellage. Diese Umstellung benötigt eine gewisse Zeit, in welcher es u.a. zu entzündlichen Reaktionen an den Schleimhäuten des Verdauungstraktes kommen kann, sodass die natürliche Barrierefunktion des Epithels gestört wird. Die Tiere zeigen Stresssymptome, es kommt zu einer weiteren Belastung des Immunsystems. In dieser Zeit können pathogene Keime (z.B. pathogene *Escherichia coli* Stämme) zu einer erhöhten Sterblichkeit der Jungtiere führen. Häufig kommt es zu mindestens zu Durchfallerkrankungen mit den Folgen einer geringen Gewichtsentwicklung und Futteraufnahme.

Vorbeugend wurden die Tiere in der Vergangenheit mit, als Futtermittelzusatzstoff zugelassenen, Antibiotika behandelt. Diese ist aufgrund des Risikos der Resistenzbildung seit dem 01.01.2006 EU-weit nicht mehr zugelassen.

Eine Möglichkeit der Futterproblematik entgegenzuwirken bietet die Zufütterung organischer Säuren als Futterzusatzstoff. Die Zufütterung organischer Säuren fördert die Verdaulichkeit der Nährstoffe aufgrund der pH-Wertabsenkung im Magen. Auf dem Markt sind bereits flüssige als auch trockene Säureprodukte vorhanden. Diese Produkte wirken über das Wasser bis in den Dünndarm von z.B. Schweinen, Geflügel, Kaninchen und anderen wiederkauenden Säugetieren. Hierzu kommen meist Säuremischungen aus Essig-, Ameisen- und Milchsäure in den Verkauf, welche das Wachstum diverser Mikroorganismen nachgewiesen hemmen.

Dieser hier angedachte, grundlegende Vorversuch sollte zeigen, ob das bei der Trocknung von Grassilage anfallende Kondensat mittels geeigneter Membranverfahren (Umkehrosiose bzw. Ultra- oder Mikrofiltration zur Vorfiltration) einen aufkonzentrierten, säurehaltigen Konzentratstrom liefern kann, welcher ggf. in einer späteren Verfahrensentwicklung zu einem biobasierten Produkt in Form der oben beschriebenen Futterzuschlagsstoffe führen kann. Neben dem Membranversuch erfolgt auch eine analytische Bestimmung der organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Milchsäure) im Ausgangssubstrat und im Konzentrat.

Sollte das zu untersuchende Kondensat optisch eingetrübt sein bzw. würde der Salt-Density-Index (SDI) mit mehr als 4 bestimmt, so würde eine Vorfiltration/ Klärung des zu verarbeitenden Kondensates notwendig werden.

## 2 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage (VSA) ist für Untersuchungen von Flachmembranen (polymer/keramische Membranen), Einkanalrohren (keramische Membranen) und Wickelmodulen (polymer Membranen) umgebaut worden. Prinzipiell können Drücke bis 100 bar auf der VSA gefahren werden. Die eingesetzte Pumpe liefert maximal 1 m<sup>3</sup>/h an Feedvolumenstrom. Zusätzlich verfügt die Anlage über einen Feedwärmetauscher, welcher mit Hilfe einer externen Kühleinheit betrieben werden kann.



Abbildung 1: Versuchsanlage mit eingebautem Wickelmodul und externem Kühler

Die Vorlage der VSA fasst ca. 7 Liter. In Versuchen zur Aufkonzentrierung von Zielsubstanzen kann die Vorlage entsprechend dem Konzentrationsfaktor zyklisch aufgefüllt werden. Die Anlage selber hat dabei einen Totraum von 0,8 Litern. Ein Unterschreiten der Mindestfüllmenge führt zum Abschalten der Anlage.

Der für die Versuche eingesetzte Umkehr-Osmose-Wickel hat ein Cut-Off von 75 Dalton.

### 3 Versuchsergebnisse

In einem Vorversuch wurde der Silt Density Index (SDI) zu 3,2 bestimmt, sodass eine Vorbehandlung des Kondensates für den Einsatz eines Umkehr-Osmose-Modules nicht zwingend notwendig wurde. Für den Vorversuch wurde die Probencharge 1 (PC1) verwendet.

Herr Schneider übersandte eine weitere Probencharge (PC2) für die Versuche mit einem Umkehr-Osmose-Wickelmodul. Diese Charge wurde in der VSA behandelt. Der Anlagenvordruck betrug hierbei 35 bar. Es wurde mit dem maximal möglichen Feedvolumenstrom gearbeitet. Die Medientemperatur lag während der Versuchszeit zwischen 22°C und 24,5°C.

Es wurden zu Beginn Proben für die Analytik (Bestimmung flüchtiger organischer Säuren) aus den Chargen PC1 und PC2 genommen. Es erfolgte eine Probennahme vom Permeat zu Beginn des Versuches (Permeat1) und eine Probennahme vom Permeat nach dem Aufkonzentrieren (Permeat2). Ebenso wurde eine Probe aus dem gewonnenen Konzentrat (Konz.) am Ende des Versuches genommen.

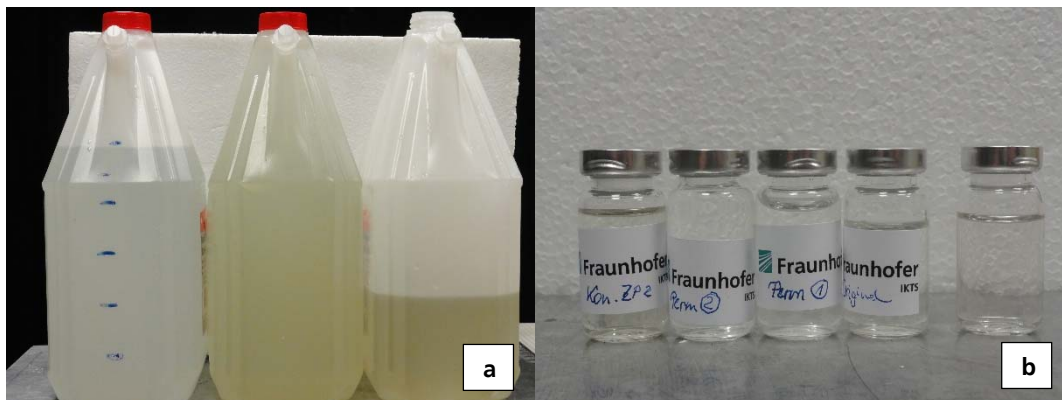


Abbildung 2: (a) links – Permeat, mitte – Ausgangslösung, rechts – Konzentrat; (b) Proben für Analytik

In Abbildung 2 sind bereits farbliche Änderungen der erhaltenen Versuchslösungen sichtbar. Das Kondensat konnte deutlich entfärbt werden. Olfaktorisch konnte zum Ende des Versuches bereits auf eine Abreicherung an organischen Säuren im Permeates geschlossen werden. Es wurden für einen ersten Erfolgstest der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) der Permeatprobe zum Versuchsende als auch von Probe PC2 ermittelt. Im Permeat wurde ein CSB von 2,5 g/l und im Ausgangssubstrat von 8,2 g/l ermittelt. Eine Abreicherung um Faktor 3,3 betreffend des CSB konnte an dieser Stelle bereits festgestellt werden. Das Vorlagevolumen von insgesamt 15 Litern wurde auf 4 Liter Konzentrat reduziert. Es sind somit 11 Liter Permeat angefallen. Es konnte ein Konzentrationsgrad von ca. 3,8 erreicht werden.

Die Proben wurden nach Abschluss der Arbeiten an ein entsprechend ausgestattetes Labor innerhalb des Fraunhofer IKTS gesendet. Dort wurden ausgewählte flüchtige organischen Säuren mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert.

Tabelle 1: Analyseergebnisse\* zur Bestimmung flüchtiger organischer Säuren mittel HPLC, PC1 wurde nur im Rohzustand analysiert, Permeat1, Permeat2 und Konz. beziehen sich auf den Filtrationsversuch mit PC2

Probenname	Milchsäure	Ameisen-säure	Essigsäure	Propion-säure	Iso-Butter-säure	Buttersäure	Valerian-säure
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
PC2	77,2	n.n.	5248,0	196,4	57,8	179,9	n.n.
PC1	27,5	n.n.	8253,3	1309,8	342,3	1522,3	26,7
Konz.	280,6	26,5	13033,6	597,2	225,5	577,7	n.n.
Permeat1	n.n.	n.n.	1058,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Permeat2	n.n.	n.n.	2810,7	49,7	n.n.	n.n.	n.n.

\* rot geschriebenes ist unter- oder oberhalb des Kalibrierbereiches / n.n. = nicht nachgewiesen

Anhand der Analyseergebnisse wird deutlich, dass die Qualität des Kondensates chargenweise variiert (Vergleich Proben PC1 und PC2). Des Weiteren wird deutlich, dass mit Hilfe des eingesetzten Umkehr-Osmose-Wickelmoduls eine Aufkonzentrierung von flüchtigen Fettsäuren möglich ist. Essigsäure konnte z. B. von 5,2 g/l auf 13 g/l aufkonzentriert werden (Vergleich PC2 und Konz.) Die Ameisensäure spielt bei dem Kondensat der Grassilage keine signifikante Rolle. Alle sonstigen Säuren konnten aufkonzentriert werden, wobei bei Essigsäure und Propionsäure ein gewisser Membranschlupf zu beobachten ist (Vergleich Permeat1 und Permeat2), welcher vom Konzentrationsgrad abzuhängen scheint.

Während des Versuches nahm der Permeatfluss kontinuierlich ab. Hier ist zu klären, ob dies aufgrund der Abnahme des osmotischen Druckes (Triebkraft des Membranprozesses) aufgrund der Aufkonzentrierung der Säuren oder ggf. zusätzlich durch Membranfouling verursacht wurde. Hierfür sind weitere Versuchsreihen/ ein Langzeitversuch notwendig.

## 4 Gesamtauswertung

Der Versuch konnte zeigen, dass mit Hilfe der Membrantechnik flüchtige organische Säuren aufkonzentriert werden können. Dies gilt auch für Essigsäure und Propionsäure, die einen geringen Membranschlupf zeigten.

Für eine Verfahrensentwicklung sind weitere Fragen zu klären. So z.B. müssen nach einer überschlägigen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung die Zielkonzentration von beispielsweise Essigsäure als Hauptanteil am Kondensat benannt werden. Hiernach richtet sich der Konzentrationsfaktor. Ebenso ist dahingehend der Membranschlupf der Komponente zu untersuchen.

Die Langzeitfiltrationseigenschaften sind zu untersuchen, ebenso die Reinigbarkeit der Membran bei Vorliegen von Foulingeffekten. In Anhängigkeit der zu findenden Verfahrensparameter sind ggf. andere Membranen bezüglich ihrer Eigenschaften zu untersuchen. Die Beständigkeit der Membranen ist dabei zu beachten, da hier ggf. kritische pH-Werte beim Aufkonzentrieren erreicht werden (in Bezug auf Essigsäure jedoch eher unwahrscheinlich).