



Neue Wege zur Prozessoptimierung in Biogasanlagen

Abgeschlossene Vorhaben im
Förderprogramm
Teil 2



**Energetische
Biomassenutzung**



**Energetische
Biomassenutzung**

Schriftenreihe des Förderprogramms
„Energetische Biomassenutzung“

BAND 16

Neue Wege zur Prozessoptimierung in Biogasanlagen

Abgeschlossene Vorhaben im Förderprogramm

Teil 2

Herausgegeben von
Daniela Thrän, Diana Pfeiffer

Gefördert durch



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektträger



Programmbegleitung



Impressum

Herausgeber

Daniela Thrän, Diana Pfeiffer

Kontakt

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434-554
Telefax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: diana.pfeiffer@dbfz.de
www.energetische-biomassenutzung.de

Geschäftsführung

Wissenschaftlicher Geschäftsführer:
Prof. Dr. mont. Michael Nelles
Administrativer Geschäftsführer:
Dipl.-Kfm. (FH) LL.M. Daniel Mayer

Redaktion

Programmbegleitung des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“
www.energetische-biomassenutzung.de

Bildnachweis

Umschlag vorn: S. Kronberg/DBFZ, M. Dotzauer/DBFZ, M. Dotzauer/DBFZ, M. Dotzauer/DBFZ
Umschlag hinten: DBFZ, Barbara Thomas/pixelio.de, U. Dreiucker/pixelio, A. Gröber/DBFZ
Wenn nicht anders am Bild bezeichnet, liegen die Rechte beim DBFZ.

Layout & Herstellung

Steffen Kronberg
Angela Gröber

Druck

OSIRIS Druck, Leipzig

Förderung

Im Jahr 2008 vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB, ehemals BMU) initiiert, wird das Förderprogramm seit 2014 vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) weitergeführt.

ISSN 2199-2762

© Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Druckerzeugnisses darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf anderen digitalen Datenträgern.

Alle Rechte vorbehalten.
© DBFZ 2014

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	7
Emissionen klimarelevanter Gase durch Biogasanlagen im Hinblick auf die ökologische Bewertung der Biogasgewinnung aus Abfällen	9
Materialentwicklung und verfahrenstechnische Erprobung eines energie- und rohstoffeffizienten Entschwefelungssystems für Biogas	17
Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung/Prozessoptimierung von Biogasanlagen (VESBA)	28
Qualitätsverbesserung der Bioerdgas-Netzeinspeisung durch Sauerstoffentfernung	43
Biogasgewinnung aus lignozellulosehaltigen Reststoffen	56
Multipositionssensorik und Lanzen-basierte Probenahme zur Optimierung und Flexibilisierung von Biogasprozessen	65



Vorwort

Liebe Leserinnen, liebe Leser,

die Biogasbranche hat 2014 mit der Novellierung des EEG sehr turbulente Zeiten erlebt, die die Zukunftsaussichten der Branche alles andere als rosig aussehen lassen. Leider wurde die öffentliche Debatte im Vorfeld der Verabschiedung des Gesetzes ausschließlich von der Vorgabe der Reduzierung der EEG-Umlage dominiert – die bisher erreichten technischen Fortschritte traten dabei in den Hintergrund.

Die in dem hier vorliegenden zweiten Teil der Schriftenreihe „Neue Wege zur Prozessoptimierung in Biogasanlagen“ dargestellten Vorhaben des Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ stellen vor allem aktuelle Entwicklungen im technischen Bereich vor, die die hohe Anpassungsfähigkeit und Flexibilität der Branche verdeutlichen. Jedes Anlagenkonzept ist eine Herausforderung, denn Biogasanlagen sind kein Standardprodukt. Es braucht vielmehr für jeden Standort ein Gesamtkonzept bestehend aus vielen einzelnen passfähigen Komponenten. Die steigende Anzahl der Betriebsstunden in den letzten Jahren zeigt, dass die Technologie insgesamt eine höhere Auslastung erreicht. Dies ist nicht zuletzt der kontinuierlichen Weiterentwicklung und Optimierung der Biogaserzeugung und -verwertung zu verdanken, die auch zu einer höheren Anlagenverfügbarkeit führt.



Hohe Auslastung und Effizienz – das sind die zentralen Fragen, denen sich die hier vorgestellten Vorhaben gewidmet haben. Dabei wurden die klimarelevanten Emissionen aus Anlagen untersucht, um Verluste zu minimieren, neue Gasaufbereitungsverfahren entwickelt oder innovative Methoden und Instrumente zur Prozessbewertung und -kontrolle getestet. Ein besonders in der aktuellen Debatte sehr wichtiger Punkt ist die Erweiterung des Substratspektrums auf stark lignozellulosehaltige Einsatzstoffe, da sie mengenmäßig das noch größte energetische Nutzungspotenzial neben den Energiepflanzen aufweisen. Wenn die Ausbeute weiter gesteigert werden kann, eröffnen sich so neue Wege zur nachhaltigen Bioenergieerzeugung aus organischen Abfällen und Nebenprodukten.

Ich hoffe, dass Ihnen die dargestellten Ergebnisse einen Einblick in den aktuellen Stand der Wissenschaft geben und Sie die eine oder andere Erkenntnis mitnehmen können.



Dr.-Ing. Jan Liebetrau

Bereichsleiter "Biochemische Konversion" am DBFZ und Leiter der Arbeitsgruppe Biochemische Konversion im Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“



Emissionen klimarelevanter Gase durch Biogasanlagen im Hinblick auf die ökologische Bewertung der Biogasgewinnung aus Abfällen

Jan Liebetrau¹, Christian Krebs¹, Jaqueline Daniel-Gromke¹, Velina Denysenko¹, Walter Stinner¹, Eva Nebel¹, Carsten Cuhls², Birte Mähl², Jürgen Reinhold³

Vorhaben: Untersuchungen an großtechnischen Biogasreaktoren - Verfahrenstechnische, mikrobiologische, ökologische und ökonomische Bewertung und Optimierung

FKZ-Nr.: 03KB027

Laufzeit: 01.01.2009 – 30.11.2012

Zuwendungssumme: 494.728 €

Koordination:

¹ DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Str. 116, 04347 Leipzig
www.dbfz.de

Projektpartner:

² gewitra - Ingenieurgesellschaft für Wissenstransfer mbH
Dr.-Ing. Carsten Cuhls, Beratender Ingenieur für Bauwesen
Im Moore 45, 0167 Hannover

³ Dr. Reinhold & Kollegen
Am Birkenhügel 11, 14532 Stahnsdorf

Kontakt:

Dr.-Ing. Jan Liebetrau
Telefon: +49 (0) 341 2434-716
E-Mail: Jan.Liebetrau@dbfz.de

Jan Liebetrau (Projektleiter):

Die Ergebnisse der Emissionsmessungen an Bioabfallanlagen weisen eine große Bandbreite auf. Untersucht wurden verschiedene Vergärungsverfahren wie Nass-, Trocken- und Feststoffvergärung (Garagenfermenter). Die Ergebnisse zeigen, dass nicht unbedingt die Art des Vergärungsverfahrens sondern letztlich die Betriebsweise der Anlagen die Höhe der Emissionen bestimmt.

**Zusammenfassung**

Das Ziel des Vorhabens besteht in der detaillierten Analyse klimarelevanter Emissionen, die bei der Biogaserzeugung aus Abfällen entstehen. An zwölf repräsentativen Bioabfallbehandlungsanlagen mit Vergärungsstufe führte die gewitra mbH Messungen durch, bei denen die Emissionen der Gase Methan, Lachgas und Ammoniak in mehreren Messphasen untersucht wurden. Anhand einer deutschlandweit durchgeführten Betreiberbefragung wurden weitere emissionsrelevante Daten erhoben.

Die Ergebnisse der Emissionsmessungen erlauben eine ökologische Bewertung der untersuchten Biogasanlagen und eine Darstellung von möglichen Minderungsmaßnahmen zur Reduzierung der klimarelevanten Emissionen. Darüber hinaus schaffen die Emissionsmessungen eine aktuelle und belastbarere Datengrundlage für die Bewertung der ökologischen Auswirkungen der Bioabfallvergärung. Die ökologische Bewertung konzentriert sich in diesem Projekt auf die Darstellung der Treibhausgas-Bilanz. Die Auswertungen weisen aufgrund der unterschiedlichen Anlagenkonzepte eine große Bandbreite auf. Es zeigt sich jedoch, dass die Energieproduktion aus Biogas einen erheblichen Beitrag zur Reduktion der klimarelevanten Gase leisten kann. So kann die Bioabfallbehandlung eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Ergänzung zur stofflichen Nutzung sein, wenn die Optimierungspotenziale hinsichtlich der Anlagentechnologie und der Betriebsweise der Anlagen erkannt und genutzt werden. Bei den Anlagen zur Bioabfallvergärung fallen als wesentliche Emissionsquellen die unzulängliche Aerobisierung, schlecht durchlüftete nachgeschaltete Kompostierungsverfahren, offene Gärrestlager und fehlende saure Wäscher vor Biofiltern ins Gewicht. Werden wesentliche Emissionsquellen minimiert, so kann eine optimierte Betriebsführung eine ökonomisch günstige Alternative im Vergleich zu thermischen Nachbehandlungsverfahren (RTO) der Abgase darstellen.

Summary

The DBFZ investigated the emission situation of biogas plants based on bio-waste in Germany within a research project in cooperation with gewitra mbH and Dr. Reinhold & Kollegen financed by the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety during 2009 - 2012. The overall objective of the project is a detailed analysis of the climate-relevant emissions generated from biogas production from waste. At 12 representative bio-waste treatment plants with anaerobic digestion stage, the gewitra mbH

measured the emissions of the gases methane, nitrous oxide and ammonia. Based on a survey of plant operators in Germany, carried out by DBFZ, other emission-related data were collected.

The results of the emission measurements allow an ecological assessment of the examined biogas plants and a description of possible mitigation measures to reduce greenhouse gas (GHG) emissions. In addition, the results improve the data base for the assessment of environmental impacts of AD plants based on bio-waste. The ecological assessment focuses on the representation of the greenhouse gas balance. Due to the different plant concepts the results show a wide range. It can be seen, that the energy production from biogas can contribute significantly to reduce greenhouse gases. Furthermore the treatment of bio-waste can be an ecologically and economically option additionally to the material use, when the potential to optimize the technology and operation of the plant are recognized and used. There are identified important sources of greenhouse gas emissions. The storage of active material of batch fermentation, uncovered digestate storage tank, missing acidic scrubbers before biofilters or unaerated post-composting of digestate after fermentation can cause relevant GHG emissions. Basically the process to handle the fermentation residue determines the amount of greenhouse gas emissions.

There are several measures reducing greenhouse gas emission of bio-waste digestion, e.g. longer hydraulic retention times, gas tight coverage storages of active materials or intensive aeration of the digestate (post-composting) with short turnover periods. If some of these measures were implemented, this emission reduced management is an economically favorable alternative to thermal treatment process (RTO - Regenerative thermal oxidation) of the exhaust gases.

Hintergrund und Zielstellung

Im Rahmen des Projektes wurden Bioabfallanlagen hinsichtlich ihrer klimarelevanten Emissionen bemessen, um die Emissionssituation anhand von Praxismessungen zu erfassen und hinsichtlich der Optimierungspotenziale der Anlagen zu bewerten. Die Messergebnisse wurden in Treibhausgasbilanzen dargestellt, um letztlich Handlungsempfehlungen zur Emissionsreduktion für die Vergärung von Bioabfällen abzuleiten.

Methoden und Ergebnisse

Das Vorhaben wurde schwerpunktmäßig in folgende Themenblöcke gegliedert:

- Betreiberbefragung von Bioabfall-Vergärungsanlagen mittels Fragebögen, die durch ein Expertengremium abgestimmt wurden
- Emissionsmessung nach der Ausbringung von Gärresten auf Lysimeter- und Parzellenanlagen zur Erfassung der Emissionen: Methan (CH₄), Lachgas (N₂O) und Ammoniak (NH₃)
- Emissionsmessungen, in Abstimmung mit der Bundesgütegemeinschaft Kompost, an 12 ausgewählten Biogasanlagen zur Erfassung der anlagenseitigen Emissionen der klimarelevanten Gase CH₄, N₂O und NH₃.

- Untersuchungen zum Restgaspotenzial der Gärreste aus der anaeroben Bioabfallbehandlung.
- Ökobilanzielle Darstellung der untersuchten Biogasanlagen unter Beachtung der Dünge- und Humuswirkung der Gärprodukte und Komposte.
- Darstellung von Maßnahmen zur Emissionsminderung.

Im Vergleich zu landwirtschaftlichen Biogasanlagen weisen Bioabfallvergärungsanlagen einen höheren Anteil an Trockenfermentationsverfahren auf. Über ein Drittel der befragten Anlagen werden als Trockenfermentationsanlagen betrieben, davon rund ein Drittel in diskontinuierlicher Betriebsweise mit sogenannten Garagenverfahren (Boxenfermenter) (vgl. Abbildung 1). Die zunehmende Anwendung von Garagenverfahren ist auf die Technologieentwicklung und -anwendung insbesondere im Bereich der Vergärung von schwer rühr- und pumpfähigen Substraten (Siedlungsabfälle) zurückzuführen.

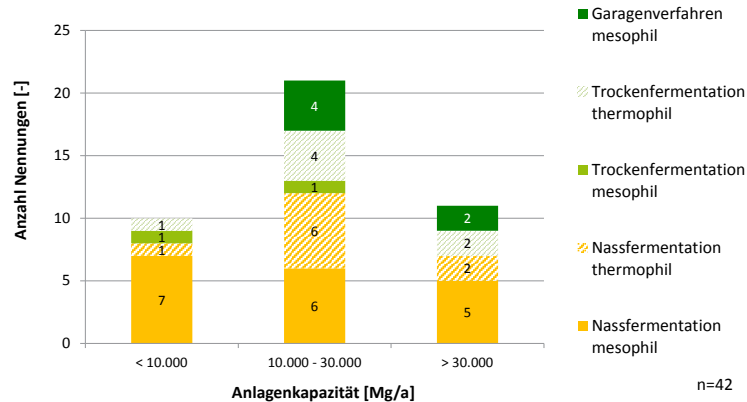


Abbildung 1: Häufigkeit der Vergärungsverfahren der befragten Bioabfallvergärungsanlagen nach Jahreskapazitäten (Betreiberbefragung DBFZ 2009/2010)

In Tabelle 1 sind die emissionsseitig untersuchten zwölf Anlagen zur Vergärung von Bioabfällen mit ihren spezifischen Merkmalen aufgeführt. Ausgewählt wurden vier kontinuierlich betriebene Nassvergärungsverfahren (stehende Fermenter), fünf kontinuierliche Trockenvergärungsverfahren (liegende Fermenter) und drei im diskontinuierlichen Betrieb laufende Feststoffvergärungsverfahren (Garagenfermenter). Mit Begehung der Anlagen wurden emissionsrelevante Probenahmestellen in folgenden Verfahrensbereichen identifiziert:

- Substratanlieferung und -aufbereitung,
- Materialbehandlung,
- Aerobisierung,
- Gärrestlagerung,
- BHKW,
- Rotte

Mit kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messverfahren wurden diese gefassten und diffusen Emissionsquellen in mehreren Messphasen untersucht.

Tabelle 1: Emissionsseitig untersuchte Anlagen mit Bioabfallvergärung

Anlage		kW _{el}	Verfahren	Temperatur	Ext. Wärmenutzung	Abdeckung Gärrestlager	Nachkompostierung	Art der Rotte	Art der Belüftung
1	NV 1	630	nass	mesophil		abgedeckt	x	Miete	offen unbelüftet
2	NV 2	536	nass	thermophil	x	abgedeckt	x	Miete	offen unbelüftet
3	NV 3	986	nass	mesophil		offen	-	-	
4	NV 4	1.200	nass	mesophil		offen, abgedeckt	-	-	
5	TV 1	1.790	trocken	thermophil		gasdicht abgedeckt	-	-	
6	TV 2	1.413	trocken	thermophil		abgedeckt	x	Miete	offen unbelüftet
7	TV 3	816	trocken	thermophil			x	Tunnel	gekapselt belüftet
8	TV 4	625	trocken	thermophil	x	gasdicht abgedeckt	x	Tunnel	gekapselt belüftet und unbelüftet
9	TV 5	640	trocken	thermophil		abgedeckt	x	Tunnel	gekapselt belüftet
10	FV 1	625	Feststoff	mesophil	x		x	Miete	gekapselt belüftet
11	FV 2	680	Feststoff	mesophil	x		x	Tunnel, Miete	offen belüftet, gekapselt belüftet
12	FV 3	370	Feststoff	mesophil	x		x	Miete	gekapselt belüftet

nass = Nassfermentation, trocken = Trockenfermentation, Feststoff = Feststofffermentation

In Abbildung 2 sind die auf den Anlagen messtechnisch erfassten Emissionen von CH₄, N₂O und NH₃ in Kohlendioxidäquivalenten dargestellt. Sie weisen mit 40 bis 320 kg CO₂-Äq./Mg Bioabfall eine große Bandbreite auf. Die differenzierte Darstellung nach Art der Treibhausgase zeigt, dass die Methanemissionen, außer bei VATV 2, je nach Anlage und Betriebsweise gegenüber den anderen klimarelevanten Gasen Lachgas und Ammoniak den größten Anteil an den Treibhausgas-Äquivalenten aufweisen.

Erkennbar ist ebenfalls, dass eine zusätzliche Behandlung von Bioabfällen durch eine Vergärung keine erhöhten Emissionen verursachen muss. Die festgestellten Gesamtemissionen der Anlagen VANV 3, VATV 2 und VAFV 1 beispielsweise liegen deutlich unter denen der restlichen Anlagen. Dabei sind in diesen Anlagen übliche Vergärungsverfahren wie Nass-, Trocken- und Feststoffvergärung (Garagenfermenter) integriert. Auf fast allen Anlagen sind Emissionsquellen identifiziert wurden, deren Intensität sich, durch den Stand der Technik entsprechende Behandlungsmaßnahmen, verringern lässt. So entstehen bei Anlage VATV 2 bei der Gärrestaufbereitung auf einem Trocknungsband bei hohen Temperaturen und hohem pH-Wert höhere Ammoniakemissionen. In diesem Fall war der vorhandene, nachgeschaltete saure Wäscher nicht betriebsbereit. Viele Anlagen verzichten bisher auf

den Einsatz von sauren Wäschern. Lediglich vier von zwölf Anlagen setzen einen sauren Wäscher ein, wobei auch da der bestimmungsgemäße Betrieb nicht immer gewährleistet ist. In stark durchnässten Biofiltern wird zusätzlich Methan gebildet wie bei VATV 4 beobachtet werden konnte. Des Weiteren führen bei einigen Anlagen wie z. B. bei VANV 1, VANV 2 oder VAFV 3 unzulängliche Aerobisierungen bzw. schlecht durchlüftete nachgeschaltete Kompostierungsverfahren zu hohen Treibhausgasemissionen.

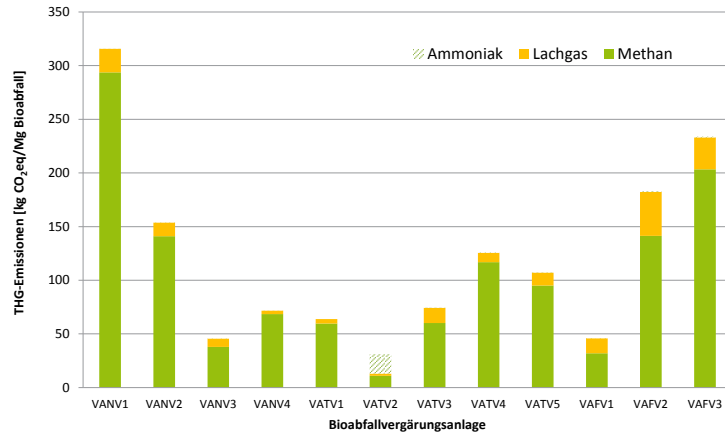


Abbildung 2: THG-Emissionen der untersuchten Abfallanlagen

Aus den Proben der untersuchten Anlagen wurden relative Restgaspotenziale im Bereich von 4 % bis 23 % ermittelt. Wobei zehn der zwölf Proben ein relatives Restgaspotenzial größer 10 % aufweisen. Die hydraulischen Verweilzeiten liegen im Bereich von einer bis vier Wochen. Selten wird das Biogasbildungspotenzial sehr gut ausgenutzt, so dass hier noch die Option für wirtschaftliche Gewinne in Form von höheren Biogaserträgen besteht. Wenn es verfahrenstechnisch und logistisch möglich ist, sollten längere Aufenthaltszeiten angestrebt werden, so dass sich das Restgaspotential der Gärreste und damit die Methanemissionen auf ein Minimum verringern. Die Wahl des Temperaturbereiches (mesophil vs. thermophil) spielt dabei eine eher untergeordnete Rolle.

Tabelle 2: Übersicht - Relatives Restgaspotenzial in Bezug zur Frischmasse in Zusammenhang mit hydraulischer Verweilzeit (HRT) und Temperaturbereich der Vergärungsstufe (m=mesophil, t=thermophil).

	NV1	NV1	NV2	TV2	TV2	TV3	TV3	TV4	TV5	FV1	FV1	FV3
HRT in d	8	20	21	21	21	28	28	14	21	28	28	21
Temperaturbereich	m	t	t	t	t	t	t	t	t	m	m	m
Rel. Restgaspotenzial [%]	11	15	19	15	21	4	11	23	17	12	17	6

Die Gesamt-THG-Bilanz der Anlagenkonzepte hängt in vergleichbarem Maße einerseits von den anlagenseitigen Emissionen und andererseits von den Gutschriften für die erzeugten Produkte (Strom, Wärme, Gärprodukte) ab. Insgesamt variieren die betrachteten Konzepte der Bioabfallvergärung unter Einbezug der Gutschriften mit -49 bis 323 g CO₂-Äq./Mg Input aufgrund der unterschiedlichen Konzepte und Emissionen deutlich. Neben der Nährstoffwirkung durch die Verwertung der Gärprodukte als Düngerersatz wurde zudem die Humuswirkung der Gärprodukte berücksichtigt. Aufgrund der Effekte der Humusanreicherung (C-Senke) und der Humusproduktionsleistungen der Gärprodukte können Treibhausgasemissionen eingespart werden. Soweit eine Wärmenutzung möglich ist, kann diese ebenfalls zu THG-Einsparungen beitragen.

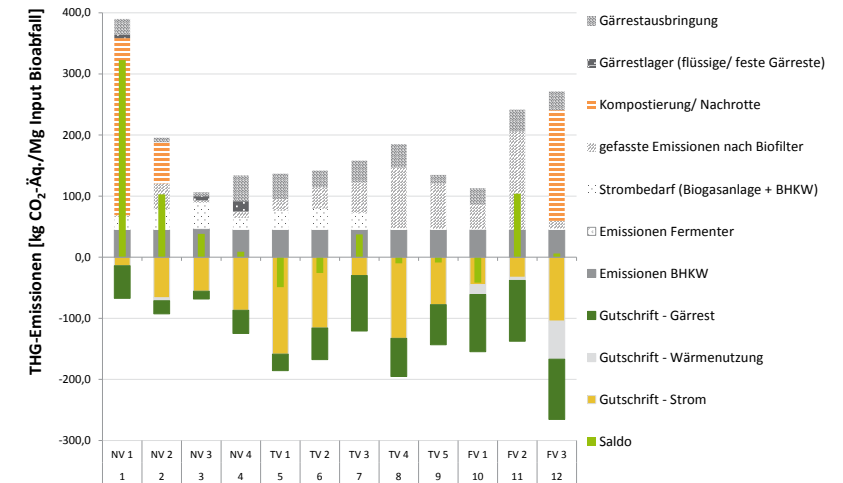


Abbildung 3: Gesamt-THG-Bilanz der untersuchten Abfallanlagen (Aufwendungen und Gutschriften)

Die Heterogenität bei den verschiedenen Einflussfaktoren sowohl auf Seiten der Emissionen als auch auf Seiten der Gutschriften zeigt bei allen Anlagen erhebliche Optimierungspotenziale. So weist selbst die im Gesamtergebnis beste Anlage keinerlei externe Wärmenutzung und nur unterdurchschnittliche Gärrestgutschriften auf.

Anhand der Emissionsmessungen konnten wesentliche Quellen für Emissionen identifiziert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht unbedingt die Art des Vergärungsverfahrens für erhöhte Emissionen verantwortlich ist, sondern vielmehr der Umgang mit den aktiven Materialien (Gärrückstände) eine wesentliche Rolle spielt.

Als wesentlichste Maßnahmen zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Rahmen des Forschungsvorhabens folgende Aspekte abgeleitet:

- Verlängerung der Verweilzeit unter Beachtung der verfahrenstechnischen Grenzen
- Intensive Aerobisierung der Gärreste
- Gasdichte Abdeckung von Gärrestlagern und Einbindung in die Biogasverwertung
- Generell offene Lagerung von Gärrückständen und Gärprodukten vermeiden
- Kleine Mieten, häufiges Umsetzen, intensives Belüften, ausreichend Strukturmaterial verwenden
- Einsatz von sauren Wäschern vor dem Biofilter

Mit Blick auf die Stromerzeugung und im Vergleich zu den mit der konventionellen Stromerzeugung verbundenen Emissionen ist der Großteil der betrachteten Anlagen mit der energetischen Verwertung der Bioabfälle und der stofflichen Nutzung der anfallenden Gärprodukte, für die THG-Einsparungen berücksichtigt werden können, deutlich besser zu bewerten.

Beitrag zu Nachhaltigkeitsaspekten

Anhand der Emissionsmessungen ausgewählter Biogasanlagen konnten wesentliche Quellen für Emissionen identifiziert werden. Der Beitrag zur Emissionsminderung ist durch die neuen Erkenntnisse relevanter Emissionsquellen und der notwendigen Weiterentwicklung von Emissionsmesstechnik gegeben. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen dabei als wichtiger Ausgangspunkt für die Weiterführung der Methodenentwicklung.

Die objektive Darstellung der Emissionssituation und das Aufzeigen von Minderungsmaßnahmen kann auf die Entwicklung der vermehrten Nutzung von Abfällen zur Vergärung Einfluss nehmen und zur optimalen Nutzung der Stoffströme beitragen.

So zeigt die Bewertung der Emissionssituation von Abfallanlagen insbesondere für kommunale Entscheidungsträger und Genehmigungsbehörden, welche Maßnahmen für eine emissionsarme Verwertung kommunaler organischer Abfälle zu ergreifen sind.

Übertragbarkeit der Ergebnisse

Vor dem Hintergrund der aufgezeigten Optimierungspotenziale an Bioabfallanlagen können Minderungsmaßnahmen ansetzen. Nach wie vor gibt es kein präzises standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Emissionen aus komplexen Anlagen, wie es Biogasanlagen sind. Hier ist noch viel Entwicklungsarbeit zu leisten. Hinsichtlich der Emissionen ist die Behandlung und Bewertung von temporär auftretenden Emissionen noch ungeklärt, demzufolge sind ebenso hier weiterführende Untersuchungen notwendig. Zudem ist die ökobilanzielle Bewertung der Gärreste hinsichtlich der Humuswirkungen noch eingehender zu erforschen. Darüber hinaus konnte im Rahmen des Projektes keine Bewertung von Emissionen aus Überdrucksicherungen durchgeführt werden, infolgedessen hier weitere Untersuchungen notwendig sind. Ferner muss die exakte Bestimmung von Emissionen aus der Gärrestlagerung weiter verfolgt werden, um eine eindeutige und differenzierte Bewertung zu ermöglichen. Besonders hinsichtlich der Übertragung der Messergebnisse der Emissionen aus Gärrestlagern auf längere Zeiträume bestehen noch Unsicherheiten.



Materialentwicklung und verfahrenstechnische Erprobung eines energie- und rohstoffeffizienten Entschwefelungssystems für Biogas

Marc Lincke², René Poss¹, Andreas Tillmann¹, Burghardt Klöden³, Stefan Gläser⁴, Burkhardt Faßbauer²

Vorhaben: Entwicklung eines neuartigen energie- und rohstoffeffizienten Entschwefelungssystems für die Erzeugung von Bio-Erdgas

FKZ-Nr.: 03KB041

Laufzeit: 01.09.2010 – 31.08.2013

Zuwendungssumme: 530.513 €

Koordination:

¹ Alantum Europe GmbH (AEU)
Raiffeisenallee 6, 82041 Oberhaching
E-Mail: rposs@alantum.com
www.alantum.com

Projektpartner:

² Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)
Winterbergstr. 28, 01277 Dresden

³ Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)
Außenstelle Dresden, Winterbergstr. 28, 01277 Dresden,
E-Mail: burghardt.kloeden@ifam-dd.fraunhofer.de

⁴ Lehmann Maschinenbau GmbH (LMB)
Jocketa-Bahnhofstr. 34, 08543 Pöhl,
E-Mail: info@lehmann-maschinenbau.de

Kontakt:

Marc Lincke
 Telefon: +49 (0) 351 25537 766
 E-Mail: marc.lincke@ikts.fraunhofer.de

**Marc Lincke (Projektkoordinator):**

Bei allen Entschwefelungsverfahren zur Biomethanherzeugung wirken sich der hohe Chemikalienverbrauch, die hohen Entsorgungskosten sowie der teilweise hohe Energieverbrauch nachteilig auf die Ökonomie als auch auf die Ökologie aus. Durch das entwickelte Verfahren, welches einen thermisch stabilen metallischen Schaum als Träger und Eisen(III)-oxid als Sorbenten verwendet, können genau diese Nachteile verringert werden. Somit kann das entwickelte Verfahren einen Beitrag für einen ökonomischen Ausbau der Biomethanherzeugung liefern.

Zusammenfassung

Bei der Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität ist der Prozessschritt der Feinentschwefelung von zentraler Bedeutung, wobei alle derzeit eingesetzten Verfahren durch einen hohen Chemikalienverbrauch sowie hohe Entsorgungskosten gekennzeichnet sind.

Im Projekt erfolgten die Materialentwicklung sowie die verfahrenstechnische Erprobung des Entschwefelungssystems bestehend aus einem metallischen Schaum als Trägermaterial und einer speziell zur Entschwefelung geeigneten Sorbens, dem Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3). Im Rahmen der Materialentwicklung wurden Beschichtungstechnologien zum Aufbringen der Sorbens auf das Trägermaterial evaluiert. Dabei erwies sich das Verfahren des Nasspulversprühens als am besten geeignet. Weiterhin wurde systematisch untersucht, wie sich der anfallende elementare Schwefel entfernen lässt, so dass das Entschwefelungssystem über mehrere Zyklen betrieben werden kann. Im Labor- und Technikumsmaßstab konnte der Nachweis zur Feinentschwefelung ($\text{H}_2\text{S} < 5 \text{ mg/m}^3$ Grenzwert nach DVGW-G260) erbracht werden.

Ein ökonomischer und ökologischer Vorteil dieses Systems ist die Gewinnung von Schwefel, welcher als Grundchemikalie vermarktet werden kann. Weiterhin können die Adsorbenschäume nach dem Gebrauch in den Wertstoff-Kreislauf (Recycling) zurückgeführt werden, wodurch nur sehr geringe Entsorgungskosten anfallen.

Summary

In the upgrading process of biogas to biomethane (natural gas quality) is the process step of fine desulfurization of particular importance. All methods currently used for the fine desulfurization are characterized by high chemical consumption and disposal costs.

In the project, the focus was on the material development and procedural test of a new desulfurization system. It consists of a metallic foam as a carrier material and an iron oxide

coating for the desulfurization (sorbent), the iron(III) oxide. A part of the materials development was to evaluate the technologies for coating the sorbent onto the carrier material. The method of wet powder spraying is most suitable for the coating process. Furthermore, it was investigated how the elemental sulfur can be removed from the adsorber surface so that the desulfurization may take place over several cycles. In the laboratory and pilot plant scale it was demonstrated that the system is suitable for fine desulfurization. The achieved purities were significantly lower than the threshold value of 5 mg/m^3 equal to DVGW 260. An economical and ecological advantage of this system is the extraction of sulfur, which can be sold as a chemical ingredient. After use, the adsorber can be inserted in to the recycling circuit, whereby only small disposal costs are incurred.

Hintergrund und Zielstellung

Ein wesentlicher Verfahrensschritt bei der effizienten Nutzung von Biogas vor Ort (BHKW) bzw. am Ort der Wärmenutzung (Einspeisung ins Erdgasnetz) stellt die Entschwefelung dar. Dieser Reinigungsschritt ist für die Biogasqualität von zentraler Bedeutung, da durch Schwefelwasserstoff (H_2S) verursachte Korrosionsschädigungen, z. B. in Rohrleitungen, vermieden werden müssen. Im speziellen Fall der Gaseinspeisung wird der H_2S -Gehalt durch die Arbeitsblätter G260 und G262 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfachs e.V. (DVGW) geregelt und darf maximal 5 mg/m^3 betragen. Die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität gewann in den vergangenen Jahren an Bedeutung. Im Juli 2013 befanden sich bundesweit 116 Biomethananlagen mit einer Gesamt-Einspeisekapazität von ca. 72.000 Nm^3 Biomethan/h in Betrieb. Die Nachfrage nach Biomethan zieht aktuell leicht an, auf Grund der politischen Unsicherheiten stagniert allerdings der Neubau. Trotz der schwierigen Lage werden in den kommenden Jahren bis zu 70 neue Biomethananlagen in Betrieb genommen. Zum jetzigen Zeitpunkt befinden sich 36 Anlagen in Bau und 38 in Planung (Rostek et al. 2013).

Im Rahmen des Projektes wurde ein neuartiges Reinigungssystem bestehend aus einem metallischen Schaum als Trägermaterial und einer speziell zur Entschwefelung geeigneten Sorbens, dem Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3), entwickelt. Ziel dieses Projektes war die Materialentwicklung sowie der Nachweis der Eignung des Systems für die Feinentschwefelung, d. h. die Einhaltung des H_2S -Grenzwertes von 5 mg/m^3 nach DVGW G260, die Entfernung des Schwefels von der Oberfläche sowie die Gewinnung von Schwefel als Rohstoff. Im Rahmen des Verbundprojektes wurden folgende Arbeiten durchgeführt:

- Entwicklung des Trägermaterial (Werkstofffestlegung)
- Entwicklung einer Beschichtungstechnologie zum Aufbringen der Sorbens auf den Träger
- Schwefelentfernung von der Oberfläche des Reinigungssystems und Gewinnung von elementarem Schwefel
- Verfahrenstechnische Erprobung Labor (Adsorbervolumen $< 0,01 \text{ m}^3$)
- Verfahrenstechnische Erprobung Demonstrator (Adsorbervolumen $< 0,5 \text{ m}^3$)

Stand der Technik - Biogasentschwefelung

Für die Aufbereitung von Biogas aus fermentativen Prozessen stehen eine Vielzahl von Verfahren und Technologien zur Verfügung. Die Aufbereitung erfolgt im Wesentlichen in drei Arbeitsschritten: Biogasentschwefelung, Kohlendioxidabtrennung und Gastrocknung. Die jeweilige Anordnung der Verfahrensschritte hängt von der gewählten Technologie und der vorhandenen Biogasqualität ab. (Ramesohl et al. 2005, Hofmann & Plättner 2006)

Die infrage kommenden Entschwefelungsverfahren können nach dem Einsatzort [Fermenter (intern) oder Gasstrom (extern)], dem Verfahrensprinzip (chemische, biologische, physikalische, physikalische / chemische sowie chemisch / biologisch Verfahren) sowie nach dem jeweiligen Anwendungsfall (Grob- oder Feinentschwefelung) unterschieden werden.

Chemische Verfahren basieren auf der Zugabe von schwefelbindenden Reagenzien (Eisensalzen, Eisenoxiden, Eisenchelaten) in den Vergärungsprozess oder in einem vom Rohbiogas durchströmten Reaktor (Adsorber). Die biologischen Verfahren können sowohl im Fermenter als auch in nachgeschalteten Reaktoren durchgeführt werden. Diese Verfahren basieren auf dem Prinzip Schwefelwasserstoff verzehrenden (oxidierender) Mikroorganismen (MO) und können ausschließlich für die Grobentschwefelung von Biogas genutzt werden. Unter den physikalisch / chemischen Verfahren können sorptionskatalytische Verfahren, parallel am Adsorbtionsmittel stattfindende Sorptionsvorgängen und chemische Reaktionen, verstanden werden. (Ramesohl et al. 2005, Abatzoglou & Boivin 2009)

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick an möglichen Verfahren zur Entschwefelung.



Abbildung 1: Übersicht über marktverfügbare Entschwefelungsverfahren

Die für das Projekt gewählte Route der Feinentschwefelung mit Eisen(III)-oxid (Fe₂O₃) zählt zu den physikalisch / chemischen Verfahren. Die ablaufenden Reaktionsschritte sind wie folgt (Ramesohl et al. 2005):



d. h., in Reaktion (1) wird Schwefelwasserstoff unter der Bildung von Eisen(III)-sulfid entfernt, welches nachfolgend in Reaktion (2) unter Luftzufuhr wieder in Eisen(III)-oxid umgewandelt wird (dabei verbleibt elementarer Schwefel auf der Oberfläche). Dieses Funktionsprinzip der Biogasentschwefelung wird zum Beispiel bei mit Eisen(III)-oxid imprägnierten Holzschnitzeln bzw. -pellets eingesetzt. In Abhängigkeit der Eingangskonzentration an H₂S schwankt der Restgehalt an Schwefelwasserstoff zwischen 1,5 und 150 mg/m³. Nachteilig sind bei diesen Verfahren die hohen Chemikalienverbräuche sowie die hohen Entsorgungskosten. Infolge der exothermen Reaktionsabläufe (Reaktion 2) kommen als weitere Limitierungen die sehr begrenzten Möglichkeiten zur Regenerierung sowie die bestehende Brandgefahr bei den organischen Trägermaterialien hinzu.

Projektergebnisse

Entwicklung und Herstellung der Adsorbierschäume

Der für das Forschungsvorhaben ausgewählte Metallschaum zählt zu den offenporigen porösen Strukturen (eine Übersicht zu Metallschäumen ist in LEFEBRE et al. (2008: 775ff.) zu finden). Zuerst wird ein reiner Ni-Schaum über eine PVD- und nachfolgende galvanische Beschichtung eines organischen Substrates hergestellt. Im zweiten Schritt wird der Ni-Schaum über eine am Fraunhofer IFAM Dresden zusammen mit INCO (jetzt Alantum) entwickelte Technologie in einen Ni-Basis-Schaum überführt (Walther et al. 2008: 209ff.).

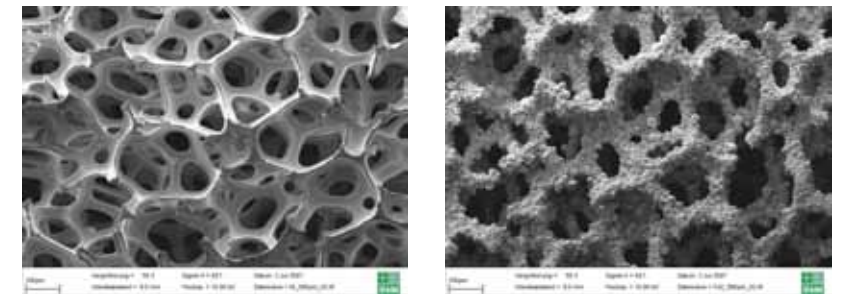


Abbildung 2: Oberflächenbilder (REM) eines reinen Ni-Schaums (links) und eines Legierungsschaums (rechts)

In Abbildung 2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schaumoberfläche eines Ni-Schaums und eines Ni-Basis-Schaums zu sehen. Es fällt auf, dass die Oberfläche des Legierungsschaums rauer ist. Das ist beispielsweise für das Anhaften von funktionellen Schichten, für die der Schaum als Trägermaterial dient, von Vorteil.

Das Entschwefelungssystem besteht aus dem Träger (metallischer Schaum) und der Sorbens (Fe_2O_3). Letztere muss über ein geeignetes Beschichtungsverfahren auf den Träger aufgebracht werden. Nachfolgend ist eine Wärmebehandlung notwendig, um zum einen organische Bestandteile zu entfernen und andererseits ein Anhaften der Sorbens zu befördern. Als Sorbens kam ein Fe_2O_3 -Pulver mit einer Körnung 1 – 5 μm zum Einsatz. Für die Beschichtung kommen verschiedene Verfahren infrage:

- Pulveraufstreuung [PA] (analog zur Herstellung des Legierungsschaums)
- auchbeschichtung [TB] (Träger wird in Suspension mit Sorbens eingetaucht)
- Nasspulversprühen [NPS] (Suspension mit Sorbens wird auf Schaum mit Sprühpistole verteilt)

Es wurde mit dem Verfahren PA begonnen, da hier die meisten Vorkenntnisse existierten. Auf Grund der Feinkörnigkeit der Sorbens kam es mit dem Verfahren PA zur Bildung von Partikelagglomeraten und zum Verstopfen der Poren. Dieses Verfahren wurde auf Grund der schlechten Beschichtungsqualität nicht weiter verfolgt. Für die Verfahren TB und NPS wurde eine Suspension, bestehend aus dem Pulver, Binder (PVP) und Wasser angesetzt. Mit dem Verfahren TB ließ sich die Sorbens gut auf den Träger aufbringen. Es kam jedoch zum teilweisen Zusetzen der Poren (Abbildung 3, links), was nachteilig für die Anwendung ist. Durch Ausblasen mittels Druckluft zwischen den Beschichtungsgängen konnten die Poren wieder geöffnet werden. Es erwies sich allerdings als schwierig, die Beladungskapazität der Sorbens, welche für die Reinigungseffizienz eine wichtige Rolle spielen kann, gezielt einzustellen. Aus diesem Grund konnte das Verfahren für die weitere Beschichtung nicht eingesetzt werden. Die besten Beschichtungsergebnisse wurden mit dem Verfahren NPS erzielt (Abbildung 3, rechts). Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten z. B. die Beladungskapazität gezielt eingestellt werden. Dies erwies sich als wichtig, da z. B. die maximal möglichen Beladungen mit Sorbens von der Porengröße des Schaums abhängen.

Damit sind auch die optimalen Beladungen, die zur besten Kombination aus Gasdurchlässigkeit und Reinigungseffizienz führen, porengrößenabhängig. Für die weiteren Beschichtungen (Laboranlage und Demonstrator) wurde daher das Nasspulversprühen gewählt.

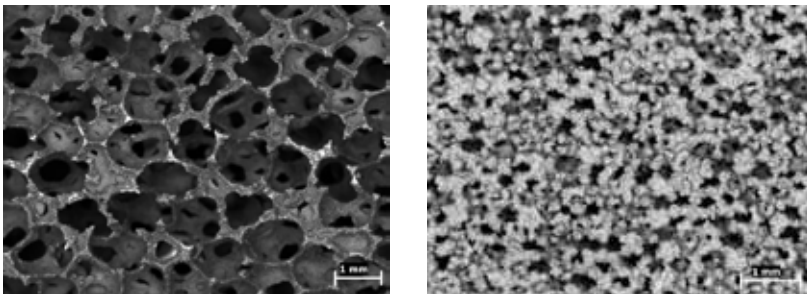
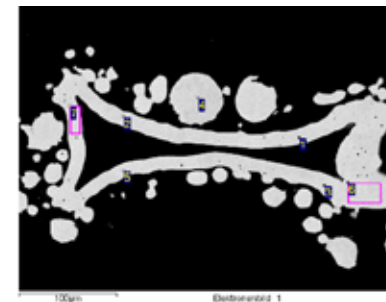


Abbildung 3: Oberflächenbilder beschichteter metallischer Schäume: (links) Tauchbeschichtung, (rechts) Nasspulversprühen

Thermische Regeneration und Schwefelrückgewinnung (Ex-situ Regeneration)

Durch den bei der In-Situ Reaktivierung auf der Schaumoberfläche verbleibenden elementaren Schwefel (siehe Gleichung 2) wird die aktive Oberfläche verringert. Oberhalb einer kritischen Schwefelbeladung ist die geforderte Reinheit nicht mehr zu gewährleisten und das Filterelement muss ausgetauscht oder regeneriert werden. Bisherige Technologien (Aktivkohle, Zinkoxid und Holzpellets) sehen in diesem Fall nur eine Deponierung des Adsorbiermaterials vor. Dieser Nachteil soll durch eine Technologie gelöst werden, durch die der Schwefel von der Schaumoberfläche thermisch entfernt wird, ohne dass es zu einer nachteiligen Beeinflussung des Filtersystems (insbesondere zu einer Deaktivierung der Sorbens oder einer nachhaltigen Schädigung des Schaums) kommt. Durch eine Vermarktung des entfernten und gesammelten Schwefels als Rohstoff oder Dünger könnte eine zusätzliche Wertschöpfung ermöglicht werden.

Im Rahmen des Projektes wurde die Möglichkeit einer thermischen Schwefelentfernung im Labormaßstab untersucht. Da Schwefel bei ca. 115 °C beginnt zu schmelzen und bei ca. 445 °C in die Gasphase übergeht, wurde der zu untersuchende Temperaturbereich auf 100 – 400 °C festgelegt. Zuerst wurde untersucht, inwiefern metallische Elemente und die Sorbens mit Schwefel in diesem Temperaturbereich reagieren. Als metallische Elemente wurden Nickel und Eisen ausgewählt, da sie aufgrund der derzeit verfügbaren Schaumsubstrate zwei der Hauptelemente in den Metallschäumen darstellen. Es wurden Pulvermischungen Metall/Sorbens + Schwefel hergestellt, die zu zylindrischen Testkörpern verpresst wurden. Danach erfolgte eine thermische Behandlung im ausgewählten Temperaturbereich (100 / 200 / 300 / 400 °C, 1 h, Argon). Im Anschluss wurde eine Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Der Indikator für eine Reaktion ist das Auftreten eines Metallsulfids, dessen Peaks im Vergleich zum reinen Metall bzw. Schwefel an anderen Positionen bzw. Winkeln auftreten. Für alle Reaktionspaare findet bis 200 °C keine Wechselwirkung statt. Ab einer Temperatur von 300 °C konnten sowohl bei Ni, Fe als auch bei Fe_2O_3 Sulfidbildung detektiert werden. Es ist zu betonen, dass es sich bei diesem Test um ein „worst case scenario“ handelt, da zum einen im Betrieb keine so hohen Schwefelbeladungen zu erwarten sind und zum anderen die Verpressung eine extrem hohe Kontaktfläche generiert, während im Betrieb der Schwefel nur punktuell auf der Oberfläche haftet. Nichtsdestotrotz wurde für den weiteren Testbetrieb von einer maximal erlaubten Temperatur von 200 – 300 °C ausgegangen.



	Al	Si	S	Cr	Fe	Ni
1	6.12	0.48	n.n.	21.19	72.21	
2	6.02	0.46	n.n.	20.46	73.06	
3	6.30	0.47	n.n.	20.02	73.22	
4	5.77	0.89	n.n.	20.74	72.59	
5	5.98	0.42	n.n.	20.61	72.08	0.91

Abbildung 4: Oberflächenbilder beschichteter metallischer Schäume: (links) Tauchbeschichtung, (rechts) Nasspulversprühen

In einer zweiten Testserie wurden verschiedene Legierungsschäume mit Schwefel beladen. Auch hier wurde eine Beladung (d. h. bis zu 60 Masseprozent Schwefel) gewählt, die im Betrieb nicht zu erwarten ist. Die thermischen Behandlungen wurden bei 200 °C und 300 °C durchgeführt. Um die Effizienz der Schwefelentfernung zu bestimmen, wurde die Masse vor und nach der Wärmebehandlung gemessen. Weiterhin wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (vgl. Abbildung 4), ob eine Reaktion zwischen Schaum und Schwefel stattgefunden hat. Bei $T = 200\text{ °C}$ findet bereits eine Entfernung von Schwefel statt, diese erfolgt aber nur unvollständig (ca. 15 – 20 % des Schwefels werden entfernt). Bei $T = 300\text{ °C}$ findet eine überwiegende bzw. vollständige Entfernung des Schwefels statt. Im Rahmen weiterer Testreihen zur thermischen Regeneration wurden mit schwefelbeladene Adsorberschäume aus den labortechnischen Untersuchungen zur Entschwefelung von synthetischen Biogas herangezogen. Diese Adsorber wurden in mehreren Zyklen (bis zu neun Zyklen) für die Entschwefelung und In-Situ Reaktivierung mit Luftsauerstoff eingesetzt. Der mittlere Massezuwachs bei neun Zyklen betrug 2 %, d. h. dies ist der mittlere Masseanteil an Schwefel auf der Oberfläche der Sorbens. Die thermische Behandlung erfolgte bei 300 °C, 1 h, Argon. Die Masse jeder Scheibe wurde vor und nach der Wärmebehandlung gemessen. Im Durchschnitt kam es zu einem Masseverlust von 1,76 %, was einer Schwefelentfernungsrates von 88 % entspricht. Weiterhin ist zu sehen, dass die Massedifferenz im vorderen Teil des Reaktors höher ist. Dies könnte auf eine höhere Reinigungsleistung (= höhere Beladung) hindeuten.

Biogasentschwefelung und In-Situ Adsorberreaktivierung mit Luftsauerstoff

Mit Hilfe des Laborversuchsstandes, welche im Technikum des Fraunhofer IKTS aufgebaut wurde, sollten die verfahrenstechnische Erprobung der Schwefelwasserstoffreduzierung aus synthetischem Biogas sowie die Reaktivierung der Adsorberschäume mit Luftsauerstoff erfolgen.

Die Untersuchungen erfolgten für unterschiedlich Chargen an Adsorberschäumen, welche durch die Verbundpartner IFAM und AUE zur Verfügung gestellt wurden. Im Rahmen der labortechnischen Erprobung der Verfahrensstufen Biogasreinigung und In-Situ-Reaktivierung wurden mehrere Chargen an Adsorberschäumen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen getestet. Es konnte gezeigt werden, dass mit der gewählten Entschwefelungsrouten, Eisen(III)-oxid als Sorbens, die Zielparame-ter für eine Feinentschwefelung und somit für die Einspeisung ($< 5\text{ mg/m}^3$) in das öffentliche Gasnetz, deutlich unterschritten werden.



Abbildung 5: Trägerschaum (links), Adsorber Charge 1 (Mitte) und Charge 2 (rechts)

Es wurde aber deutlich, dass der Herstellungsprozess der Adsorberschäume einen sehr großen Einfluss auf die Reinigungsleistung hat. Aus materialtechnischer Sicht haben vor allem folgende Punkte Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der Schäume:

- die Menge an aktiven Material (Sorbens),
- die Porengröße der Adsorberschäume,
- der gewählte Binder sowie
- die Kalzinierungstemperatur.

Aus verfahrenstechnischer Sicht kann die Reinigungsleistung durch folgende Parameter beeinflusst werden:

- die Raumgeschwindigkeit (Verweilzeit);
- die Temperatur;
- die Gasfeuchte sowie
- die Konzentration H_2S .

Weiterhin konnten gezeigt werden, dass auch thermisch regenerierte Adsorberschäume wieder zur Feinentschwefelung eingesetzt werden können. In der folgenden Abbildung (Abbildung 6) sind beispielhaft die Durchbruchkurven für thermisch regenerierten Adsorber für insgesamt sieben Zyklen (Beladung mit Schwefel [Entschwefelung Gas] und Reaktivierung mit Luft) dargestellt. In den Zyklen 1 bis 3 wurde die Laboranlage mit einem Volumenstrom von 1 L/min und somit einer Raumgeschwindigkeit von 395 h^{-1} betrieben. Der Zielwert von kleiner 5 mg/m^3 (3 ppm) Schwefelwasserstoff im Ausgang des Adsorbermoduls konnte für einen Zeitraum von bis zu 7 h unterschritten werden. Die Zyklen 4 bis 6 wurden mit einem Volumenstrom von 2 L/min (Raumgeschwindigkeit 791 h^{-1}) durchgeführt. Die Verdopplung der Raumgeschwindigkeit führte zu einer deutlich schlechteren Reinigungsleistung, so konnte der Zielwert für Schwefelwasserstoff nicht erreicht werden. Im siebten Zyklus wurde wieder ein Volumenstrom von 1 L/min eingestellt, wobei vergleichbare Ergebnisse wie in den Zyklen 1 bis 3 erreicht wurden. Es wird deutlich, dass nach sieben Zyklen noch keine Beeinträchtigung der Reinigungsleistungen erkennbar war.

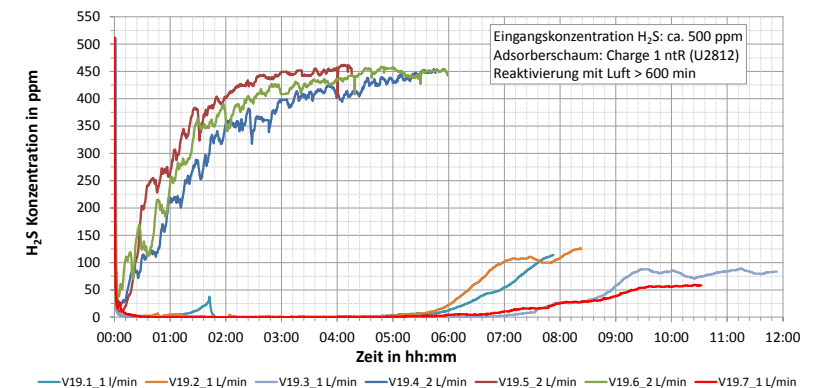


Abbildung 6: Durchbruchkurven thermisch regenerierter Adsorber

Somit konnten die angestrebten Reinigungsleistungen, die Machbarkeit der In-Situ Reaktivierung mit Luftsauerstoff sowie eine gewisse Zyklenstabilität nachgewiesen werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projektes konnte die prinzipielle Machbarkeit der Entschwefelung, der In Situ Adsorberreaktivierung sowie der thermischen Ex-Situ Adsorberregeneration inkl. Schwefelgewinnung nachgewiesen werden.

Mit Hilfe der Ergebnisse aus den Untersuchungen im Labor und kleintechnischen Maßstab konnten erste Überlegungen zur Maßstabsübertagung durchgeführt werden. In den folgenden Abbildungen sind die möglichen Modulverschaltungen als Fließschemen für die Verfahrensstufen „Biogasreinigung“ (Beladungszyklus) und „In-Situ Adsorberreaktivierung“ sowie für die thermische „Ex-Situ Adsorberregeneration“ dargestellt. Allerdings müssen weiterführende Untersuchungen zur Ermittlung der maximalen Zyklenzahl, der optimalen Prozessparameter (Druck, Temperatur, Beladungszeiten, Beladungskapazität, Raumgeschwindigkeit) durchgeführt werden. Weiterhin sind Untersuchungen mit realem Biogas erforderlich.

Die ökonomischen als auch ökologischen Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Reaktivierbarkeit des Adsorbermaterials, der Gewinnung von elementarem Schwefel als Grundchemikalie sowie der Recyclingfähigkeit des Adsorbermaterials.

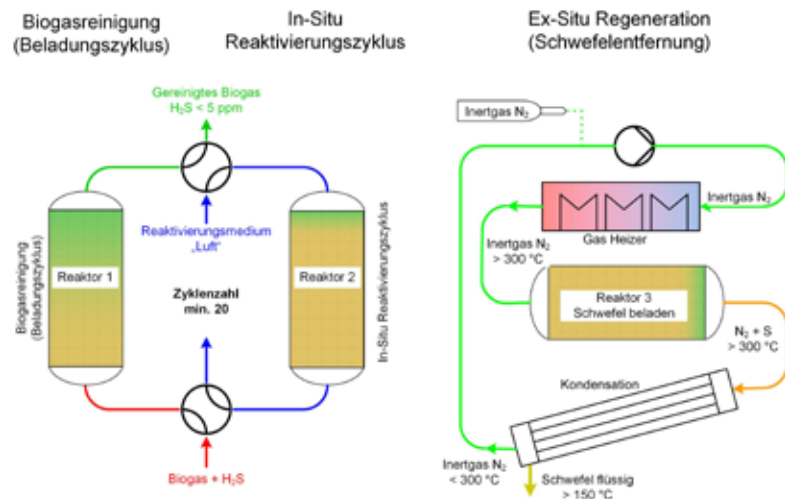


Abbildung 7: Verfahrensschritte „Biogasreinigung“ und „In-Situ Adsorberreaktivierung“ (links) und thermische „Ex-situ Adsorberregeneration“ (rechts)

Literaturverzeichnis

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. (2009): A review of biogas purification processes. In: Biofuels, Bioprod. Bioref. 3 (1), pp. 42–71.
- HOFMANN, F.; PLÄTTNER, A. (2006): Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Leipzig.
- LEFEBVRE, L.-P.; BANHART, J.; DUNAND, D. C. (2008): Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments. In: Adv. Eng. Mater. 10 (9), pp. 775–787.
- RAMESOHL, S.; ARNOLD, K.; KALTSCHMITT, M.; SCHOLWIN, F.; HOFMANN, F.; PLÄTTNER, A.; KALIES, M.; LULIES, S.; SCHRÖDER, G.; ALTHAUS, W.; URBAN, W.; BURMEISTER, F. (2005): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Band 3. Biomassevergasung, Technologien und Kosten der Gasaufbereitung und Potenziale der Biogaseinspeisung in Deutschland. Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen.
- ROSTEK, S.; BLUME, A.; REINHOLZ, T. (2013): Branchenbarometer Biomethan. Daten, Fakten und Trends zur Biogaseinspeisung. Berlin.
- WALTHER, G.; KLÖDEN, B.; BÜTTNER, T.; WEISSGÄRBER, T.; KIEBACK, B.; BÖHM, A.; STENDER, I.; NAUMANN, D. (2008): Hochtemperaturbeständige Schäume auf Nickel-Basis für die Abgasmachbehandlung. In: Metall 62, (4), S. 209–215.





Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung/ Prozessoptimierung von Biogasanlagen (VESBA)

Jens Zosel¹, Andreas Klockow¹, Matthias Schelker¹, Wolfram Oelßner¹, Ralf Winterberg², Peter Zimmermann³, Volker Seela⁴, Michael Mertig¹

Vorhaben: Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung / Prozessoptimierung von Biogasanlagen (VESBA)

FKZ-Nr.: O3KB045

Laufzeit: 01.10.2010 – 30.06.2013

Zuwendungssumme: 368.499,53 €

Koordination:

¹ Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim
E-Mail: zosel@ksi-meinsberg.de

Projektpartner:

² CORDES+WINTERBERG GbR
Seestraße 2A, 39175 Biederitz

³ TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann
Mühltaler Straße 6, 12555 Berlin

⁴ elbe bioenergie GmbH
Rathenower Straße 29, 39576 Stendal

Kontakt:

Dr. Jens Zosel
Telefon: +49 (0) 34327 608 102
E-Mail: zosel@ksi-meinsberg.de

Jens Zosel (Projektleiter):

Mobile Biogas-Versuchsanlagen schaffen völlig neue Möglichkeiten, bestehende Biogasanlagen zu optimieren und weitere Biogaspotenziale zu erschließen. Die hier vorgestellte Anlage VESBA ist ein flexibel einsetzbares Werkzeug, das insbesondere für die Beurteilung von Anlagen zur Verwertung biogener Rest- und Abfallstoffe hervorragend geeignet ist.



Zusammenfassung

Mit dem Projekt werden die Ziele verfolgt, durch kleintechnische Prozesssimulation und -modellierung in unmittelbarer Nachbarschaft zu Biogas-Großanlagen mit den dort verfügbaren Substraten die Biogasgewinnung aus unterschiedlichen biogenen Medien zu optimieren, die Effizienz und Betriebssicherheit dieser Großanlagen deutlich zu verbessern und damit den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung zu erhöhen und zur umweltfreundlichen Energiebedarfsdeckung und Abfallverwertung beizutragen. Dazu wurde eine portable Biogas-Versuchsanlage (VESBA) mit vollautomatisierter Betriebsführung, Fernüberwachung und umfangreicher Ausstattung an Online-Messtechnik entwickelt, hergestellt und im Feldeinsatz neben einer Biogas-Großanlage erprobt, die mit einem Mischsubstrat aus Maissilage, Hühnertrockenkot und Rindergülle betrieben wird. Für die VESBA wurden u. a. neue Sensoren zur Bestimmung gelöster Gase (Wasserstoff und Methan), zur Erkennung von Schaumbildung und für die präzise Füllstandsmessung erstmals über lange Zeiträume im Feldeinsatz getestet. Die Anlage gestattet die lückenlose Fernüberwachung aller Parameter und ermöglicht eine flexible, zeitlich eng getaktete Fütterung eines breiten Spektrums fester, breiiger und flüssiger Eingangssubstrate. Im kontinuierlichen Feldeinsatz über mehr als drei Monate konnten umfangreiche Praxiserfahrungen gesammelt, die Zuverlässigkeit des Konzeptes unter Beweis gestellt und wichtige Hinweise für das Fütterungsregime der Großanlage abgeleitet werden.

Summary

The goals of the project are to optimize biogas production efficiency, to improve operation reliability and therefore to increase the fraction of renewable energies for electrical power supply as well as to contribute to ecological energy conversion and waste processing by small scale process simulation and modelling in the direct vicinity of industrial scale biogas production plants with the on-site available forage. To attain these goals a portable biogas testing plant (VESBA) with fully automated operating control, telemonitoring and extensive multi-parameter online measuring technique was developed, manufactured and tested continuously over more than three months beside an industrial scale biogas plant, converting a mixture of maize silage, poultry and cattle manure into electricity and heat. The VESBA enables interruption-free remote control of a variety of measuring parameters and operating conditions. It is designed to establish automatically flexible and tightly clocked feeding of a broad spectrum of solid, pulpy and liquid forage substrates. During the

long-term test beside the industrial scale biogas plant substantial practical experience was gained, the concept reliability could be proofed and important information for the feeding regime of the industrial plant were derived.

Hintergrund und Zielstellung

Problemstellung

Mit unterschiedlichen und wechselnden Substraten sowie biogenen Reststoffen betriebene Biogasanlagen zeigen häufig instabiles Betriebsverhalten und werden deshalb oft weit unterhalb ihres möglichen Leistungspotenzials betrieben (FNR 2009). In vielen Fällen besteht die Ursache für dieses Phänomen in einem unzureichenden Prozess-Monitoring. Einschlägige Studien und eigene Arbeiten haben deutlich gezeigt, dass der aktuelle Anlagenbestand nur bedingt für die Nutzung dieser Substrate geeignet ist. Insbesondere ist das Fermentationsvolumen zahlreicher großtechnischer Anlagen für die Nutzung problematischer oder langsam abbaubarer Substrate (Festmist, Hühnertrockenkot, Hirse- und Grassilage) zu gering bemessen. Bei den meisten der in Deutschland vorhandenen Biogasanlagen besteht deshalb ein Optimierungspotenzial von mindestens 10 %. Um dieses Potenzial zu erschließen, wurden in der Vergangenheit bereits Konzepte mit mobilen Versuchsanlagen entwickelt und erprobt, die zu vor Ort einsetzbaren Versuchsmustern bzw. Prototypen führten (DAIO Engineering 1999, Antikainen 2011, Ultrawaves 2012). Diese Anlagen ließen ein nur eingeschränktes Prozessmonitoring zu und waren meist darauf gerichtet, nur die Frage nach der grundsätzlichen anaeroben Vergärbarkeit bestimmter Substrate bzw. Substratgemische und dem zu erwartenden Methanertrag zu klären. Es wurden darüber hinaus mit solchen mobilen halbtechnischen Biogasanlagen erste Ansätze verfolgt, um im Feld ein auf Großanlagen übertragbares Langzeit-Monitoring zu etablieren (Krebs 2009). Weiterhin sind mobile Biogasanlagen bereits kommerziell verfügbar, mit denen bekannte Substratgemische in vorher optimierten Prozessen ohne größere Baumaßnahmen vor Ort umgesetzt werden können (Agricomp 2012). Die in diese Versuchs- bzw. Produktionsanlagen integrierte Mess- und Sensortechnik lässt jedoch keine umfassende Prozesscharakterisierung zu, so dass Untersuchungen eventueller Instabilitäten und auch eine Prozessoptimierung mit diesen Prototypen bzw. Produkten nur sehr eingeschränkt möglich sind.

Zielstellung

Ein wesentliches Entwicklungsziel des VESBA-Projekts war, den sicheren Anlagenbetrieb im Feldeinsatz mit minimalem Personalaufwand zu gewährleisten (Zosel 2010). Mittels der hier vorgestellten mobilen Biogas-Versuchsanlage "VESBA" sollten diese Forderung erfüllt und damit weitere Umsetzungspotentiale erschlossen werden. Dabei waren folgende Ziele zu erreichen:

- Komplexe Erfassung des Ist-Zustandes,
- Optimierung der Substratvorbehandlung,
- Verbesserung der Prozesseffizienz,

- Erhöhung des Methanertrags,
- Vermeidung toxischer Effekte sowie
- Repowering von Anlagen.

Methoden und Ergebnisse

Lösungsansatz

Die mobile Biogas-Versuchsanlage VESBA ist mit Vorrichtungen zur Fütterung mit festen und flüssigen Substraten ausgestattet. Viele, teilweise neu entwickelte Sensoren im Gärmedium und im Biogas ermöglichen die sichere und schnelle Erfassung des Zustandes des Biogasmediums. Ein neues Messsystem zur In-situ-Bestimmung des gelösten Wasserstoffs im flüssigen Inhalt des Fermenters (Schelter et al. 2011a-c, 2012a, 2012b, 2013a, 2013b, Zosel 2012e) liefert in Echtzeit Schlüsselinformationen, die als Basis für abzuleitende verfahrenstechnische Maßnahmen hinsichtlich der Prozessoptimierung sowie auch der Erkennung von Belastungsgrenzen zur sicheren Vermeidung von Systemabstürzen geeignet sind. Als sinnvolle Lösung erwies sich hierfür, die Anlage durch den Aufbau einer stabilen Datenverbindung über das Mobilfunknetz für Berechtigte kontrollierbar zu machen. Auf diese Weise wird die permanente Anlagenüberwachung bei gegebener Möglichkeit, direkt auf die Steuerung einzuwirken, realisiert. Zusätzlich konnte durch eine mehrstufige Übertragung der Messdaten auch bei Hardwareausfall eine hohe Datensicherheit erzielt werden.

Technische Realisierung

Die in Abbildung 1 gezeigte mobile Biogasanlage ist in einem transportablen Container untergebracht, der mit einem für 20'-Container (6,06 m Länge) vorgesehenen LKW mit On-board-Kran innerhalb von 30 min verladen werden kann. Sie enthält einen zylindrischen Fermenter mit 1,5 m³ Fassungsvermögen, der durch ein Rohr- und Pumpsystem an eine kommerzielle Biogasanlage gekoppelt werden kann.

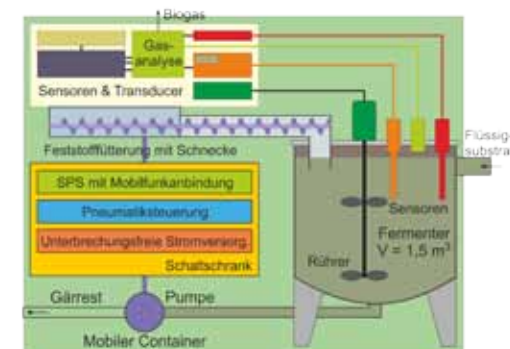


Abbildung 1: Schema und Innenansicht der portablen Biogas-Anlage VESBA mit verschiedenen Möglichkeiten der Feststoff- und Flüssigfütterung

Zur Fütterung fester Substrate wurden automatische Fütterungseinrichtungen entwickelt. Insbesondere wurden neue Lösungen gefunden, um dem vergleichsweise kleinen Fermenter auch sehr grobstückige Substrate unter Sauerstoffabschluss quasi-kontinuierlich zuführen zu können, wobei nur einmal täglich Substrat nachgefüllt werden muss. Die Biogasanlage verfügt außerdem über einen weiteren Vorratsbehälter mit Dosiervorrichtung zur automatischen Fütterung flüssiger Substrate.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Sensoren sorgen für die sichere und schnelle Erfassung des Zustandes des Biogasmediums. Das neu entwickelte In-Situ-Messsystem zur Bestimmung des gelösten Wasserstoffs besteht im Wesentlichen aus einer Extraktionseinheit, einem Gaschromatographen und einer Festelektrolyt-Zelle, die als coulometrischer Detektor eingesetzt wird (Guth 2012, Scheiter et al. 2012c, 2013a, 2013b, Zosel et al. 2011, 2012a, 2012b, 2012c).

Mittels einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS 750 der Fa. WAGO) wurden Automatisierung, Signalverarbeitung und Datenaufzeichnung der mobilen Biogasanlage implementiert. Die Visualisierung aller Parameter und die Bedienung von manuell ansprechbaren Komponenten erfolgt über einen Kontrollrechner mit berührungssensitivem Monitor. Die Anlage wird bei Ausfällen oder Störungen an wichtigen Aggregaten automatisch in sichere Betriebszustände überführt, wobei berechnete Personen durch eine kurze Fehlermitteilung per Mobilfunk darüber informiert werden. Diese Übertragung wird außerdem zur telemetrischen Anlagensteuerung sowie für den Messdatentransfer genutzt.

Tabelle 1: Übersicht über die in der mobilen Biogasanlage enthaltenen prozessnahen Sensoren

Sensor	Messgröße
Extraktionseinheit mit GC	Gelöster Wasserstoff
Glaselektrode	pH-Wert
Redoxelektrode	Redoxpotenzial
Referenzelektrode	Bezugspotenzial für pH- und Redox-Messung
Infrarot-Gassensoren	Methankonzentration im Biogas
	Kohlendioxidkonzentration im Biogas
Amperometrischer Gassensor	Wasserstoffkonzentration im Biogas
Thermischer Massestromsensor	Biogas-Volumenstrom
Drucksensoren (3 Stück)	Füllstand und Druck im Headspace
Leitfähigkeitssensor	Schaumerkennung
PT-1000-Sensor	Fermenter-Innentemperatur
PT-100-Sensoren (4 Stück)	Heizungstemperaturen
PT-100-Sensoren (6 Stück)	Anlagentemperaturen

Die Anlage wird bei Ausfällen oder Störungen an wichtigen Aggregaten automatisch in sichere Betriebszustände überführt, wobei berechnete Personen durch eine kurze Fehlermitteilung per Mobilfunk darüber informiert werden. Diese Übertragung wird außerdem zur telemetrischen Anlagensteuerung sowie für den Messdatentransfer genutzt.

Ergebnisse

Zur Untersuchung wesentlicher Eigenschaften der VESBA wurde ein Langzeitversuch an einer Biogas-Großanlage durchgeführt, die mit einem Substratgemisch aus Maissilage, Hühnertrockenkot (HTK) und Rindergülle (48/27/25 Masse-%) gefüttert wurde (Abbildung 2, optional). Zugrunde lag die Fragestellung, auf welche Weise und in welchem Ausmaß sich der HTK-Anteil ohne größere Prozessbeeinträchtigungen erhöhen lässt. Der Fermenter der VESBA wurde zu Beginn mit Gärsubstrat befüllt, das unmittelbar zuvor aus der Biogas-Großanlage entnommen worden war. Mit der Fütterung des o. g. Substratgemisches wurde sofort nach der Befüllung begonnen. Nach einer Startphase mit konstanter Fütterung der Anteile wurde der HTK-Anteil zugunsten der Maissilage kontinuierlich auf etwa 35 Masse-% erhöht, eine weitere Stabilisierungsphase abgewartet und im letzten Drittel des Versuches dessen Anteil auf etwa 49 Masse-% gesteigert. Der Verlauf der gefütterten Substratanteile sowie des für die Schaumbekämpfung zugeführten Wassers ist in Abbildung 3 dargestellt. Während der Startphase wurden die Betriebsparameter der VESBA an das Substratgemisch angepasst und der Prozess optimiert. Eine Anpassung betraf die Fermenterheizung, die gemäß Abbildung 4 aus 5 flexiblen und getrennt ansteuerbaren Heizmatten bestand, die auf die 2 mm dicke Edelstahl-Wandung des Fermenters aufgeklebt waren. Der Temperaturregelung lag zunächst ein Zweipunkt-Heizer mit einer Hysterese >20 °C zugrunde, wobei im eingeschwungenen Zustand während einer Heizphase die vier Heizmatten einzeln im Umlaufbetrieb angeschaltet wurden (Abbildung 4). Der sich dadurch für das wandnahe Gärsubstrat ergebende thermische Stress während der Heizphase bildete sich mit überra-



Abbildung 2: Aufstellung der VESBA an einer Biogas-Großanlage zur Langzeituntersuchung im Feldbetrieb

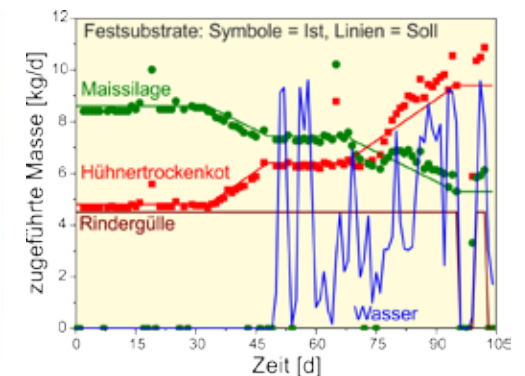


Abbildung 3: Verlauf der Masse-Anteile der gefütterten Substrate sowie des für die Schaumbekämpfung zugeführten Wassers während des Langzeit-Feldversuches

schend kurzer Ansprechzeit sowohl in den aus dem Biogas gewonnenen Signalen als auch bei der Gelöst- H_2 -Konzentration ab, wie die in Abbildung 5 dargestellten Kurven belegen. Neben dem gut sichtbaren sofortigen steilen Anstieg von Methan- und Wasserstoffvolumenstrom im Biogas zeigt sich ein zeitlich verzögerter zweiter Anstieg, der durch die steigende Temperatur im gesamten Substrat hervorgerufen wird. Der zeitlich verzögerte Anstieg des Signals des Gelöst- H_2 -Sensors nach einer Heizperiode ist auf dessen Positionierung in der Fermentermitte zurückzuführen, da die Auswirkungen des Thermopulses hier deutlich später wirksam wurden.

Der Vergleich zwischen dem Gelöst- H_2 -Partialdruck und dem H_2 -Volumenstrom im Biogas während des in Abbildung 5 gezeigten Teils der Startphase belegt, dass im Verlauf einer Woche der Wasserstoff nur im Substrat akkumuliert wird. Dieses Phänomen kann gemäß Literatur (Pauss et al. 1990) u. a. darauf zurückgeführt werden, dass sich im Headspace von Biogas-Anlagen bereits nach wenigen Tagen Bakterienkulturen ansiedeln können, die den gasförmig emittierten Wasserstoff gemeinsam mit Leckage-Sauerstoff als Energiequelle nutzen. Der Kurvenverlauf ist ein Indiz für diese Ursache.

Nachdem die Heizungsregelung so optimiert wurde, dass die pro Heizvorgang lokal eingetragene Energiemenge ein Minimum annimmt, sank der Gelöst- H_2 -Partialdruck sofort deutlich ab, wie die Resultate in Abbildung 6 belegen. Damit war ein stabiler Anlagenbetrieb gesichert, und die Methanproduktion erhöhte sich bis zum Beginn der Steigerung des HTK-Anteils.

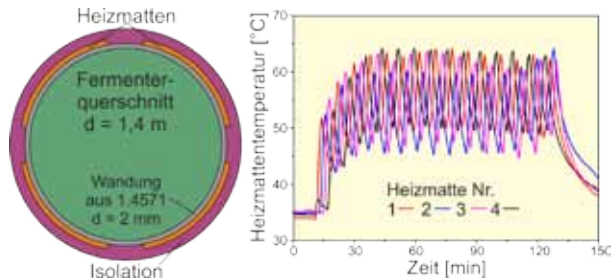


Abbildung 4: Fermenterheizung und typischer Temperaturverlauf an den Heizmatten während einer Heizphase bei nicht optimierter Zweipunktregelung

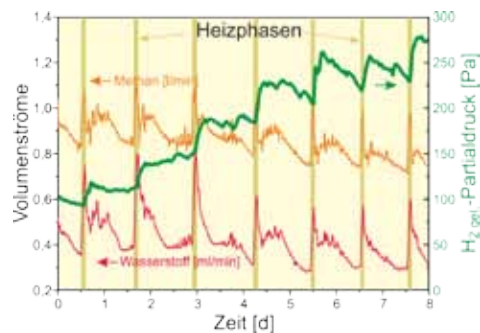


Abbildung 5: Verlauf von Gelöst- H_2 -Partialdruck sowie Methan- und H_2 -Volumenstrom im Biogas während der Startphase bei Zweipunkt-Regelung der Heizung

Zu Beginn dieser Steigerungsphase des HTK-Anteils ging die Methanbildung deutlich zurück und mündete in ein Minimum nach etwa 48 Versuchstagen. Dieser Rückgang ging einher mit einem deutlichen Anstieg der Viskosität des Gärmediums und war außerdem durch eine massive Schaumbildung gekennzeichnet. Nach der Installation einer Schaumbekämpfung auf der Basis einer Wasservernebelung gemäß Abbildung 7 stabilisierte sich der Prozess wieder. Die verringerten Methanvolumenströme zum Ende der HTK-Steigerungsphase sind auf verringerte Fütterungsraten der festen Substrate zurückzuführen. Diese werden u. a. durch eine abnehmende Förderfähigkeit des Maissilage/HTK-Gemisches im installierten Schneckenförderer verursacht, da HTK die Anhaftung des Substrates an den Behälterwänden sowie die Brückenbildung verstärkt.

Wie oben bereits angedeutet, muss für eine zuverlässige Prozessführung insbesondere bei kritischen Substratumstellungen ein System zur Schaumerkennung und -bekämpfung im Biogasfermenter unbedingt vorhanden sein, da die Schaumbildung ein frühes Gefahrenzeichen für Prozessinstabilitäten ist. Um bislang ungelöste Probleme bei der Schaumbekämpfung in Labor-Biogasfermentern zu umgehen, wurde das in Abbildung 7 aufgeführte Sensor-/Aktor-System neu entwickelt und erprobt. Es besteht aus zwei Edelstahl-Leitfähigkeitselektroden und einem Perforator mit Pralldüse, durch den impulsartig flüssige Medien zur Schaumbekämpfung vernebelt werden. Bei Auftreten von Schaum (Schaumsignal

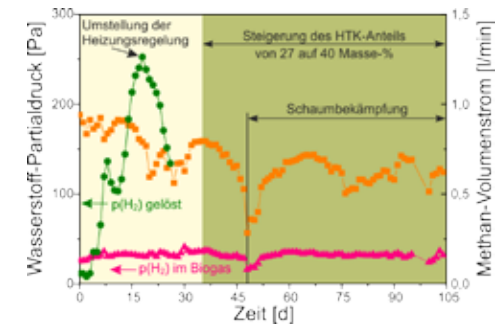


Abbildung 6: Verlauf von Methan-Volumenstrom und Wasserstoffpartialdrücken im Biogas sowie im Substrat während des Langzeitversuches neben einer Biogas-Großanlage

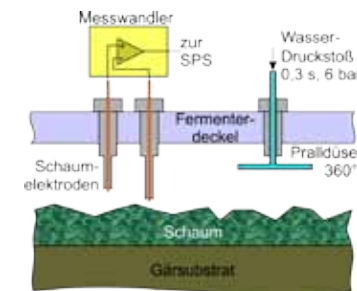


Abbildung 7: Sensor/Aktor-System zur Erkennung und Bekämpfung von Schaum

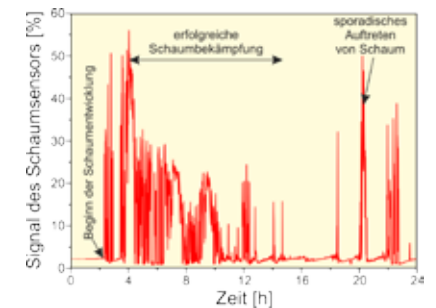


Abbildung 8: Typischer Tagesverlauf des Signals des Schaumsensors während der Phase der HTK-Steigerung

> 10 %) wurden pro Stunde durch die Pralldüse 15 Druckimpulse von je 20 mL Wasser abgegeben. Das Design der Pralldüse und die fluiddynamische Auslegung ermöglichten eine scheibenförmige Vernebelung von Wasser im Headspace in einem Bereich mit einem Durchmesser von etwa 60 cm. Im Bereich dieser Vernebelung waren alle weiteren Sensoren positioniert, so dass der Prozess auch bei Schaumbildung ohne Unterbrechung zuverlässig weitergeführt werden konnte.

Der in Abbildung 8 gezeigte Tagesverlauf des vom Messwandler gemäß Abbildung 7 erhaltenen Ausgangssignals ist für das Auftreten von Schaum typisch. Die Wirksamkeit dieses Sensor/Aktor-Systems konnte über mehrere Wochen Prozessdauer demonstriert werden, wobei der Verlauf des dabei dosierten Wassers gemäß Abbildung 3 eine extrem sporadische Schaumbildung belegt.

Das Signal der in Abbildung 7 aufgeführten Leitfähigkeitselektroden zur Schaumerkennung kann nur dann langzeitstabil korrekt interpretiert werden, wenn andererseits eine zuverlässige Füllstandsregelung verfügbar ist. Dazu wurden in die VESBA drei Drucksensoren installiert, von denen einer den Gasdruck im Headspace überwacht und die beiden weiteren in unterschiedlicher Höhe im Gärsubstrat angebracht wurden. Auf diese Weise lassen sich sowohl das Headspace-Volumen als auch die Substratdichte korrekt überwachen.

Der in Abbildung 9 aufgeführte Kurvenverlauf zur Substratdichte belegt, dass diese im Verlauf des Feldversuches Schwankungen um mehr als 10 % vom Maximalwert unterworfen war, so dass mit einem einzelnen Drucksensor keine adäquate Füllstandskontrolle möglich gewesen wäre. Die Ursache für das ausgeprägte Dichteminimum am Tag Nr. 31 konnte nicht zweifelsfrei ermittelt werden und besteht wahrscheinlich ebenfalls in einer Zunahme der Viskosität des Gärsubstrates, die zu einer verzögerten Aufstiegs geschwindigkeit der Biogasblasen und somit zu einem höheren Gasanteil im Gärmedium führt.

Die Raumbelastung mit organischer Trockensubstanz (oTS) nimmt während der zweiten Steigerungsphase des HTK-Anteils deutlicher zu als während der ersten Steigerungsphase, wobei zum Ende des Feldversuches Werte von bis zu 4 kg oTS/(m³ · d) erreicht wurden.

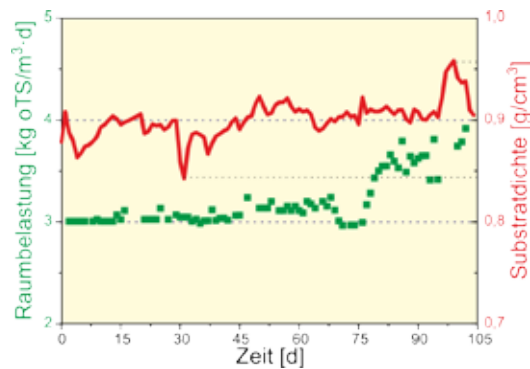


Abbildung 9: Verlauf der Dichte des Gärsubstrates und der Raumbelastung mit organischer Trockensubstanz in der VESBA während des Langzeit-Feldversuches

Beitrag zu den Nachhaltigkeitsaspekten

Mit dem Verbundvorhaben "Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung und Prozessoptimierung von Biogasanlagen" wurden die in der Bekanntmachung des BMU über die Förderung von Forschung und Entwicklung zur klimaeffizienten Optimierung der energetischen Biomassenutzung vom 4. Mai 2009 angegebenen förderpolitischen Ziele verfolgt, die insbesondere auf die Verbesserung und Weiterentwicklung der Rahmenbedingungen und Technologien zur effizienten Erschließung und Nutzung biogener Reststoffe gerichtet sind. Dringender Handlungsbedarf besteht besonders bei der Entwicklung innovativer Verfahren zur Verbesserung des Wirkungsgrades und zur Erhöhung der Betriebssicherheit in Betrieb befindlicher und neu zu errichtender Biogasanlagen. Mit der Zielstellung, die Biogasgewinnung aus unterschiedlichen biogenen Medien und insbesondere auch biogenen Reststoffen zu fördern und zu optimieren, sollten im Ergebnis des Verbundvorhabens nicht nur ein erheblicher Energiegewinn erzielt, sondern auch die CO₂-Emissionen reduziert, der Bedarf an landwirtschaftlichen Nutzflächen zur Energiegewinnung verringert und somit die Umsetzung der klimapolitischen Ziele der Bundesregierung nachhaltig unterstützt werden. Die in dem Verbundvorhaben zu entwickelnde mobile Biogas-Versuchsanlage sollte es ermöglichen, mittels anwendungsorientierter Grundlagenforschung zu den in Biogasanlagen ablaufenden biologischen und chemischen Prozessen Voraussetzungen für einen sicheren, energieeffizienten und betreuungsarmen Betrieb von Biogasanlagen zu schaffen und damit die förderpolitischen Ziele dieser Themenfelder zu erreichen.

Mobile Versuchsanlagen in Technikumgröße schaffen völlig neue Möglichkeiten, bestehende Biogasanlagen zu optimieren und weitere Biogaspotenziale zu erschließen. Sie werden überall dort zum Einsatz kommen, wo Optimierungsprozesse mit größerem ökonomischem Potenzial bei der anaeroben Vergärung organischer Rest- und Abfallstoffe vorgenommen werden sollen. Im Hinblick auf den zunehmenden Druck der Substitution von nachwachsenden Rohstoffen durch solche bisher wenig genutzten Substrate wird in den kommenden Jahren eine stetig wachsende Motivation für den Einsatz derartiger Anlagen erwartet. Die hier vorgestellte mobile Biogas-Versuchsanlage VESBA ist ein flexibel einsetzbares Werkzeug, das insbesondere für die Beurteilung und Optimierung von Anlagen zur Verwertung biogener Rest- und Abfallstoffe hervorragend geeignet ist. Bisher werden nur bestimmte biogene Reststoffe einer anaeroben Gärung bzw. thermischen Verwertung zugeführt. Bei vielen Stoffen mangelt es an Erkenntnissen aus praxisnahen Tests. Die mit der Biogas-Versuchsanlage durchgeführten Versuche erweitern die Datenbasis in diesem Bereich und geben Betreibern und Planern Hinweise für die sinnvolle Nutzung und einen adäquaten Einsatz biogener Reststoffe. Damit ergeben sich branchenweit neue wirtschaftliche Potenziale.

CO₂-Einsparung & Effizienzsteigerung

Die verstärkte Verwendung biogener Reststoffe wird gefördert, und es können erhebliche Einsparungen an CO₂-Emissionen erreicht werden. Man kann davon ausgehen, dass bei $\frac{2}{3}$ der kleinen und mittleren Anlagen ein Optimierungspotenzial von mindestens 10 % besteht, das mittels der mobilen Biogas-Versuchsanlage erschlossen werden kann. Aus

dieser Effizienzsteigerung resultiert ein Energiegewinn von ca. 300 Mio. kWh. Dieser ermöglicht den Verzicht auf Maisanbau auf einer Fläche von ca. 20.000 ha, was ca. 3,6 % der aktuellen Anbaufläche entspricht. Die Einsparung lässt sich mit einem anderen Bezug auch folgendermaßen veranschaulichen: Der durch Effizienzsteigerung erzielte Energiegewinn entspricht der Stromerzeugung von 75 Biogasanlagen der Leistungsklasse 500 kW_{el}, die Mais-Monofermmentation betreiben. Legt man einen THG-(CO₂)-Emissionsfaktor für Stromerzeugung von 0,66 kg CO₂/kW_{el} zugrunde, ergibt sich ein jährliches THG-Minderungspotenzial für Deutschland von ca. 200.000 t CO₂-Äq.. Durch die Reduzierung der CO₂-Emission können erhebliche Kosten für CO₂-Zertifikate eingespart werden.

Steigerung der Wirtschaftlichkeit

In der nachfolgenden Beispielrechnung wird anhand einer Modellbiogasanlage dargestellt, welcher Nutzen durch die im Vorhaben gezeigte Verfahrensoptimierung von Biogasprozessen hinsichtlich einer Steigerung der Wirtschaftlichkeit von Anlagen erzielt werden kann (Handreichung: Biogasgewinnung und -nutzung, FNR 2006, Modell I, S. 207). In der Anlage werden jährlich ca. 3200 t Festmaterial (FM) verarbeitet. Das Substrat besteht insgesamt aus 2180 t Rindergülle, 600 t Maissilage, 400 t Grassilage und 20 t Futterresten. Die wichtigsten technischen Daten dieser Anlage sind:

- Biogasmenge: 233.000 m³/a
- Stromerzeugung: 1.100 kWh/d
- Stromvergütung: 0,175 €/kWh.

Aus diesen Daten ergeben sich Einnahmen von ca. 200 €/Tag, wobei eventuell zusätzliche Gewinne aus dem Verkauf von Wärme bzw. die Einsparungen durch Eigennutzung der Wärme im Unternehmen erzielt werden können. Wenn durch Prozessinstabilitäten durchschnittlich einmal jährlich für ca. 5 Tage die Anlage infolge des Abbruchs des Biogasprozesses ausfällt, und bis zur Wiederherstellung der vollen Leistungsfähigkeit der Anlage ca. 75 Tage mit einer durchschnittlichen Biogasproduktion von etwa 20 % des Ausgangswertes vergehen, betragen die mit dieser Anlage erzielbaren Einnahmen etwa 60 T€/Jahr. Durch den Einsatz des im Vorhaben geschaffenen neuen Prozessmonitorings wird es möglich, die Reaktorauslastung zu erhöhen und dennoch ein Umkippen des Biogasprozesses zu vermeiden. Bereits bei einer Erhöhung der Reaktorleistung durch verbesserte Auslastung um 10 % kann der jährliche Umsatz bei nur geringfügiger Erhöhung der Betriebskosten auf 79 T€/Jahr gesteigert werden. Der Einsatz der im Vorhaben entwickelten neuen Prozesssteuerung würde also bei dieser real vorhandenen Anlage zu einer Erhöhung der Einnahmen um ca. 19.000 €/Jahr führen. Das entspricht einer Steigerung um rund 32 % und bildet einen erheblichen Beitrag zur Erhöhung der Wirtschaftlichkeit.

Wesentliche Nachhaltigkeitsaspekte und wirtschaftlich verwertbare Ergebnisse der Projektbearbeitung sind somit:

- Verstärkte Nutzung biogener Rest- und Abfallstoffe,
- Beitrag zur umweltfreundlichen und energieeffizienten Abfallverwertung,
- Reduzierung der CO₂-Emissionen,

- Effizienzsteigerung von Biogasanlagen bezüglich Gasertrag und Gasqualität, bedarfsgerechte Prozessführung von Biogasanlagen,
- Verkürzung der Inbetriebnahmephase durch optimierte Führung der Bioprozesse,
- Vermeidung verlustreicher Reaktorausfälle,
- Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien an der Stromversorgung,
- Aufzeigen von Optimierungspotenzialen an bestehenden Anlagen,
- Bereitstellung von wesentlichen Prozessdaten für den Betrieb der Biogasanlagen und
- Abstimmung der Biomassenutzung auf die regionalen Rohstoffe.

Neben der Bereitstellung der mobilen Biogas-Versuchsanlage und der dazugehörigen Sensorik sind die in dem Vorhaben durchgeführten Grundlagenexperimente und wissenschaftlichen Untersuchungen an verschiedenen Biogasmedien sowie die ausgearbeiteten Applikationsrichtlinien wesentliche Voraussetzungen für eine erfolgreiche Einführung der neuen Technik in die Praxis. Durch die vielfältigen Kontakte, die die Bearbeiter des Projektes zu Betreibern von Biogasanlagen, landwirtschaftlichen Betrieben und auf dem Gebiet der Mess- und Sensortechnik tätigen Unternehmen sowie auch zu einschlägigen Forschungseinrichtungen pflegen, stellen die in diesem Vorhaben erzielten Ergebnisse eine hervorragende Ausgangsbasis für folgende zukünftige Forschungsfelder dar:

- Entwicklung neuer Sensoren für die Prozessmesstechnik an Biogasanlagen,
- Erprobung neuer Betriebskonzepte für Biogasanlagen,
- Erprobung von Softwaretools und spezieller Aktoren für Bioprozesse.

Die im Projekt erzielten Ergebnisse leisten somit einen wichtigen Beitrag für eine nachhaltige Biogasstrategie.

Übertragbarkeit der Ergebnisse

Die hier vorgestellte mobile Biogas-Versuchsanlage VESBA ist ein flexibel einsetzbares Werkzeug, das insbesondere für die Beurteilung von Anlagen zur Verwertung biogener Rest- und Abfallstoffe hervorragend geeignet ist. Sie eröffnet völlig neue Möglichkeiten, auf der Basis einer hohen Datendichte und einer nachvollziehbaren Darstellung der wissenschaftlichen Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen und gewonnenen Messdaten automatische Steuerungen der Bioprozessführung vorzunehmen, bestehende Biogasanlagen zu optimieren und weitere Biogaspotenziale zu erschließen. Die bei der bioproszess-technischen Analyse gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse zur Technologie und Dynamik von Biogasprozessen lassen sich mit hoher Signifikanz auf reale Biogasanlagen übertragen.

Das Grundkonzept der VESBA gestattet die lückenlose Fernüberwachung aller Parameter und ermöglicht eine flexible, zeitlich eng getaktete Fütterung eines breiten Spektrums fester, breiiger und flüssiger Eingangssubstrate. Im kontinuierlichen Feldeinsatz über mehr

als drei Monate konnten umfangreiche Praxiserfahrungen gesammelt, die Zuverlässigkeit des Konzeptes unter Beweis gestellt und wichtige Hinweise für das Fütterungsregime der Großanlage abgeleitet werden.

Entscheidend für die erfolgreiche Verbreitung der im Rahmen des Projekts VESBA entwickelten Techniken sind ihre einfache Handhabung und ihr wirtschaftlicher Einsatz. Zur Sicherung der wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Anschlussfähigkeit wird die technologische Entwicklung ständig fortgeführt und der Anwendungsbereich der mobilen Biogas-Versuchsanlage erweitert, beispielsweise im Hinblick auf die Erprobung von Sensoren in Biogasmedien, die Bestimmung von flüchtigen Fettsäuren oder für Untersuchungen zum Einfluss des Partialdrucks des gelösten Wasserstoffs auf die Stabilität von Biogas-Prozessen bei verschiedenen Substraten und unterschiedlichen Vergärungsmethoden. In verschiedenen Anschlussprojekten werden diese Ziele bereits verfolgt.

Die Ergebnisse des Projektes werden jedoch nicht nur zur besseren energetischen Ausnutzung nachwachsender Rohstoffe und Gewinnsteigerung bei den Betreibern von Biogasanlagen führen, sondern können auch von auf dem Gebiet der Anlagenbaus sowie der Mess- und Sensortechnik tätigen KMU branchenübergreifend genutzt werden. Das betrifft einerseits die Herstellung der mobilen Biogas-Versuchsanlage in kleinen und mittleren Stückzahlen. Ein weiterer wirtschaftlicher Aspekt ist aber auch die aus der Applikation des Messverfahrens resultierende Notwendigkeit der Fertigung von elektrochemischen Sensoren und der zugehörigen Messeinrichtungen. Angesichts der großen Anzahl von Biogasanlagen ist ein erheblicher Bedarf an derartigen Sensoren zu erwarten. Die entwickelten Sensoren und Messtechnikkomponenten wurden im Vorhaben bereits umfangreichen Prüfungen unterzogen, sodass eine erfolgreiche und kurzfristige Umsetzung der erzielten Entwicklungsergebnisse gewährleistet ist.

Die Herstellung von chemischen Sensoren und der dazu gehörenden elektronischen Mess- und Regeleinrichtungen in den prognostizierten Stückzahlen ist ein typisches Arbeitsgebiet von mittelständischen Unternehmen, die auf dem Gebiet der Mess- und Sensortechnik tätig sind. Die Übertragbarkeit der Projektergebnisse in die Praxis und deren perspektivische kommerzielle Umsetzung sind somit gewährleistet. Da die Sensorik nicht nur für Biogasanlagen sondern auch branchenübergreifend in vorteilhafter Weise auf vielen anderen Einsatzgebieten genutzt werden kann, eröffnet sich für diese Unternehmen ein interessantes Betätigungsfeld für neue Produktentwicklungen.

Durch zahlreiche Vorträge und Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Fachtagungen sowie wissenschaftliche Publikationen zu den Inhalten des Projektes sind die Projektergebnisse bereits einem breiten Interessentenkreis zugänglich gemacht worden.

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB, ehemals BMU) und dem Projektträger Jülich für die Bereitstellung finanzieller Mittel zur Bearbeitung dieses Forschungsvorhabens und für die konstruktive und angenehme Zusammenarbeit.

Besonderer Dank gilt auch Herrn A. Kohlhaas und Herrn S. Krause, Bioenergie Büstedt GmbH & Co. KG, Velpke, für die außergewöhnlich engagierte Betreuung der VESBA während des Langzeit-Feldversuchs am Standort der großtechnischen Biogasablage Büstedt.

Literatur

- AGRIKOMP GMBH (2012): Güllewerk, die mobile Biogasanlage. Broschüre. URL: www.biogastechnik.de (Stand: 15.05.2014).
- ANTIKAINEN, E.: Mobile biogas plant. Savonia university of applied sciences. Finland, Projektinformation. URL: www.savonia.fi/ymparistotekniikka (Stand: 15.05.2014).
- DAIO ENGINEERING, Co. LTD., TOKYO JAPAN (1999): Semi-mobile small Biogas plant. Biogas Application 5/99.
- FNR – FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE e.V. (2009): Biogas-Messprogramm II – 61 Biogasanlagen im Vergleich. – ISBN 978-3-9803927-8-5
- GUTH, U.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; SCHELTER, M. (2012): Gasanalysator. DE 10 2012 004 756 A1.
- KREBS, C. (2009): Vergleich des Betriebes von Biogasreaktoren unterschiedlicher Baugröße. Diplomarbeit, Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, Deutsches Biomasseforschungszentrum, Leipzig.
- PAUSS, A.; ANDRE, G.; PERRIER, M.; GUIOT, S.R. (1990): Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomethanation Process. Appl. Environ. Microb. 56, pp. 1636-1644.
- PFEIFFER, D.; KREBS, C.; LIEBETRAU, J.; ZOSEL, J.; SCHELTER, M.; HÄRING, G.; SONNLEITNER, M.; ZÖRNER, W. (2012): Efficiency Enhancement of Biogas Plants - Results from the National Funding Program 'Biomass Energy Use'. 20th European Biomass Conference and Exhibition, Milan, Italy, Proceedings, pp. 1450-1456. – ISBN: 978-88-89407-54-7
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; P. ZIMMERMANN, P.; BERTHOLD, F.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2011a): Online-Sensorik für die Überwachung und Optimierung von Biogas-Prozessen: Gelöstgas-Analytik in biogenen Medien. Deutsches BioSensor Symposium. Heilbad Heiligenstadt, 03.-06.04.2011 (Poster).
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; BERTHOLD, F.; OELSSNER, W.; GUTH, U. (2011b): Measurement of Dissolved Gases in Anaerobic Biogenic Media. Sensor+Test Conferences 2011, Nürnberg, 07.-09.06.2011 (presentation), Sensor Short Proceedings p.152 and Conference Proceedings Vol. I, pp. 654-658, DOI: 10.5162/sensor11/d7.4. – ISBN: 978-3-9810993-9-3
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2011c): Gelöstgas-Analytik in biogenen Medien. 10. Dresdner Sensor-Symposium, Tagungsband, S. 313 – 316, DOI: 10.5162/10dss2011/16.7.
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2012a): Measurement of Dissolved Hydrogen in Biogas Plants. CHEMIA 2012. Frankfurt am Main 18.-22.06.2012 (Vortrag).
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2012b): Measuring system for dissolved gases. 17. Seminar des „Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen“. Meinsberg, 24.07.2012 (Vortrag).
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2012c): A solid electrolyte sensor for trace gas analysis. 14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2012), Nürnberg, DOI: 10.5162/IMCS2012/P2.6.2.
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2013a): A solid electrolyte sensor for trace gas analysis. Sensors and Actuators B: Chemical 187, 209-214, DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.111.
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2013b): Neue Anwendungen von coulometrisch betriebenen Festelektrolytsensoren, Seminar des „Arbeitskreises Elektrochemie in Sachsen“. Jena, 09.07.2013 (Vortrag).
- SCHELTER, M.; ZOSEL, J.; OELSSNER, W.; MERTIG, M. (2014): A novel method for measuring dissolved gases in liquids. Sensors and Actuators B Chemical 193 (2014), pp. 113-120; DOI: 10.1016/j.snb.2013.11.070.

ULTRAWAVES GmbH (2012): Mobile container plant. Broschüre, URL: http://www.ultrawaves.de/downloads/ULTRAWAVES_Containeranlage_DE.pdf (Stand: 15.05.2014)

ZOSEL, J. (2010): Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung/Prozessoptimierung von Biogas-anlagen (VESBA). 2. Statusseminar des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ Berlin, 11. - 12.10.2010 (Poster).

ZOSEL, J.; SCHELTER, M.; BERTHOLD, F.; OELSSNER, W.; GUTH, U. (2011): Sensorkonzepte zur Bestimmung gelöster Gase in Biogasmedien. VDI Spezialtag „Prozessmesstechnik in der Biogasanlage“, Braunschweig, 10.06.2011 (Vortrag).

ZOSEL, J. (2012a): Potentiometrische Gassensoren. DGM-Fortbildungsseminar „Hochtemperatur-Sensoren“. Goslar, 23.-24.02.2012 (Vortrag).

ZOSEL, J.; SCHELTER, M.; OELSSNER, W.; VONAU, C.; ENSELEIT, U.; V. VASHOOK, V.; TUCHTENHAGEN, D.; WIENAND, K.; GUTH, U.; MERTIG, M. (2012b): Recent developments in materials for potentiometric sensors. 14th International Meeting on Chemical Sensors (IMCS 2012), Proceedings, pp. 569-572, DOI: 10.5162/IMCS2012/6.5.3.

ZOSEL, J.; SCHELTER, M.; VASHOOK, V.; GUTH, U. (2012c): Coulometrische Festelektrolyt-Gassensoren für Konzentrationen im ppb-Bereich. 16. GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, Nürnberg, 22.-23.05.2012. Tagungsband S. 324-331, DOI: 10.5162/sensoren2012/3.2.4.

ZOSEL, J.; VONAU, W. (2012d): Schädigung elektrochemischer Sensoren in Biogasprozessen. 2. VDI-Konferenz „Prozessmesstechnik in Biogasanlagen“. Fulda, 09.-10.10.2012, Tagungsband, VDI Wissensforum GmbH, Düsseldorf 2012, S. 97-107 – ISBN 978-3-942980-99-9

ZOSEL, J. (2012e): Messung H₂ (gelöst – gasförmig) in: Messmethodensammlung Biogas - Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich, Programmbegleitung des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ (Hrsg.), S. 56-60.

ZOSEL, J.; KLOCKOW, A.; SCHELTER, M.; OELSSNER, W.; ZIMMERMANN, P.; WINTERBERG R.; MERTIG, M. (2013a): Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung und Prozessoptimierung von Biogasanlagen. 11. Dresdner Sensor-Symposium, 9.12.2013, Tagungsband.

ZOSEL, J.; KLOCKOW, A.; SCHELTER, M.; OELSSNER, W.; ZIMMERMANN, P.; WINTERBERG R.; MERTIG, M. (2013b): Mobile Versuchsanlage zur Ertragssteigerung und Prozessoptimierung von Biogasanlagen (VESBA). 5. Statuskonferenz des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, 14.11.2013, Leipzig, Tagungsband.



Qualitätsverbesserung der Bioerdgas-Netzeinspeisung durch Sauerstoffentfernung

Sebastian Wohlrab², Tim Peppel², Maik Orth², Anne Wollert³, Ralf Boback¹, Steffen Golka¹

Vorhaben: Qualitätsverbesserung der Bioerdgas-Netzeinspeisung durch Sauerstoffentfernung (Q-BioNES)

FKZ-Nr.: 03KB048

Laufzeit: 01.01.2011 - 31.07.2013

Zuwendungssumme: 595.881 €

Koordination:

¹ Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH
Stresselfeld 1, 29475 Gorleben
www.dreyer-bosse.de

Projektpartner:

² Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock

³ Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V.
Bützower Str. 1a, 18239 Hohen Luckow

Kontakt:

Steffen Golka
Telefon: +49 (0)5882 9872 152
E-Mail: s.golka@dreyer-bosse.de



Steffen Golka (Projektleiter):

Biogas soll(te) ein wichtiger Bestandteil für die Sicherung der Energieversorgung sein. Dazu ist es wichtig, dass ein möglichst erdgasähnliches Produkt in das Gasnetz eingespeist wird. Die Sauerstoffreduzierung im Biomethan leistet dahingehend einen wichtigen Beitrag für die Stärkung der regenerativen Energien.



Zusammenfassung

Mit den bisherigen Verfahren der Biogasaufbereitung (BGAA) können Sauerstoffkonzentrationen im Biogas nicht auf unter 10 ppmv abgesenkt werden. Es gibt bisher zwei Ansätze zur Sauerstoffentfernung aus Biogasströmen: 1) Chemisorption an Kupfermaterialien und 2) katalytische Entfernung mittels Wasserstoffzudosierung. Im Projekt wurde darüber hinausgehend ein katalytisches und ein adsorptives Verfahren zur Entfernung des Restsauerstoffs auf unter 10 ppmv in Bioerdgas und deren Umsetzung als technische Konverterbaugruppe entwickelt.

Die Reduzierung des Sauerstoffanteiles im Biomethan ermöglicht die Einspeisung in das Hochdrucknetz, in dem der Sauerstoffanteil unter 10 ppmv liegt. Des Weiteren reduziert die Absenkung des O₂-Gehalts die erforderliche LPG-Dosierung für die Gaskonditionierung. Über ein Screening geeigneter katalytischer und adsorptiver Stoffsysteme am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) wurden leistungsfähige, wirtschaftlich geeignete Prozesse entwickelt und von der Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH an einer Biogasaufbereitungsanlage im Pilotmaßstab technisch umgesetzt.

Bei der katalytischen Sauerstoffreduzierung wurde ein Katalysator entwickelt, der auf Platin basiert und es ermöglicht, bei Einhaltung der Stöchiometrie schon bei Raumtemperatur den Sauerstoffgehalt auf unter 10 ppmv zu reduzieren.

Für die adsorptive Sauerstoffreduzierung wurde die Sauerstoffdefizit-Struktur YBaCo₄O_{7+δ} genutzt. Damit konnte die theoretische Sauerstoffaufnahmekapazität von 3 Gew.-% erreicht werden. Auch hier wurde ein Restsauerstoffgehalt von 10 ppmv erreicht und die Regeneration des Sorptionsmaterials mittels Erwärmung durch ein HF-Feld erreicht.

Summary

By the hitherto existing processes of biogas upgrading the oxygen-concentration cannot be depleted below 10 ppmv. There are two ways to remove oxygen, first the chemisorption by using copper and second catalytic removal of oxygen by means of hydrogen reaction. During the project a process of removing the remaining oxygen from biological gas down to less than 10 ppmv was developed as a converter component assembly. The cutback of the oxygen concentration in biological methane gas allows feeding into the high pressure gas pipelines, where the oxygen concentration is less than 10 ppmv. In addition the cut down of the O₂ level reduces the required LPG add-on in terms of the gas-conditioning.

By means of a screening of suitable catalytic and absorbing compound systems at the Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock (LIKAT) efficient, economically processes have been developed and realized in a pilot scale by Dreyer & Bosse Kraftwerke GmbH (power-plant corporation) at a processing installation.

For catalytic oxygen reductions a platinum-based catalyst has been found enabling the reduction of the oxygen concentration less than 10 ppmv abiding the stoichiometry even at ambient temperature.

For absorptive oxygen reductions the oxygen deficit structure YBaCo₄O_{7+δ} was used. The theoretical oxygen absorption capacity of 3 wt.-% was achieved. The remaining oxygen concentration was below 10 ppmv, too, and the regeneration of the sorption material was achieved by warming by means of a HF field.

Hintergrund und Zielstellung

Das Projekt zielte darauf ab, Lösungen und Lösungsansätze zur Problematik „Sauerstoffgehalt in der Bioerdgaseinspeisung“ zu erarbeiten und modellhaft umzusetzen.

Im Projekt wurde ein Verfahren zur reduktiven, katalytischen und adsorptiven Entfernung des Restsauerstoffes auf unter 10 ppmv in Bioerdgas und dessen Umsetzung als technische Konverter-Baugruppe entwickelt.

Aus technologischer Sicht gesehen, ist die Anforderung von 10 ppmv Restsauerstoffgehalt nur schwer zu realisieren. Physikalische Abscheidungsverfahren auf Membranbasis scheiden mangels Selektivität praktisch aus, für kryogene Verfahren erscheint problematisch, dass die Bulk-Gasfraktionen wie CH₄ und CO₂ bereits vor den Spurengasen kondensieren und damit nur durch einen hohen energetischen sowie technischen Aufwand abtrennbar sind. Durch die Trockeneisbildung im betreffenden Druck- und Temperaturbereich, ist eine effiziente Abtrennung des Sauerstoffes über die Phasenänderung schwer zu realisieren.

Zwei Lösungswege zur Sauerstoffentfernung werden im Abschlussbericht des BMBF-Verbundprojektes „Biogaseinspeisung“ (2010, Band 4) „Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz und die Ergebnisse der Markterhebung 2007 und 2008“ (FHG-UMSICHT, rev. 4.17) grundsätzlich skizziert. Das sind erstens die Chemisorption am Kupferkontakt und zweitens die Wasserstoff-Katalyse an konventionellen Palladium- bzw. Platin-Katalysatoren.

Bei der Chemisorption am Kupferkontakt wird eine laufende Kupfer-Nachdosierung aufgrund unvermeidlicher H₂S-Nebenreaktionen benötigt.

Die Wasserstoff-Katalyse läuft bei moderaten Reaktionstemperaturen, nur die Beständigkeit gegen Schwefel lässt zu wünschen übrig, so es einer sehr guten Entschwefelung bedarf.

Eine weitere vorstellbare Bindung von Sauerstoff ist innerhalb eines flüssigen Waschmittels denkbar. Bislang wird in der Prozessführung unerwünschter Sauerstoff hauptsächlich durch irreversible Prozesse entfernt. Dies ist für geringe Sauerstoffmengen von wenigen ppmv realisierbar, jedoch sind diese herkömmlichen „Sauerstofffänger“, wie Natriumsulfit oder Hydrazin, für die vorliegende Aufgabenstellung ökonomisch unattraktiv. Während Sulfit zum Sulfat oxidiert wird, lassen sich zwar Sauerstoffrestmengen entfernen, jedoch stehen die Mengen der entstehenden Abfälle in keinerlei Verhältnis zur Produktaufwertung. Gänzlich ausgeschlossen sind Sauerstofffänger, die aufgrund chemischer Reaktionen agieren und schwer abtrennbare Begleitgase (N₂H₄ + O₂ → N₂ + 2H₂O) oder gar korrosive Gase freisetzen.

Chemische Sauerstofffänger setzen im Rahmen von Sauerwasserwäschen eine zusätzliche separate, vorzuschaltende Waschstufe voraus, stoßen aber auf o. g. Mengenproblem. Der Einsatz chemischer Sauerstofffänger (Arkema 2001) im Flüssigkeitskreislauf erscheint somit mit derzeitigem Kenntnisstand relativ problematisch.

Eine letzte bekannte Möglichkeit besteht in der katalytischen Verbrennung höherer Kohlenwasserstoffe.

Dabei könnte als Reduktionsmittel das vorhandene Methan genutzt werden. Dieses Verfahren benötigt jedoch Temperaturen größer 300 °C. Um die Reaktionstemperatur zu senken, könnten höhere Kohlenwasserstoffe zur Anwendung kommen.

In „Gas Purification“ von KOHL & NIELSEN (1997: 1150) ist eine Liste von entsprechenden Reduktionsmitteln mit einer Umsetzung von mehr als 99 % mit der zugehörigen Mindesttemperatur veröffentlicht.

Methoden und Ergebnisse

Im Projekt wurde ein katalytisches und ein adsorptives Verfahren zur Entfernung des Restsauerstoffs auf unter 10 ppmv in Bioerdgas und deren Umsetzung als technische Konverterbaugruppe getestet und entwickelt.

Katalytische Verfahren

Die Synthese der Katalysatoren für die Reaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ erfolgte mittels Imprägniermethode. Dabei wurden geeignete Übergangsmetallsalze im entsprechenden Gewichtsverhältnis mit zweckmäßigen Trägermaterialien innig miteinander in einem Lösungsmittel vermischt und durch Entfernen des Lösungsmittels auf den Träger aufgebracht. In einem zweiten Schritt wurden die auf den Träger aufgetragenen Übergangsmetallsalze in einem Temperaturprogramm bis 400 °C im Ofen kalziniert, um die entsprechenden Metalle auf den Trägermaterialien zu generieren. Als geeignete Übergangsmetallprecursoren wurden Salze der Metalle Nickel, Palladium und Platin auf die beiden Trägermaterialien Aluminiumoxid, Titandioxid und Aktivkohle gebracht. Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren erfolgte mittels Elementaranalyse (ICP-OES) und mittels Pulverdifraktometrie.

Es zeigte sich, dass Aktivkohle ungeeignet für die Benutzung als Trägermaterial ist. Es wurde somit auf Aluminiumoxid und Titandioxid als Trägermaterialien zurückgegriffen und die Katalysatoren anwendungsbedingt über vier Generationen weiterentwickelt.

Erste Katalysatorgeneration:

Für die Testreihen der Katalysatoren der ersten Generation wurde der Gesamtgasstrom auf ca. 450 mL/min beschränkt, wobei der Gasstrom an Wasserstoff gleich groß dem an Sauerstoff war und der Ausgangssauerstoffgehalt nicht größer als 5.000 ppm betragen sollte. Die Sauerstoffgehaltsbestimmungen wurden im Temperaturbereich von 20 bis 400 °C in einem Zyklus mit Aufheiz- und Abkühlprogramm bestimmt. Dazu wurde ein Reaktorstand entsprechend für die Katalysatormaterialien umgerüstet. Die Prozessabläufe wurden so modifiziert und weitestgehend vereinfacht, dass ein Routinebetrieb zur Sauerstoffgehaltsbestimmung gewährleistet ist.

In den Testreihen hat sich gezeigt, dass der Sauerstoffgehalt im Gasstrom bei Erhöhung der Temperatur auf ein Minimum sinkt. Dieser wurde für die besten Katalysatoren im Bereich von 1 bis 3 ppmv detektiert. Dieser Wert ist zugleich der Ausgangssauerstoffgehalt des reinen Stickstoffstroms. Beim Abkühlen des Reaktors steigt der Sauerstoffgehalt wiederum auf seinen Ausgangswert an. Die „kritische“ Temperatur ist diejenige Temperatur, bei der ein Sauerstoffgehalt im Gasstrom von 10 ppmv unterschritten wird. Die „kritische“ Temperatur des Aufheizens beträgt für Nickel: $T_{\text{krit,heat}} = 360$ °C, für Palladium: $T_{\text{krit,heat}} = 370$ °C und für Platin: $T_{\text{krit,heat}} = 290$ °C. Beim Abkühlen ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen, wobei die „kritischen“ Temperaturen des Aufheizens beim Abkühlen, aufgrund be-

reits aufgebrachtener Aktivierungsenergie, unterschritten werden können, um dennoch einen O_2 -Gehalt < 10 ppmv zu erhalten. Die „kritische“ Temperatur des Abkühlens beträgt für Nickel: $T_{\text{krit,cool}} = 320$ °C, für Palladium: $T_{\text{krit,cool}} = 270$ °C und für Platin: $T_{\text{krit,cool}} = 240$ °C. Es wird somit ersichtlich, dass die höchste Aktivität und damit die niedrigste „kritische“ Temperatur beim Einsatz von Platin erreicht werden konnte.

Ausgehend von den Ergebnissen wurde exemplarisch die Katalysatoraktivität von Platin weitergehend untersucht, da sich bei Verwendung von Platin die niedrigste Ansprangtemperatur zeigte. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Stöchiometrie der Wasserstoffoxidation näher untersucht. Es wird ersichtlich, dass bei stöchiometrischer Fahrweise (Sauerstoff: Wasserstoff = 1:2) der Restsauerstoffgehalt bei Raumtemperatur erfolgreich innerhalb kurzer Zeit auf < 10 ppmv abgesenkt werden kann.

Es ist damit gezeigt worden, dass mit dem System Platin ein bei Raumtemperatur effektiver Katalysator vorliegt, der den Restsauerstoffgehalt wirksam auf < 10 ppm absenken kann.

Aufgrund von Literaturstudium wurde weiterhin die Wirksamkeit des Katalysators auch in kleineren Beladungen (1 Gew.-%) und in Gasströmen mit Kohlenwasserstoffen (als Basis für simuliertes Biogas) evaluiert und für anwendbar beurteilt. Es sollte jedoch bei der Anwendung optional das Katalysatorbett auf mindestens 100 °C beheizbar sein, um einer Kondensation des gebildeten Wasserdampfs im Reaktor vorzubeugen.

Dritte Katalysatorgeneration:

Weiterhin wurde die Katalysatoraktivität eines Platin-Katalysators in simuliertem Biogas unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht, um Aussagen über ein Realverhalten des Katalysators an einer Biogasanlage zu ermitteln. In Abbildung 1 ist der Verlauf des Sauerstoffgehalts eines Gemisches bestehend aus CH_4 / CO_2 / O_2 / H_2 bei Verwendung von 1 Gew.-% Pt@ Al_2O_3 der dritten Katalysatorgeneration gezeigt. Die Temperatur des Reaktors wurde von Raumtemperatur auf 100 bis 150 °C reguliert, um eventuelles Kondensieren von gebildetem Wasserdampf zu verhindern. Als Startbedingungen wurden von 100 % CH_4 ausgegangen, wobei dem Gasstrom 1 mL/min O_2 beigefügt wurde. Der Sauerstoffgehalt des Gasstroms wurde so auf ca. 1 Vol.-% eingestellt. Nach 30 min. wurde dem Gasstrom zusätzlich H_2 beigemischt (2 mL/min). Sofort wurde der Katalysator aktiv und reduzierte den im Gasstrom vorhandenen Sauerstoff zu Wasserdampf mittels Wasserstoff. In Intervallen wurde zusätzlich die Zusammensetzung des Biogasstroms variiert. Es wird ersichtlich, dass auch bei Verwendung einer simulierten Biogasatmosphäre innerhalb kurzer Zeit der Restsauerstoffgehalt auf < 10 ppmv abgesenkt werden kann.

Somit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass mit dem System Platin der dritten Katalysatorgeneration ein effektives Katalysator-System vorliegt, welches auch in simulierten Biogasströmen unterschiedlicher Zusammensetzung zur Anwendung kommen kann.

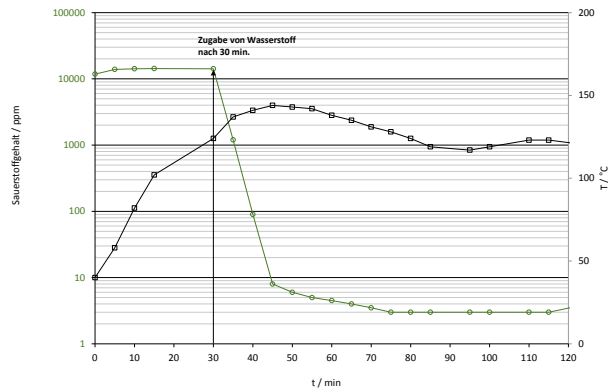


Abbildung 1: Verlauf des Sauerstoffgehalts eines simulierten Biogases ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2$) bei Verwendung von Platin [t = 0: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 100:0$, $\text{O}_2 = 1 \text{ mL/min}$, $\text{H}_2 = 0 \text{ mL/min}$; t = 30 min: $\text{H}_2 = 2 \text{ mL/min}$; t = 80 min: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 90:10$; t = 95 min: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 80:20$; t = 10 min: $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 70:30$].

In den Untersuchungen konnten keinerlei zeitabhängige Änderungen der Katalysatorwirksamkeit festgestellt werden (Standzeit), wobei aber zu vermuten ist, dass die bekannten Katalysatorgifte wie zum Beispiel H_2S und andere schwefelhaltige Verbindungen die Standzeit und die Katalysatoraktivität enorm verkürzen können.

Aufgrund der hervorragenden Wirkungsweise der Katalysatoren der dritten Generation mündeten die Untersuchungen in einem intensiven Katalysatorschutz welcher durch ZnO/ZnS-Systeme erreicht wird.

Adsorptives Verfahren

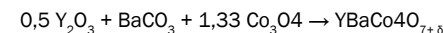
Vierte Katalysatorgeneration:

Die vierte Katalysatorgeneration basierte auf Multikomponenten-Aerogele. Diese Multikomponenten-Aerogele bestanden aus einem TiO_2 -Trägermaterial, welches mit metallischen Nanopartikeln (Pt, Rh, Ir, Au) beschichtet wurde, die ihrerseits in einer Kohlenstoffmatrix (reduziertes Graphenoxid, rGO) eingebettet waren. Dadurch gelang es, funktionalisierte TiO_2 -Nanopartikel zu generieren, die zur Ausbildung von mesoporösen dreidimensionalen Netzwerken befähigt waren. Die Synthese dieser Systeme folgte in der Regel vier Synthesestufen, die sich wie folgt gliederten:

1. Synthese von TRIS-funktionalisierten Anatas-Nanopartikeln (Polleux 2005: 3541ff)
2. Generierung von metallischen Nanopartikeln (Pt, Rh, Ir, Au) durch physikalische und/oder chemische Methoden;
3. Darstellung von rGO (Hummers & Offemann 1958: 1339)
4. Darstellung von gemischten Nanopartikel-Dispersionen zur Generierung der Aerogele.

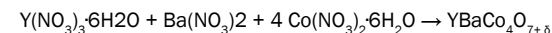
Die so im Milligramm-Maßstab synthetisierten Materialien zeigten höchste katalytische Aktivität bei Verwendung minimaler Edelmetallanteile. Aufgrund der sehr anspruchsvollen Syntheseroute konnten die Substanzen jedoch nicht im Multi-Gramm-Maßstab dargestellt werden (Up-Scaling), sodass sie derzeit nicht in die eigentliche katalytische Entfernung von Sauerstoff aus simulierten Biogasströmen eingesetzt werden können.

Für die Adsorption wurde die Sauerstoffdefizit-Struktur $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ mittels Hochtemperatursynthese generiert. Dabei wurden im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis die Komponenten Yttrium(III)-oxid Y_2O_3 , Bariumcarbonat BaCO_3 und Cobalt(II, III)-oxid Co_3O_4 in-nig miteinander gemörsert und über einen Zeitraum von fünf Stunden bei $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute des so erhaltenen Materials betrug 98 %. Die Reaktion erfolgt nach folgender Gleichung:



Die Charakterisierung des Produkts erfolgte mittels Pulver-XRD (Röntgenbeugung zur Untersuchung der Phasenreinheit), ICP-OES (Analyse des Co-, Ba- und Y-Gehalts) und TG (Thermogravimetrie, Untersuchung der Sauerstoffaufnahme-fähigkeit). Das Produkt stimmt mit den in der Literatur bekannten Charakteristika überein.

Eine Erweiterung des Synthespektrums auf die PVA/Zucker-Methode erfolgte im Hinblick auf eine veränderte Morphologie und Primärpartikelgröße des Produkts. Dabei wurden im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis die Komponenten Yttrium(III)-nitrat-hexahydrat $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und Cobalt(II)-nitrat-hexahydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zusammen mit Polyvinylalkohol und Saccharose in Wasser gelöst und weitestgehend eingedampft. Der so enthaltene Rückstand wurde anschließend bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und anschließend bei $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht (Ausbeute > 90 %)



Die Charakterisierung des Produktes erfolgte wiederum mittels Pulver-XRD, ICP-OES und TG. Das über die PVA/Zucker-Methode erhaltene Material stimmte in seinen Eigenschaften mit dem Hochtemperatursyntheseprodukt und den Literatur bekannten Eigenschaften überein.

In Abbildung 2 ist im Bereich bis 100 Minuten die Festkörperreaktion unter CO_2 -Freisetzung dargestellt. Im Bereich zwischen 100 bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ wird circa 3 Gew.-% Sauerstoff reversibel vom Material aufgenommen, die dann vollständig im Bereich bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder abgegeben werden (ab 200 Minuten).

Die Effekte der Sauerstoffaufnahme in die Kristallstruktur wurden außerdem mit Hilfe von in situ-XRD-Methoden weitergehend untersucht. Dabei zeigte sich, dass $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ eine strukturelle Umwandlung bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erfährt, die bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ beendet ist. Dies ist im Einklang mit dem mittels TG bestimmten Verhalten der Sauerstoffaufnahme und -abgabe.

Zunächst sollte durch vollständige/partielle Substitution der A-Plätze in Substanzen der allgemeinen $\text{ABC}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Struktur der Einfluss auf die Temperatur der Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe untersucht werden. A-Plätze wurden z. B. durch die Elemente Ca oder La variiert. $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ zeigte sich aber als Verbindung der Wahl, da die maximale Sauerstoffaufnahmefähigkeit in allen Verbindungen bei maximal $\sim 3 \text{ Gew.-%}$ liegt; vgl. dazu die Reaktion YBaCo_4O_7 ($M = 573,96 \text{ g/mol}$) + $0,5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{YBaCo}_4\text{O}_8$ ($M = 589,96 \text{ g/mol}$): $\Delta m = 2,8 \text{ Gew.-%}$.

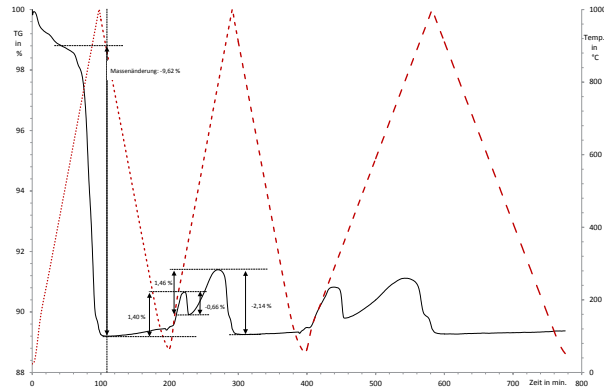


Abbildung 2: Thermogramm (TG-Kurve) einer über Hochtemperatursynthese hergestellten Probe von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ im Temperaturbereich zwischen 30 und 1.100 °C mit den Heizraten 10 und 5 K/min [im Bereich bis 100 min. ist die Festkörperreaktion mit der Freisetzung von CO_2 (-9,6 Gew.-%) zu sehen].

Analoge Variationen sollten weiterhin auf den B- und C-Plätzen erfolgen. Geeignete Elemente waren dabei z. B. Fe oder Ni. Daneben erfolgte eine weiterführende Materialentwicklung auf Basis der $\text{ABC}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Struktur und verwandter Strukturtypen. Die Reihe der getesteten Verbindungen umfasste folgende Substanzen: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$, $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$, YBaFe_4O_7 , YBaNi_4O_7 , $\text{CaBaNi}_4\text{O}_7$, BaFe_2O_4 , $\text{LaBaCo}_4\text{O}_7$, Bi_2WO_6 , BiFeO_3 , Bi_2WO_4 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, CeO_2 , $\text{Ce}_{2-x}\text{Ru}_{2-y}\text{O}_z$, CeO_2/ZnO , CeO_2/CuO , ZnFe_2O_4 , TiO_2 , IrO_2 , RhVO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . An allen Materialien wurden die Sauerstoffaufnahmekapazität und die zugrunde liegenden physikochemischen Parameter bestimmt. Die davon abgeleiteten Prozessparameter sowie die Sauerstoffaufnahmefähigkeit erschienen bei der Substanz YBaCo_4O_7 am geeignetsten, sodass weiterführende Studien ausschließlich an diesem Material durchgeführt wurden.

Für die adsorptive Sauerstoffreduzierung wurde die Sauerstoffdefizit-Struktur $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$ genutzt. Damit konnte die theoretische Sauerstoffaufnahmekapazität von 3 Gew.-% erreicht werden. Auch hier wurde ein Restsauerstoffgehalt von 10 ppmv erreicht und die Regeneration des Sorptionsmaterials mittels Erwärmung durch ein HF-Feld erreicht.

Um die Umsetzbarkeit von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ in realen Biogasströmen zu untersuchen, wurde mit Hilfe von thermogravimetrischen Messungen das Verhalten von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ in simulierten Biogasatmosphären untersucht. Dazu bestand die Untersuchungsatmosphäre jeweils aus einem kontinuierlichen 100 mL/min-Strom eines Gemisches aus Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) und Sauerstoff (O_2). Der O_2 -Anteil wurde bei allen Untersuchungen bei konstant 2 % (2 mL/min) belassen. Die CH_4 - und CO_2 -Verhältnisanteile lagen zwischen 0 und 100 %. Es wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

1. synthetische Luft (Kontrollversuch, 25 % O_2 in Stickstoff),
2. $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 100:0$;
3. $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 70:30$,
4. $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 50:50$,
5. $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 30:70$.

Die durchgeführten Messungen zeigten, dass lediglich unter Verwendung von Luft als Atmosphärenstrom eine Gewichtszu- und -abnahme im $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ detektiert werden konnte (Abbildung 3). Im simulierten Biogas konnte keinerlei Aktivität festgestellt werden. Es ist aber zu beachten, dass es sich in der Versuchsanordnung um thermogravimetrische Messungen handelt, bei denen das Atmosphärengas lediglich den Probeniegel überspült, nicht jedoch wie in der von Dreyer & Bosse entwickelten Durchflussmessanordnung.

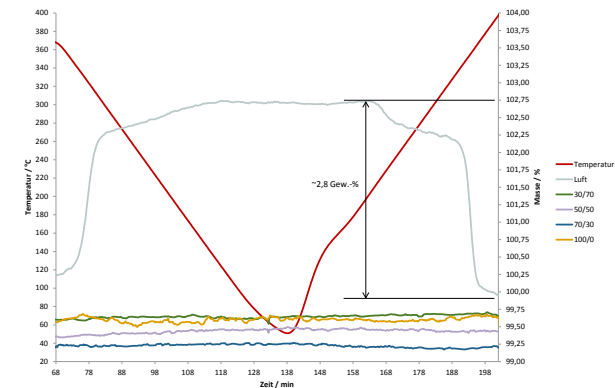


Abbildung 3: Thermogramme von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ in verschiedenen simulierten Biogasatmosphären und Luft (Gesamtfluss: 100 mL/min; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 100:0; 70:30; 50:50; 30:70$).

Test im Reaktorstand:

Der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Reaktorstands zur Untersuchung des Sauerstoffgehalts in Gasmischungen beim Einsatz von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ erfolgte mit einem Versuchsaufbau, in dem bis 5 Gase (vorzugsweise N_2 , CO_2 , O_2 , H_2 , CH_4) in beliebigen Gasstromverhältnissen (0,1 bis 1.000 mL/min) miteinander vermischt und über einen beheizten Reaktor geschickt werden können. Der Gasstrom wird dann wahlweise zu einem Sauerstoffanalysator (Sauerstoffgehaltsdetektion) bzw. in einen Gaschromatographen (GC) geleitet.

Es wurden Testreihen mit einem mit $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ gefüllten Reaktor bei verschiedenen Sauerstoffanteilen im Gesamtgasstrom vermessen. Abbildung 4 zeigt die temperaturabhängige Sauerstoffkonzentration beim Aufheizen auf 400 °C und dem folgenden Abkühlen auf Raumtemperatur über einen Zeitraum von 450 Minuten.

Es ist aus der Abbildung 4 zu erkennen, dass ganz in Analogie zu den Thermogrammen der Sauerstoffgehalt im Gasstrom auf ein Minimum sinkt, da in diesem Bereich die Sauerstoffaufnahmefähigkeit von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ am höchsten ist.

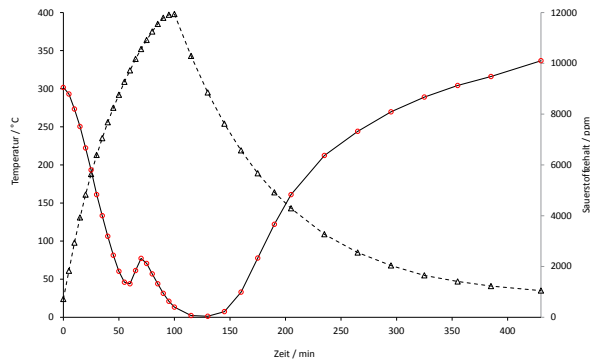


Abbildung 4: Verlauf des Sauerstoffgehaltes (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ bei konstantem Gesamtstrom (O_2 : 2,3 mL/min; N_2 : 1000 mL/min; CO_2 : 2,4 mL/min).

Um die Umsetzbarkeit von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ in simulierten Biogasströmen zu untersuchen, wurden zusätzliche Messungen im Reaktor durchgeführt. Dazu bestand die Untersuchungsumgebung aus einem simulierten Biogas eines Gemisches aus CH_4 , CO_2 und O_2 .

Die durchgeführten Messungen zeigten im Gegensatz zu den Ergebnissen der semistatischen Untersuchungen mittels Thermogravimetrie, dass $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ in simuliertem Biogas im durchströmten Reaktor bei langsamem Hochheizen auf 300 °C durchaus befähigt ist, Sauerstoff zu absorbieren und dabei nicht zu deaktivieren.

Abbildung 5 zeigt die Sauerstoffabnahme im behandelnden Biogas, bei dem das Ausgangsverhältnis $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ auf 70:30 eingestellt wurde. Der Anfangs- O_2 -Anteil wurde auf ca. 4.000 ppm reguliert.

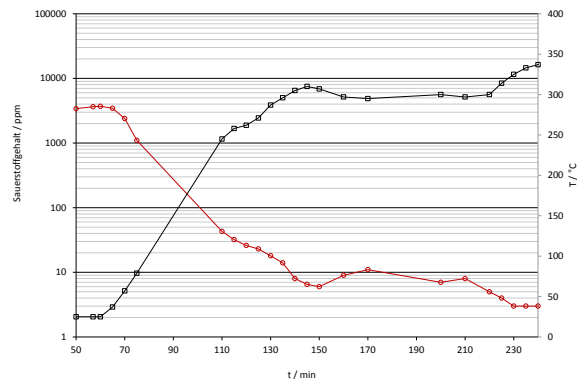


Abbildung 5: Verlauf des Sauerstoffgehalt (rot) in Abhängigkeit der Temperatur unter Verwendung von $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ in simuliertem Biogas [$\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 70:30$; Gesamtfluss: 220 mL/min].

Die Oxidmaterialien sollen durch einen geringen Energieeintrag sowohl für die Absorption als auch für die Desorption aktiviert werden. Ausgangspunkt dafür ist die potenzielle Möglichkeit der direkten elektrischen Erwärmung der Oxidmaterialien. Testmessungen an den Keramikrohren im HF-Feld zeigten eine Analogie des Temperaturverlaufs an der Oberfläche bzw. im Kern einer $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ -Schüttung in Abhängigkeit der eingebrachten Leistung. Es wird deutlich, dass Temperaturerhöhungen und somit gezielte Aktivierungen der Absorptivmaterialien möglich sind.

Entwicklung des Demonstrators (Pilotmaßstab)

Bei der Entwicklung des Demonstrators wurde die bauliche Lösung strikt modular in Rahmenbauweise gewählt, um eine hohe Anpassungsflexibilität sicherstellen zu können. Die Module wurden dementsprechend ausgelegt und dimensioniert. Die einzelnen Module wurden teilweise größer dimensioniert, um aus den ersten Testversuchen in ein Technikumsmodell übergehen zu können.

Bei der Konstruktion wurden die nötigen Temperaturen bis 450 °C und die Anwendung eines Hochfrequenz-Feldes (HF-Feldes) beachtet. Für eine möglichst große Flexibilität, wurde eine kompakte Bauweise des Demonstrators entwickelt. Das ermöglicht den Einsatz in Laboren und den einfachen Transport an die unterschiedlichen Einsatzorte.

Bei der Konstruktion und Gestaltung des Behälters für den Platin-Katalysator wurden die Erkenntnisse aus den Laborversuchen umgesetzt. Der Katalysator kann warm, mit ca. 100 °C bis 150 °C, und kalt bei Raumtemperatur gefahren werden. Das anfallende Kondenswasser wird unterhalb der Katalysatorschüttung aufgefangen und für die Vorwärmung und Temperierung ist der Reaktionsraum doppelwandig ausgeführt worden. Um den Katalysator auch in geschlossenen Räumen benutzen zu können, wurde kein reiner Wasserstoff eingesetzt, sondern ein Stickstoff-Wasserstoffgemisch unterhalb der unteren Explosionsgrenze.

Eine völlig andere Herausforderung war die Gestaltung des HF-Feldes. Dieses sollte variabel, das heißt die Größe des HF-Feldes sollte verstellbar bleiben, und dennoch sicher gebaut werden. Dazu musste das HF-Feld elektromagnetisch geschirmt werden. Es wurden zwei Schirmungen eingebaut, eine flexible mit einem Edeltstahlgewebe und eine feste äußere zur fast kompletten Abschirmung. Hierfür wurden um das Gestell des HF-Feld beherbergenden Moduls Edeltstahlplatten geschraubt und die Match Box in diese äußere Schirmung integriert.

Um die Schüttung der Sauerstoffdefizitstruktur in das HF-Feld zu bringen, wurden spezielle Keramikrohre gefertigt, die druckfest und HF-neutral sind. Damit konnte im Demonstrator auch ein Gas bis zu 5 bar problemlos über die Schüttung der Sauerstoffdefizitstruktur und explosionsicher durch das HF-Feld gefördert werden.

Für die Temperaturmessung in der Schüttung mussten spezielle, optische Temperaturfühler angeschafft werden, da es nicht möglich ist mit handelsüblichen, metallischen Temperatursensoren zu arbeiten. Auch die optischen Sensoren hatten eine Schwachstelle: sie funktionierten nur in einem Temperaturbereich bis 300 °C. So musste zuerst ein Temperaturprofil der Schüttung bei der Erwärmung mittels HF-Feld bis 300 °C erzeugt werden. Mit diesem konnte dann die Temperaturverteilung bis 450 °C abgeschätzt werden. Dazu wurden vorher die optischen Fasern entfernt, bzw. andere Keramikrohre ohne Temperatursensoren eingesetzt.

Zur Temperaturüberwachung wurden in allen Fällen außerhalb des HF-Feldes konventionelle PT-100 Sensoren eingesetzt. Diese halfen bei den Versuchen mit einer Schüttungstemperatur über 300 °C auf die Temperatur zu ermitteln.

Von großem Vorteil waren die bis 16 bar druckfesten, rein optischen Durchführungen für die Messfaser. Durch diese Lösung kann eine durchgehend vollständige Kapselung gasführender Geräte und Komponenten sichergestellt werden, um die Richtlinien des Explosionsschutzes einzuhalten.

Beitrag zu den Nachhaltigkeitsaspekten

Anhand der definierten Systemgrenzen (Abbildung 6) wurde eine THG-Bilanzierung am aktuellen BGAA-Bestand von Deutschland durchgeführt. Für die Berechnung unterschiedlicher Varianten wurde ein Programm zur Volumen- und Massebilanz für die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität zur Einspeisung ins Erdgasnetz (H-Qualität) erarbeitet. als Grundlage diente die AminSelect-Anlage von Dreyer & Bosse Kraftwerke, mit einer Leistung von 350 Nm³/h.

Für folgende Varianten wurden die THG-Minderungspotentiale berechnet:

1. keine Sauerstoffreduktion, 6 Vol.-% CO₂ im Biomethan
2. Sauerstoffreduktion auf 10 ppmv und 6 Vol.-% CO₂ im Biomethan
3. Sauerstoffreduktion auf 10 ppmv und kein CO₂ im Biomethan

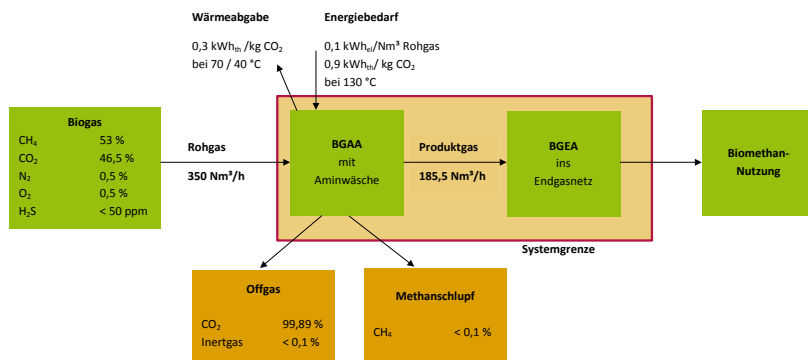


Abbildung 6: Betrachtete Systemgrenzen

Als Grundlage für die Berechnungen wurde die BGAA (AminSelect) in Dannenberg mit einer Kapazität von 350 Nm³/h Biogas genommen. Es wurde die Ablösung von Erdgas durch Biogas, die Minderung der technischen Desorptionsenergie und die Reduzierung des LPG-Einsatzes berücksichtigt. Das THG-Minderungspotential beträgt in der ersten Variante 1.319.077 t/a, in der zweiten Variante 1.319.207 t/a und in der dritten Variante 1.336.441 t/a.

An diesem Beispiel ist zu sehen, dass die Sauerstoffreduzierung, neben einer hohen Methan-Qualität einen Einfluss auf das THG-Minderungspotential hat. Den größten Beitrag zur THG-Minderung bringt jedoch die Verwendung des Biogases mit sich.

Damit ist die Nutzung von Biogas (Urban 2014) ein entscheidender Faktor für den Umfang der Treibhausgas-minderung. Eine Kraftwärmekopplung ist der zu präferierende Pfad in der Nutzung von Biomethan. Dadurch lassen sich noch höhere THG-Einsparpotenziale erzielen. Des Weiteren lassen sich mit Biomethan hochwertige Wärmesenken erschließen. Ein Vorteil von Biomethan ist die einfache Verfügbarkeit durch die Nutzung der bestehenden Gasnetzinfrastruktur. Das eingespeiste Biomethan kann damit einen Beitrag zur Minderung von THG-Emissionen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen leisten. Biomethan als Kraftstoff stellt eine Alternative zu anderen fossilen Kraftstoffen dar. Auch ist der weitere Ausbau der Biomethan-erzeugung und -nutzung als Beitrag für die Versorgungssicherheit und den Klimaschutz notwendig (Fehrenbach 2013).

Literatur

ARKEMA Inc. (ed.) (2001): Selection Guide for Oxygen Scavengers, Organic Chemicals. Philadelphia. URL: <http://www.subsport.eu/wp-content/uploads/2012/05/alternative-to-hydratase-USA-2001-k.pdf> (Stand: 03.04.2014).

KOHL, A.L.; NIELSEN, R. (1997): Gas Purification. Gulf Professional Publishing; 5 Ed., p. 1150.

HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. (1958): Preparation of Graphitic Oxide. In: J. Am. Chem. Soc., 80 (6), S. 1339. URL: DOI: 10.1021/ja01539a017 (Stand: 03.04.2014).



Biogasgewinnung aus lignozellulosehaltigen Reststoffen

André Wufka¹, Thilo Lehmann², Stefan Gläser²

Vorhaben: Untersuchungen an großtechnischen Biogasreaktoren – Verfahrenstechnische, mikrobiologische, ökologische und ökonomische Bewertung und Optimierung

FKZ-Nr.: O3KB050

Laufzeit: 01.01.2011 – 31.12.2012

Zuwendungssumme: 787.182 €

Koordination:

¹ Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (Fraunhofer IKTS)
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden
www.ikts.fraunhofer.de

Projektpartner:

² LEHMANN Maschinenbau GmbH
Jocketa-Bahnhofsstraße 34, 08543 Pöhl
Email: post@lehmann-maschinenbau.de

Kontakt:

André Wufka
Telefon: +49 (0)351 2553 7790
E-Mail: andre.wufka@ikts.fraunhofer.de



André Wufka (Projektleiter):

Stroh ist der landwirtschaftliche biogene Reststoff, der mengenmäßig das größte energetische Nutzungspotenzial aufweist. Wir haben uns der Herausforderung gestellt, dieses bislang nur wenig genutzte Substrat gezielt mittels mechanisch-enzymatischer Vorbehandlung in Biogas zu konvertieren. Damit wird ein neuer Weg zur nachhaltigen Bioenergieerzeugung aus organischen Reststoffen beschritten.

Zusammenfassung

Im Verbundvorhaben „Ligno-Biogas“ wurde ein Verfahren zur Vorbehandlung und Vergärung von biogenen lignozellulosehaltigen Reststoffen entwickelt und erprobt. Kern des Verfahrens ist eine kombinierte Substratvorbehandlung bestehend aus einem mechanischen Aufschluss der Substrate durch Bioextrusion®, separater Hydrolyse in einem Pfropfenstromreaktor unter Zugabe von technischen Enzympräparaten und anschließender zweistufiger mesophiler Vergärung. Am IKTS wurden labortechnische Hydrolyse- und Fermentationsversuche zur Ermittlung der Wirksamkeit der einzelnen Verfahrensstufen durchgeführt. Es wurden prozessbestimmende Parameter zur Auslegung einer Hydrolysestufe ermittelt und in einem Lastenheft zur Fertigung und Errichtung eines Hydrolysereaktors im Pilotmaßstab zusammengefasst.

Durch den Verbundpartner LEHMANN Maschinenbau GmbH erfolgte die Fertigung und Errichtung der Vorbehandlungsstufe im Pilotmaßstab. In einem kontinuierlichen Versuch im Pilotmaßstab konnte der Nachweis erbracht werden, dass das Verfahren für die Vergärung von lignozellulosehaltigen Reststoffen wie Getreidestroh geeignet ist. Es wurde eine deutliche Steigerung der spezifischen Biogasausbeute und Methanausbeute gegenüber den Referenzwerten nach KTBL erzielt. Weiterhin bietet das entwickelte mehrphasige Verfahren die Möglichkeit die bedarfsgerechte Biogasproduktion prozesseitig zu unterstützen. Aufgrund der stellenweise hohen Verfügbarkeit von lignozellulosehaltigen Reststoffen wie Getreidestroh könnte das Verfahren in Zukunft einen wichtigen Beitrag zum nachhaltigen Ausbau der Biogaserzeugungskapazität in Deutschland leisten.

Summary

The joint project „Ligno-Biogas“ focuses on a method of pretreatment and fermentation of biogenic lignocellulosic residues. The core of the process is a combined substrate pretreatment consisting of a mechanical disruption of the substrates by bioextrusion®, separate hydrolysis in a plug flow reactor with addition of industrial enzyme preparations and subsequent two-step mesophilic fermentation. The effectiveness of the single process steps were investigated in laboratory scale tests. Process-defining parameters for designing a hydrolysis reactor were determined and summarized in a specification sheet for the production and construction of a hydrolysis reactor at pilot scale by the alliance partners LEHMANN Maschinenbau GmbH. The process for the fermentation of lignocellulosic residues such as cereal straw was demonstrated in a continuous trial in pilot scale. A significant increase in specific biogas- and methane-yield has been achieved. Furthermore, the developed process offers the opportunity by selective control of the hydrolysis for demand driven biogas production. Due to the high potential of lignocellulosic residues such as cereal straw (up to 15 million tons per year) the developed process could make an important contribution to the extension of capacity of sustainable biogas generation in Germany. Furthermore with the energetic use of lignocellulosic residues a significant GHG reduction potential can be reached.

Einleitung

Der effiziente Ausbau von Biomassennutzungspfaden zur regenerativen Energieerzeugung erfordert verstärkt Optionen, die neben Nachhaltigkeit und Vermeidung von Nutzungskonkurrenzen eine hohe Treibhausgas-Minderung erreichen. Vor diesem Hintergrund leitete sich das Thema der hier vorgestellten Projektarbeiten ab. Die Nutzung lignozellulosehaltiger biogener Reststoffe zur Biogasproduktion mit anschließender Erzeugung von Strom und Wärme sowie landwirtschaftlicher Verwertung des entstehenden Gärrestes stellt eine kostengünstige, technisch weniger aufwändige und vor allem die Umwelt und das Klima schonende Alternative gegenüber der Verbrennung bzw. Kompostierung dar. In der Praxis scheiterte dieser Ansatz bisher an den technischen Schwierigkeiten bei der Fermentation infolge des hohen Anteils an Lignozellulose und deren Persistenz. So behinderten die relativ geringe Gasausbeute sowie Probleme beim Einbringen, Pumpen und Mischen bisher eine breitenwirksame Nutzung derartiger Rohstoffe.

Im Rahmen des hier dargestellten Projektes sollte ein praxisreifes Konzept für die technologische Prozessführung zur effizienten Vergärung von lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen erarbeitet werden. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die gezielte Substratvorbehandlung gerichtet, welche der Schlüssel zur schnellen und weitgehenden Konversion dieser lignozellulosehaltigen Rohstoffquelle ist.

Der Fokus des Projektes lag in der Entwicklung einer innovativen Verfahrenskombination aus mechanischer Zerkleinerung und enzymatischer Katalyse als Voraussetzung für eine energieeffiziente und technisch praktikable Substratvorbehandlung zur Biogasproduktion aus lignozellulosehaltigen biogenen Reststoffen. Nach oder während der Vorzerkleinerung mittels Bioextrusion® sorgt ein gezielter Einsatz von Fremdenzymen für die Spaltung von Zellulose und Hemizellulose in Monosaccharide. Neben der Erreichung der prinzipiellen Möglichkeit, lignozellulosehaltige biogene Reststoffe im großen Maßstab in Biogas zu konvertieren, war die Erhöhung der Methanausbeute und der Raumumsatzleistung weitere Zielparameter.

Im Rahmen des Projektes sollte die erforderliche Verfahrensführung und die dazugehörige Technik zur Substratvorbehandlung im Pilotmaßstab entwickelt und getestet werden. Die Bewertung der Biogasausbeute erfolgte unter Einbeziehung einer Pilot-Biogasanlage (Arbeitsvolumen 10m³) im Applikationszentrum Bioenergie in Pöhl.

Methoden

Einsatzstoffe

Getreidestroh aus der landwirtschaftlichen Erzeugung ist ein attraktiver biogener Reststoff für die energetische Nutzung (Weisser et al. 2011). Gleichzeitig ist Stroh jedoch heute eines der wichtigsten Substrate für die Humusproduktion auf Ackerflächen (Zimmer & Schade 2010). Unter Berücksichtigung der Humusbilanz geben WEISSER et al. (2011) für die nachhaltige energetische Nutzung verfügbare Strohmenge zwischen 8 und 13 Mio. t Stroh für Deutschland an. Wird die energetische Nutzung des Strohs über die Erzeugung von Biogas vorgenommen, steht im Gegensatz zur thermischen Verwertung Gärrest als

Substrat für die Humusproduktion in relevanten Mengen zur Verfügung. Gärrest aus der Biogasproduktion können gegenüber den Ausgangssubstraten andere und zum Teil bessere Eigenschaften mit Blick auf die Humusproduktion aufweisen (Nielsen et al. 2011). Berücksichtigt man diesen Sachverhalt bei der Potenzialbetrachtung, erhöhen sich die theoretisch nutzbaren Strohmenge bei Nutzung der anaeroben Vergärung zur Biogasproduktion deutlich. Neben Getreidestroh wurde Landschaftspflegematerial, dass bei Maßnahmen anfällt, welche vorrangig und überwiegend den Zielen des Naturschutzes und der Landschaftspflege im Sinne des Bundesnaturschutzgesetzes dienen und nicht gezielt angebaut wurden, eingesetzt und untersucht.

Technische Enzympräparate

Am Markt gibt es zahlreiche cellulolytische und hemicellulolytische technische Enzympräparate die in Umwelttechnologie, Futtermittel-, Lebensmittel-, Papier- und Textilindustrie eingesetzt werden. Es handelt sich dabei oft um Enzymgemische der verschiedenen cellulolytischen und hemicellulolytischen Enzymklassen sowie aus weiteren Enzymen wie Pectinase und Amylasen.

Nach einer intensiven Recherche zu kommerziellen Enzymanbietern wurden in Abstimmung mit den Enzymproduktanbietern für das Vorhaben potentiell geeignete Produkte ausgewählt. Fokus wurde auf einen möglichst hohen Anteil an Cellulasen und Hemicellulasen gelegt.

Ein gezielter Einsatz von technischen Enzymsystemen sorgt für die Spaltung von Cellulose und Hemicellulose in Monosaccharide. Kommerziell erhältliche Enzyme und Enzymgemische, welche in erster Linie β -Glucanasen (Endo- und Exo-Cellulasen) und Hemicellulasen (Xylanasen) enthalten, sind in der Lage den Abbau von Cellulose und Hemicellulose zu beschleunigen. Die genannten Enzyme werden vorwiegend von holzabbauenden Pilzen vom Typ *Trichoderma reesei* synthetisiert. Für eine effektive Ausnutzung der katalytischen Leistungsfähigkeit von Enzympräparaten ist neben der optimalen Einstellung der Reaktionsbedingungen eine möglichst große Kontakthäufigkeit zwischen Enzym und Substrat zu gewährleisten.

Ergebnisse

Laboruntersuchungen

Im Rahmen des Enzymscreenings wurden kommerziell erhältliche Enzympräparate auf Cellulaseaktivität (Endocellulase) Hemicellulase getestet. Es wurden die Enzymwirkungen systematisch auf Standardsubstrate (z. B. CMC, Filterpapier) und reale Substrate (z. B. extrudiertes Stroh) untersucht. Im Ergebnis sind erhebliche Unterschiede zwischen den Präparaten bezüglich der erzielbaren Zuckerausbeute und Umsatzgeschwindigkeit festzustellen. Signifikante Freisetzungsraten wurden bei Temperaturen um 55 °C und pH-Werten von 4 bis 5 erreicht. Dem Enzymsatz wirken die vorhandenen autochthonen Mikroorganismen in den natürlichen Substraten aber auch die im Gärrestfiltrat enthaltene Biozönose entgegen. Diese werden durch die zugeführten flüssigen Medien aktiviert und bauen bei längerer Kultivierung die durch die Enzyme freigesetzten Zuckerstoffe (z. B. Glucose) anaerob zu Kohlendioxid und Methan ab.

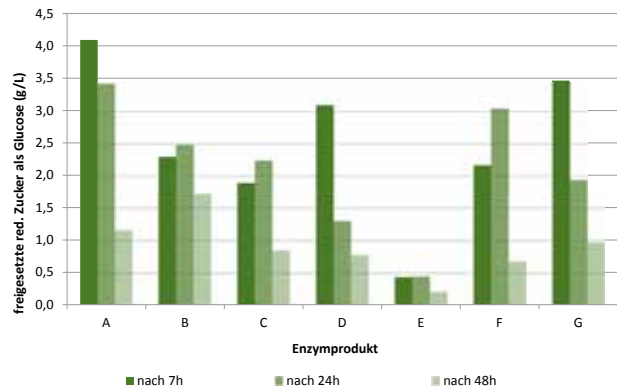


Abbildung 1: Freigesetzte red. Zucker von trocken extrudiertem Stroh (400 mgTS) in 10 mL Puffer pH 5,3 unter Zugabe von je 50 µL Enzymlösung

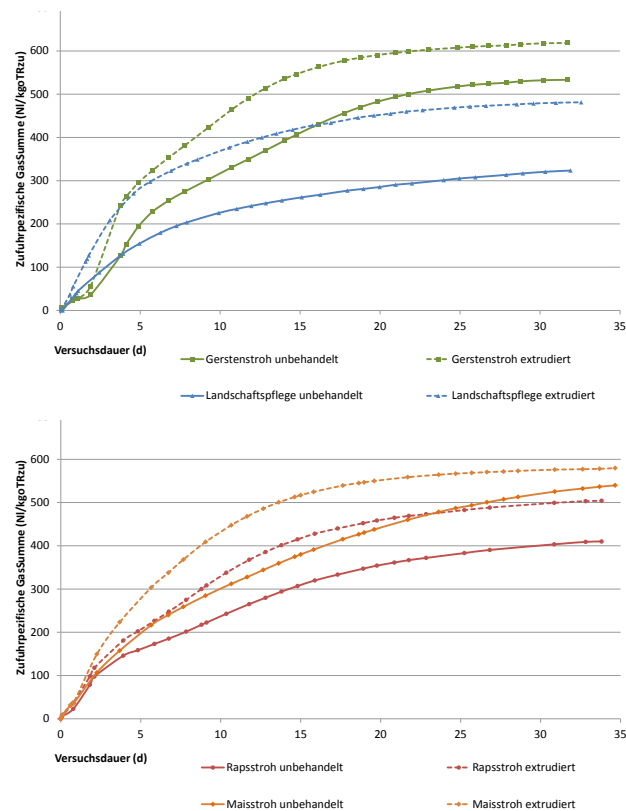


Abbildung 2: Wirkung der Bioextrusion® auf den Gasertrag

Die thermische Stabilität der Enzympräparate konnte eindeutig nachgewiesen werden. Sowohl die Cellulasen als auch die Hemicellulasen sind im Temperaturbereich von 55 °C über mindestens 24 Stunden stabil.

Für die simultane Zugabe von Enzymgemischen zum Zerkleinerungsschritt im Bioextruder® konnten keine zusätzlichen positiven Effekte nachgewiesen werden (gemaischtes Stroh 30 %TS). Mit steigendem Trockensubstanzgehalt (bis 90 %TS) in der Substratmischung konnte infolge der starken Substraterwärmung während der Extrusion (Temperaturen > 100 °C) auch ein Denaturierungseffekt auf die Enzyme festgestellt werden. Die simultane Zugabe von technischen Enzympräparaten zum Extrusionsschritt wird deshalb nicht empfohlen.

Die ermittelten Reaktionsbedingungen für die Enzympräparate sind zugleich für die Hydrolyse, Bildung organischer Säuren und Sättigung der Feststoffe mit Prozessflüssigkeit als optimal zu bewerten. Die Untersuchungen zum erzielbaren Biogasertrag haben gezeigt, dass die alleinige thermo-mechanische Desintegration (Bioextrusion®) des Strohs zu einer sehr deutlichen Beschleunigung und signifikanten Steigerung des Gasertrages führt. Quasikontinuierliche Faul- und Hydrolyseversuche sowie Gasertragstests nach VDI 4630 zur zusätzlichen Enzymdosierung belegen eine weitere Beschleunigung jedoch keine belastbare weitere Steigerung der Methanausbeute.

Untersuchungen im Pilotmaßstab – Nachweisführung

Abbildung 3 gibt die zur Nachweisführung konzipierte Prozesskette schematisch wieder. Das Verfahren setzt sich aus mehreren aufeinander folgenden Grundoperationen zusammen. Das Substrat wird zunächst einer mechanischen Zerkleinerung durch Bioextrusion® zugeführt und unmittelbar anschließend in einem thermophiler betriebenen Pfropfenstromreaktor (PFR) hydrolysiert (Abbildung 4). Neben dem aufgeschlossenen Stroh wurden Brauchwasser und Rezirkulat aus dem Nachfermenter beschickt. Die Enzymdosierung wurde am Substrateintrag des Pfropfenstromreaktors angeordnet und erfolgte parallel zur Substratbeschickung. Nach einer mittleren Aufenthaltszeit von 1,5 bis 2 Tagen wurde das

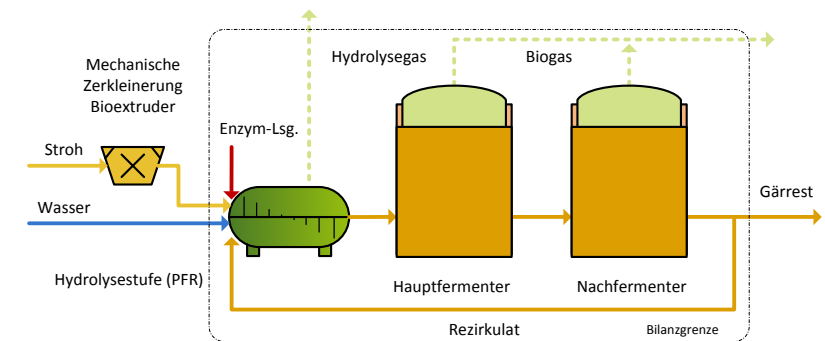


Abbildung 3: Fließbild zur entwickelten Prozessführung



Abbildung 4: Hydrolysereaktor (links), Pilot-Biogasanlage (rechts)

Hydrolysat mehrmals täglich in die nachfolgende zweistufige mesophile Fermentation gefördert (Abbildung 4). Die Versuchsanlage wurde täglich mit 35 kgFM extrudierten Gerstenstroh beschickt, dies entsprach einer Gesamtraumbelastung vom 3,0 kgoTR/m³d. Da Stroh über ein sehr weites für die anaerobe Vergärung ungünstiges C/N Verhältnis verfügt, wurde die Prozessbiologie im Versuchszeitraum mittels N-Dünger versorgt. Für den Untersuchungszeitraum mit mechanischer Substratzerkleinerung und mit Einsatz eines technischen Enzympräparates (Produkt G 0,0001 g/gFMStroh) kombiniert mit einer thermophil betriebenen Hydrolysestufe (PFR geschlossen) konnte für das Substrat Gerstenstroh ein spezifischer Biogasertrag von 599 NI/kg_{TR} ermittelt werden. Unter Berücksichtigung des gebildeten Hydrolysegases wurde ein mittlerer Methangehalt von 50 % ermittelt. Daraus lässt sich spezifischer Methanertrag von 298 NI/kg_{TR}zugeführt für das Gesamtverfahren ableiten. Betrachtet man nur die Biogasproduktion der Methanstufe (Haupt- und Nachfermenter) separat ohne die in der Hydrolysestufe produzierte Gasmenge, so wurde eine spezifische Biogasproduktion von 520 NI/kg_{TR} bei einem mittleren Methangehalt von 53 % ermittelt. Überprüft man den Abbau der organischen Substanz über die gebildeten Methanmengen, so entspricht die ermittelte Methanproduktion einer täglich abgebauten Fracht von 25,3 kg CSB. Aus dem experimentell ermittelten CSB/oTR Verhältnis für das eingesetzte Stroh von 1,29 ergibt sich eine abgebaute oTR-Fracht von 19,6 kg/d. Aus dieser Betrachtung lässt sich für die gewählte Prozessführung ein mittlerer Abbaugrad für die organische Substanz von rund 72 % ableiten. Die Produktivität der Gesamtanlage unter Berücksichtigung der dargestellten Prozessführung entsprach mit 1,8 m³/m³AVd der einer durchschnittlich belasteten landwirtschaftlichen Biogasanlage.

Untersuchungen im Pilotmaßstab – Aufstromhydrolyse

Infolge der hohen energetischen Aufwendungen für die Zerkleinerung des Strohs durch Bioextrusion® wurden seitens LEHMANN Untersuchungen zur Anmischung des Strohs vorgenommen. Ziel dabei war es, den Durchsatz zu erhöhen und den Energieverbrauch der Bioextrusion® zu reduzieren. Im Ergebnis wurden die Prozessstufen in einer Pilotanlage, der sogenannten Aufstromhydrolyse, technisch errichtet. (Abbildung 5). Infolge der gezielten vorherigen Anmischung des Strohs, konnte die spezifische Energieaufnahme für die Bioextrusion® deutlich reduziert werden. Die entwickelte Anlage umfasst die gesamte technologische Ausrüstung, wie Ballenauflöser, Dosierer, Fördertechnik, Aufstromreaktor, Pumptechnik, Störstoffauslese und Bioextruder®, zur Verarbeitung von Stroh.

Ökobilanz

Ein Hauptaugenmerk wurde auf die Entwicklung einer klimafreundlichen Technologie zur Nutzung lignozellulosehaltiger Reststoffe gelegt. Das in Deutschland nachhaltig extern nutzbare Strohaukommen wird aktuell mit rund 13 Mio. t/a abgeschätzt. Unter Nutzung der weitverbreiteten Vergärungstechnologie zur Energieerzeugung, die eine Rückführung von Nährstoffen und nicht umgesetzten Kohlenstoff durch die erzeugten Gärreste auf die Flächen impliziert, wird ein nicht unwesentlicher Beitrag zur Humusreproduktion geleistet. Dadurch erhöht sich das theoretisch nachhaltig nutzbare Strohpotenzial auf rund 15 Mio. t/a. Weiterhin wird die Menge an nutzbarem Landschaftspflegematerial und Grünschnitt mit circa 5,5 Mio. t/a abgeschätzt. Unter Ansatz des deutschen öffentlichen Strommixes betragen die durchschnittlichen Treibhausgas-Emissionen 0,575 kg CO₂-Äq./kWh_{el} (Umweltbundesamt 2010). Im Vergleich dazu entstehen bei einer Biogasanlage mit Einsatz nachwachsender Rohstoffe im Fall der Verstromung vor Ort ohne Wärmenutzung Klimagas-Emissionen von circa 0,17 kg CO₂-Äq./kWh_{el}. Diese positive Bilanz wird beim Einsatz von biogenen Abfällen wie Stroh noch weiter verstärkt. In diesem Fall wird die Erzeugung der pflanzlichen Reststoffe mit keinen Emissionen belastet, da sie als Reste einer Produktion anfallen, die nicht der Energiegewinnung aus Biogas zuzurechnen sind. Trotz zusätzlicher Aufwendungen zur Aufbereitung der lignozellulosehaltigen Substrate im Vorfeld der Biogaserzeugung werden die genannten CO₂-Äquivalente weiter reduziert. Unter Voraussetzung geringer Transportentfernungen und Gaseinspeisung ist die Biogaserzeugung aus biogenen Reststoffen mit einem CO₂-Äquivalent von 0,05 kg/kWh_{el} zu belasten.



Abbildung 5: Aufstromhydrolyse im Pilotmaßstab

Durch Einsatz der entwickelten technologischen Kette zur Substratvorbehandlung und der daraus resultierenden wirtschaftlichen Verwertung dieser Reststoffe zur Biogaserzeugung könnten pro Jahr circa 16.742 GWh an Elektroenergie gewonnen werden. Im Vergleich zum geltenden deutschen Strommix würde damit eine Einsparung an Treibhausgas-Emissionen von circa 6,68 Mio. t CO₂-Äq./a möglich. Im Gegensatz zur Biogaserzeugung ohne weitergehende Substratvorbehandlung könnte dadurch eine jährliche Verringerung von circa 0,6 Mio. t CO₂-Äq./a erzielt werden. Sehr deutlich fallen die Einsparungen gegenüber der thermischen Verwertung bzw. der Kompostierung aus. Im Fall der Verbrennung erhöht sich dieser Wert auf 3,2 Mio. t CO₂-Äq./a bzw. bei Kompostierung auf circa 5,8 Mio. t CO₂-Äq./a. Die entwickelte Verfahrenskette zur Vorbehandlung und Vergärung von lignozellulosehaltigen Reststoffen kann somit nachhaltig einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Reduzierung von Treibhausgasen leisten. Eine zukünftig weitere Erhöhung dieses Minderungspotenziales könnte durch Einsparungen im Eigenenergieverbrauch bei einhergehender Steigerung der Nettostromausbeute erzielt werden.

Fazit

Prinzipiell ist die verfahrenstechnische und wirtschaftliche Machbarkeit der Strohvergärung nachgewiesen. Jedoch besteht bei einer ersten großtechnischen Umsetzung Optimierungsbedarf bezüglich der Auswahl und Einstellung einer optimalen Verfahrenskombination. Niedrige und stabile Gestehungskosten sowie erhöhte Vergütungssätze für Reststoffe der Einsatzstoffvergütungsklasse 2 (EEG 2012) förderten in der Vergangenheit die Wirtschaftlichkeit der Strohvergärung. Die fehlende Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion trägt maßgeblich zur Entspannung von ökologischen und sozialen Widersprüchen bei der energetischen Biomassenutzung bei. Ein erfolgreiches Demoprojekt birgt ein großes Potenzial an Folgeprojekten mit entsprechendem volkswirtschaftlichem Wertschöpfungspotenzial.

Literatur

NIELSEN, K., BERMEJO, G.; SENSEL, K.; WRAGGE, V.; KRÜCK, S.; ELLMER, F.; WEISSER, C. (2011): Wirkung von Gärprodukten aus Biogasanlagen auf Humusreproduktion und Bodenökologie. URL: <http://www.db-thueringen.de/servlets/DocumentServlet?id=18200> (Stand: 17.04.2014).

UMWELTBUNDESAMT: Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix 1990-2008. Mai 2010, URL: <http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de> (Stand: 04.08.2010)

WEISSER, C.; REINICKE, F.; ZELLER, V.; VETTER, A.; THRÄN, D.; WAGNER, B. (2011): Bestimmung des deutschlandweiten Getreidestrohpotenzials auf Landkreisebene unter Anwendung verschiedener Humusbilanzmethoden. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft. URL: http://www.humusnetzwerk.de/uploads/media/Nielsen_Humus_und_Gaerprodukte_02.pdf (Stand: 11.05.2012).

ZIMMER, J.; SCHADE, R. (2010): Lasst das Stroh auf dem Acker! DLG-Mitteilungen 3, 26. - 29.05.2012.

Projektförderung

Gefördert vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.



Multipositionssensorik und Lanzen-basierte Probenahme zur Optimierung und Flexibilisierung von Biogasprozessen

Erich Kielhorn¹, Sandra Pässler², Christian Hälsig³, M. Nicolas Cruz Bournazou¹, Winfried Vonau², Peter Neubauer¹, Stefan Junne¹

Vorhaben: MultiSens – Effizientere Nutzung von biogenen Reststoffen durch den Einsatz funkbasierter Multipositionssensoren in Biogasanlagen

FKZ-Nr.: 03KB059

Laufzeit: 01.00.2011 – 31.08.2013

Zuwendungssumme: 451.482 €

Koordination:

¹ Technische Universität Berlin
Institut für Biotechnologie, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik
Ackerstrasse 76/ACK24, 13355 Berlin
www.bioprocess.tu-berlin.de

Projektpartner:

² Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg
Kurt-Schwabe-Straße 4, 04736 Waldheim
www.ksi-meinsberg.de

³ teleBITcom GmbH
Potsdamer Str. 18A, 14513 Teltow
www.telebitcom.de

Kontakt:

Dr.-Ing. Stefan Junne (Direkter Ansprechpartner)

Telefon: +49 (0)30 314-72527

E-Mail: Stefan.Junne@tu-berlin.de

**Stefan Junne (Projektleiter):**

Die messtechnische Ausstattung zur Erfassung der Zustände in der Flüssigphase in Biogasanlagen sind ungenügend. Um ein besseres Monitoring bis hin zu einer wirkungsvollen Kontrolle zu erzielen, wurden Multiparametersonden entwickelt, die in jede bestehende Anlage ohne großen Aufwand integriert werden können. Um Gradienten in der Flüssigphase zu quantifizieren, wurden Lanzens-basierte Probennahmesysteme entwickelt, um den optimalen Messpunkt in Biogasanlagen zu bestimmen.

Zusammenfassung

Biogasanlagen sind aus biotechnologischer Sicht komplexe Systeme, über die vergleichsweise wenig bekannt ist. Umso erstaunlicher ist es daher, dass die eingebauten Überwachungssysteme in Biogasanlagen nur wenige Parameter erfassen. Die vorhandenen Sensoren sind fest installiert und liefern nur Informationen über den Zustand des Prozesses an einem zufällig ausgewählten Messpunkt. Doch allein schon durch die schiere Größe der Biogasreaktoren und die ungleichmäßige Durchmischung in einem laminaren Fließfeld kommt es zur Bildung von zeitlichen und örtlichen Gradienten. Die unzureichende Kenntnis über die anlagenspezifischen Bedingungen in der Flüssigphase führt dann dazu, dass die geringe messtechnische Ausstattung nicht ausreicht, um Prozessstörungen frühzeitig zu erkennen oder die Betriebsführung zu optimieren.

Im Rahmen des Projekts „MultiSens“ wurden zur besseren Überwachung der Reaktoren mobile Probennahme- und Sensorsysteme entwickelt und an bestehenden Anlagen eingesetzt. Dadurch sollen mögliche Gradienten und deren Einfluss auf den Biogasprozess untersucht werden. Miniaturisierte Sensoren zum Einsatz in Multiparametersonden wurden weiterentwickelt, um ihre Langzeitstabilität in Biogasfermentern sicherzustellen. Der Aufbau als Multiparametersonde erlaubt einen einfachen Einbau in Bestandsanlagen und den mobilen Einsatz in der Flüssigphase zur Identifikation kritischer Bereiche. Die Messköpfe sind in tragbare Lanzensysteme integriert, welche die Verbringung der Sensoren an verschiedene Stellen im Inneren des Reaktors ermöglichen. Zeitgleich wurde die lokale als auch die Fernübertragung der Daten mit Funktechnik konzipiert, um die Ansprüche an die Anlageninfrastruktur zu minimieren. Parallel dazu wurden Probennahmesysteme entwickelt, welche die Entnahme von Proben aus dem Kern der Flüssigphase erlauben.

Es konnte gezeigt werden, dass die Detektion von Gradienten mit Mikrosensoren für die Erfassung des pH-Wertes, des Redoxpotentials und der Temperatur möglich ist. Die Laboranalyse der ortsvariablen Proben erbrachte den Nachweis der ungleichmäßigen Verteilung von prozessrelevanten Stoffwechselprodukten und weiteren Zielparametern. Die Online-Datenerfassung und deren Verfügbarkeit über eine Web-basierte Plattform wurden demonstriert. Diese Daten können für eine Modell-basierte Prozesssteuerung genutzt werden und so zu einer verbesserten Anlagenführung beitragen.

Summary

Biogas plants represent highly complex systems from a biotechnological point of view, of which little is known so far. However, the installed monitoring systems are only detecting a few parameters. The sensors are installed at a fixed position and supply information about the state of the process restricted to a certain area, which is randomly chosen. The large size of the biogas digesters and the non-uniform mixing in a laminar flow field cause the formation of temporal and spatial gradients. The lack of knowledge of the plant-specific conditions leads to an insufficiency of the installed monitoring devices for the identification of process disturbances or the optimization of the plant operation.

As part of the project „MultiSens“, mobile sampling and sensor systems were developed and applied in industrial plants in order to investigate the appearance of gradients and their influence on the biogas process for an improved monitoring of the liquid phase. Miniaturized sensors for the application in multi-parameter probes were adopted to ensure their long-term stability when used in biogas digesters. The multi-parameter design allows an easy integration in the plant infrastructure and mobile application in the liquid phase for the identification of critical areas. The probes are integrated into portable lance systems, allowing the positioning of sensors at different locations inside the reactor. Simultaneously, the local and the remote transmission of data were conceived based on wireless technology. Therefore, the requirements on the plant infrastructure are kept low. In parallel, sampling systems were developed that allow the concomitant withdrawal of samples from the core of the liquid phase.

It has been shown that the detection of gradients is feasible for measuring the pH-value, the redox potential, and the temperature, respectively. The lab analysis of the samples provided evidence of the uneven distribution of process-relevant metabolites and other target parameters. The online data collection and its availability on a web-based platform were demonstrated. This data can be used for a model-based process control, and thus lead to an improved plant operation.

Hintergrund & Zielstellung

Der Einsatz biogener Reststoffe in Biogasanlagen, deren Zusammensetzung pro eingesetzter Charge starken Schwankungen unterliegt, kann insbesondere bei Substratwechseln Prozessinstabilitäten hervorrufen. Etwaige Störungen treten zuerst am Reaktionsort, also der mikrobiologischen Zelle auf. Deshalb sollte die Überwachung des Prozesses möglichst nahe an der Zelle und damit in der Flüssigphase erfolgen. Da Messungen in der Gasphase jedoch einfacher durchzuführen sind, ist hier die Ausstattung mit Analysensystemen weiter vorangeschritten. Eine alleinige Betrachtung der Gaszusammensetzung ist aber oft ungenügend, um Prozessstörungen rechtzeitig zu detektieren, da diese erst mit zeitlicher Verzögerung in der Gasphase erkennbar sind. Im Gegensatz zur Gasphase bestehen für den Einsatz von Sensorik in der Flüssigphase größere Herausforderungen an die einzusetzende Technik. Die Sensoren müssen wartungsarm und die Messwerte trotzdem zuverlässig sein. Während die Gasphase als gradientenfrei betrachtet werden kann, können in der Flüssigphase durchaus Gradienten in vertikaler und horizontaler Richtung auftreten. Dies sollte insbesondere bei der Auswahl des Einsatzortes (z. B. Eintauchtiefe) der Sensoren berücksichtigt werden.

Aus dem Biogas-Messprogramm II des Thünen-Instituts (vormals Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft), in dem über 400 Anlagen untersucht wurden (Weiland, 2009), geht hervor, dass die Ausstattung der meisten Biogasanlagen mit Mess- und Regeltechnik unzureichend ist. Dies wird als einer der Gründe für eine ineffiziente Produktion gesehen (Schütte, 2007). In der Flüssigphase von Produktionsanlagen werden neben Temperatur- und Füllstand nur selten weitere relevante Prozessgrößen erfasst. Damit sind die bisher üblichen Überwachungsmethoden nicht in der Lage, Parameter zu erfassen, die bei Störungen im biologischen Teil des Prozesses eine schnelle Veränderung zeigen.

Gerade Optimierungsaspekte wie die Möglichkeit der flexiblen Nutzung verschiedener Substratzusammensetzungen und unterschiedlicher Fütterungsrate verlangen nach einer verbesserten Prozessüberwachung. Hier ergeben sich sonst bei ungenügender messtechnischer Ausstattung erhöhte Risiken für den Anlagenbetrieb. Randgängig eingebaute Messgeräte geben durch die erwähnten Gradienten nicht unbedingt ein repräsentatives Bild der Verhältnisse in der Flüssigphase wieder. Durch die anlagenspezifische Zusammensetzung der Flüssigphase (u. a. Viskosität und Partikelgrößen im Medium) muss der Einfluss der Gradienten für jede Anlage einzeln untersucht werden. Dazu werden entsprechende Sensor- und Probennahmekonzepte benötigt.

Ziel des Projekts "MultiSens" war es daher, mobile Probennahme- und Sensorsysteme zu entwickeln, die sowohl kostengünstig, als auch einfach einsetzbar sowie wartungsarm sind. Diese können nachträglich in Bestandsanlagen eingebaut werden. Durch die mobile Online-Sensorik und Probennahme können zustandsabhängig Gradienten untersucht und kritische Zonen, an denen Störungen zuerst detektierbar sind, identifiziert werden. Darauf aufbauend werden Positionen für die Probennahme und Prozessüberwachung festgelegt. Im Ergebnis soll ein auf den Prozesszustand abgestimmtes Sensorik- und Probennahmeverfahren zu einer Verminderung der Betriebsrisiken führen. Lassen sich die Auswirkungen von Substratwechseln besser überwachen, führt dies ebenfalls zu einer Erhöhung der Prozessflexibilität. Schließlich soll die Überwachungsstrategie in die vorhandene Infrastruktur durch Anwendung drahtloser Datenübertragung einfach integrierbar sein. Die gewonnenen Daten können Prozessleitsysteme unterstützen und Regelungsmechanismen verbessern.

Methoden und Ergebnisse

Das Konzept der mobilen Probennahme und Sensorik wurde für eine Hydrolysestufe und für einen geschlossenen Hauptvergärer jeweils spezifisch an die Anforderungen abgestimmt.

Sensor- und Probennahmesysteme für die Anwendung in Hydrolysestufen

Sensoren zur Messung der Temperatur, des pH-Wertes und des Redoxpotentials wurden für die Nutzung im Biogassubstrat weiterentwickelt und in je drei wasserdichten Messköpfen eingebaut. Diese wurden an einem Edelstahlrohr in 0,1 m; 1,0 m und 1,6 m Tiefe unterhalb der Oberfläche der Flüssigphase befestigt (Abbildung 1).

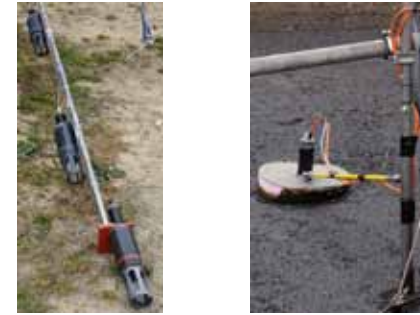


Abbildung 1: Multipositionssensorlanze mit drei Messköpfen und je drei Elektroden (T, pH, RedOx), die untereinander an einer Eintauchlanze angebracht sind (links). Einbausituation in Hydrolysestufe mit schwimmendem Messkopf auf der Flüssigkeitsoberfläche

Mit diesem Aufbau wurden die Parameter in verschiedenen Flüssigkeitsschichten ermittelt und gleichzeitig die Langzeitstabilität der Elektroden getestet (Junne et al. 2012).

Die Elektroden sind direkt an eine Funkübertragung angeschlossen. Damit können die kontinuierlich erhobenen Messwerte über das Mobilfunknetz ortsunabhängig abgerufen werden und stehen über ein Webportal zur Verfügung. Mit dieser Technik ist es möglich, bei Parameterüberschreitungen (und damit Prozessstörungen) gezielt Datenpakete mit hoher Datendichte zu übermitteln und dezentral auszuwerten. Insbesondere bei der Nachrüstung von Anlagen entfällt durch die Verbindung mit der Funktechnik die Verkabelung. Lediglich eine externe Stromzufuhr wird benötigt.

Zur Offline-Analyse wurde die Hydrolysestufe an knapp 50 Positionen durch einen Multipositionsprobennahmer beprobt (Abbildung 2).

ieser kann gleichzeitig aus vier verschiedenen Tiefen im Abstand von 0,5 m Flüssigproben entnehmen (Abstände variabel einstellbar). Die Probengefäße sind handelsübliche Einweggefäße (Volumen 50 mL), die in den Rahmen des Sammlers eingeschraubt und nach Probennahme entnommen werden. Alle Gefäße werden über einen Magnetverschluss und Fernauslösung gleichzeitig geöffnet und verschlossen.

Nach erfolgter Laboranalyse lassen sich Gradienten in einem Verteilungsmuster darstellen, wie z. B. die Konzentration der Essigsäure (Abbildung 5).

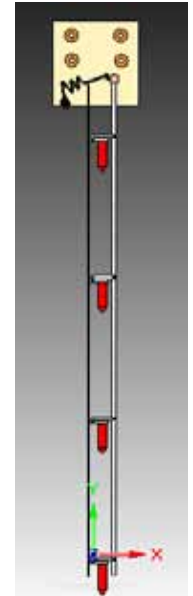


Abbildung 2: Konstruktionszeichnung 4-Zonen-Flüssigprobensammler

Sensor- und Probennahmesysteme für die Anwendung in Hauptvergärern

Um die gasdichten Vergärer mit Sensorik nachrüsten zu können, müssen gas- und flüssig-dichte Zugänge geschaffen werden. Zur Erleichterung des Einbaus wurden Mikroelektroden (KSI Meinsberg) eingesetzt. Die Etablierung von Mikroelektroden erleichtert zudem den mobilen Einsatz. Die miniaturisierten Elektroden einer Multiparametersonde sind in Abbildung 3 dargestellt.



Abbildung 3: Miniaturisierte Elektroden Links: Temperaturfühler (Pt1000), Redox-(Platin), Referenz- und pH-Elektrode (Glas). Durchmesser: max. 4 mm, Länge: 40 mm. Standzeiten: > 4 Wochen ohne Nachkalibrierung. Rechts: eingebaut in Sensorkopf



Abbildung 4: Mehrfachelektrodenkopf aufgesetzt auf eine 4 m-Edelstahl-lanze (links, oben). Einbausituation am Hauptvergärer (bodennah) mit Kabelanschluss an Kurzstreckenfunk (links, unten). Gleicher Elektrodenkopf hängend an Kunststofflanze (rechts, oben). Einbausituation am Kopf des Hauptvergärers (mitte rechts, oben). Die Lanze wird auf einer Schiene (rechts, unten) aufgelegt und in die Flüssigphase geschoben (Horizontalverschiebung). Der Elektrodenkopf kann dann innerhalb der Flüssigphase abgesenkt werden (Vertikalverschiebung). Es ergibt sich ein drei-dimensionales Abbild der Verhältnisse in der Flüssigphase.

Sie sind für den Einsatz im Biogasmedium optimiert. Standzeiten von über vier Wochen konnten erzielt werden. Diese Sonden sind in portable Lanzensysteme integrierbar, welche die Verbringung der Sensoren in den Kern der Flüssigphase ermöglichen. In Abbildung 4 (links) ist ein Elektrodenkopf auf der Spitze einer Lanze dargestellt, der über 3 m tief in den Reaktor eingeführt werden kann und über einen Funkanschluss kontinuierlich Daten aus dem Inneren des Fermenters liefert.

Um die Sensoren auch variabel in der Tiefe positionieren zu können, wurde im laufenden Betrieb eine Zugangsschleuse im oberen Teil des Hauptvergärers in der Flüssigphase nahe der Phasengrenze angebracht. Mit einer auf Carbonfaser basierenden Lanze können die Sensoren in horizontaler Richtung verschoben und gleichzeitig in unterschiedliche Tiefen abgesenkt werden (Abbildung 4, rechts). Gleichzeitig wurden Probennahmesysteme entwickelt, welche die begleitende Entnahme von Proben aus dem Kern der Flüssigphase gleichzeitig in bis zu vier unterschiedlichen Tiefen erlaubt. Die Offline-Analyse im Labor wird mit den Online-Daten korreliert und der Einfluss von Gradienten sowie die Wahl des Entnahmestortes für die Prozessüberwachung evaluiert.

Ergebnisse

Messung von Gradienten in der Hydrolysestufe

Bei den durch Multipositionsprobennehmern gewonnenen Daten wurden Prozessrelevante Größenunterschiede in der Konzentration von 2 gL^{-1} festgestellt, und der optimale Ort für einen entsprechenden Sensor bestimmt, wenn die Gradienten wie in diesem Beispiel signifikant größer sind als die Bestimmungsgenauigkeit. Als entsprechende Störgröße kann der pH-Wert gelten, wenn die Pufferkapazität des Mediums nicht zu groß ist.

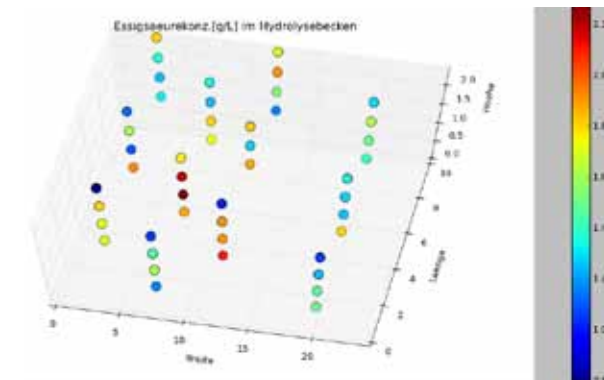


Abbildung 5: Essigsäurekonzentration im Hydrolysebecken einer Biogasanlage an verschiedenen Messpunkten (schematische dreidimensionale Darstellung des Beckens). Die jeweilige Konzentration am Messpunkt ist farbig dargestellt, siehe Farbskala rechts.

Messung von Gradienten in Hauptvergärern

Zurzeit wird mit carbonfaserverstärkten Kunststoffanlagen (CFK) eine horizontale Eindringtiefe von 4 m erreicht, die bereits die Beprobung von Schichten erlaubt, die deutlich außerhalb der laminaren Wandströmung liegen. In Abbildung 6 sind exemplarisch Messwerte für den Gehalt an Ammonium und Essigsäure in der Flüssigphase dargestellt.

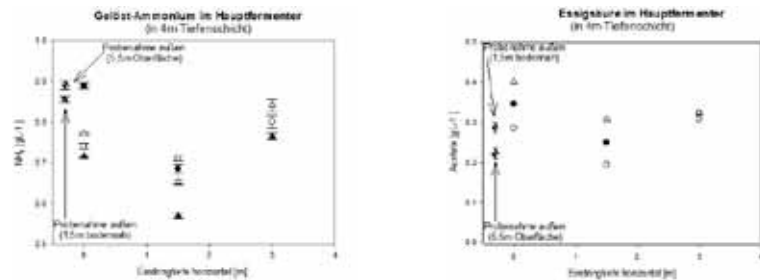


Abbildung 6: Konzentration von Ammonium (links) und Essigsäure (rechts) in einem 2000 m³-Biogasfermenter abhängig von der Entfernung des Probenahmeortes von der Reaktorwand (Eindringtiefe). Die Proben wurden 2 m oberhalb des Behälterbodens (4 m Eintauchtiefe) entnommen. Als Vergleichsproben (schwarz/weiß geviertelte Datenpunkte) dienen Proben, die von außen über ein Absperrhahn abgelassen wurden (bodennah in einer Höhe von 1,5 m und am Kopf des Reaktors in einer Höhe von 5,5 m).

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Verhältnisse im nahen Randbereich von denen in tieferen Bereichen in der Flüssigphase unterscheiden. Insgesamt schwanken die Werte für die Ammoniumkonzentration um bis zu 30 %, die Essigsäurekonzentrationen sogar um bis zu 50 %. Wandnah wurden jeweils die höchsten Konzentrationen gemessen, die tiefsten in 1,5 m Entfernung von der Behälterwand. Zudem erscheinen hier die Mehrfachmessungen bei größeren Eindringtiefen reproduzierbar. Die Messwertstreuung nimmt mit der Entfernung von der Wand ab. Auch die Messwerte der Vergleichsproben an außenliegenden Entnahmestellen unterscheiden sich signifikant voneinander. Dies deutet ebenfalls Konzentrationsunterschiede in Bezug auf den vertikalen Probenahmeort an. Die Ergebnisse zeigen die Bedeutung der Auswahl des Messortes in Gärbehältern. Obwohl der untersuchte Reaktor nahezu kontinuierlich gerührt wird, bestehen Gradienten nicht nur in vertikaler, sondern auch in horizontaler Richtung. Zwar konnte bisher nicht geklärt werden, ob bei Prozessstörungen die Gradienten stärker oder schwächer ausgeprägt sind. Es ist jedoch davon auszugehen, dass Störungen zunächst dort sichtbar werden, wo bereits hohe Konzentrationen von üblichen Störstoffen zu finden sind.

Beitrag zu den Nachhaltigkeitsaspekten

Im Fokus des Fördervorhabens steht die Entwicklung und Optimierung der energetischen Biomassennutzung, die sich vor allem aus Reststoffen speist. Das beschriebene Projekt wurde an einer Biogasanlage (Nennleistung 500 kW) realisiert, die mit biogenen Reststoffen (Grassilage-Anteil > 50 %) betrieben wird. Damit besitzen die durchgeführten Arbeiten einen hohen Demonstrationscharakter. Im Ergebnis liefert das Projekt mit den mobil einsetzbaren Sensorköpfen unter Nutzung der Funktechnik ein Anlagen-unabhängiges, übertragbares Messsystem für eine wirkungsvolle Prozessüberwachung und anschließende Prozesssteuerung. Dadurch wird die Eingliederung von Reststoffströmen als Substrat für Anlagen wesentlich vereinfacht. Eine für jede Anlage maßgeschneiderte Optimierung wird ermöglicht, wenn kritische Parameter und entsprechende Regelszenarien bekannt sind. Im Gegensatz zu der heute üblichen Verfahrensweise wird durch die schnellere Reaktionsmöglichkeit die Zuverlässigkeit anlagenspezifisch erhöht. Gradienten werden charakterisiert und erlauben Rückschlüsse auf ihre Bedeutung für den technischen Betrieb der Anlagen. Durch die Erhöhung der Ausbeute sowie der Flexibilität bei der Substratnutzung entsteht bei breiter Anwendung ein signifikanter Beitrag zum Klimaschutz.

Übertragbarkeit der Ergebnisse

Direkte Ergebnisse des Projektes sind neue von den Partnern kommerzialisierbare Mess- und Probennahmesysteme. Die neu entwickelten Probennahmesysteme ermöglichen überhaupt erst eine Probenahme im Kern der Flüssigphase. Diese Lösungen sind dabei nicht nur auf die Anwendung in Biogasanlagen begrenzt. Voraussichtlicher Nutzen ist eine umfassendere Verfolgung des Prozesszustandes. In ähnlicher Weise ist ein Nutzen durch die miniaturisierte Sensortechnik mit angeschlossener drahtloser Datenübertragung zu sehen. Durch die Miniaturisierung der Sensorik und der Funkübertragung ist die Nachrüstung bestehender Anlagen sowohl einfach als auch vergleichsweise kostengünstig möglich. Durch die Installation wird die Überwachung von Parametern ermöglicht, die in den meisten Anlagen bisher überhaupt nicht überwacht oder bestenfalls stichpunktartig mit größeren Zeitabständen bestimmt werden. Die Auswirkungen von Gradienten auf die Prozessstabilität kann durch Anwendung der entwickelten Lösungen in einer repräsentativen Anlagenanzahl untersucht werden.

Literatur

- JUNNE, S.; CRUZ BOURNAZOU, M.N.; FENSKE, M.; HÄLSIG, C.; HÖRIG, A.; ; KIELHORN, E.; NEUBAUER, P.; PÄSSLER, S.; VONAU, W. (2012): MultiSens – Multipositionssensorik und lanzenbasierte Probenahme zur Optimierung und Flexibilisierung von Biogasprozessen. Konferenz Energetische Biomassenutzung – Neue Technologien und Konzepte für die Bioenergie der Zukunft. DBFZ, Berlin, S. 152-162.
- SCHÜTTE, A. (2007): Messen, Steuern, Regeln in der Biogaserzeugung. In: e.V., F.N.R. (Ed.): Gülzower Fachgespräche Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Hannover, S. 207.
- WEILAND, P. (2009): Biogas-Messprogramm II. In: Thünen-Institut, J.H.v. (Ed.). Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow.



www.energetische-biomassenutzung.de

ISSN: 2199-2762

Gefördert durch



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Projektträger



Programmbegleitung



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages