DLG-Unternehmerseminar 2006

Würzburg, 25.01.2006

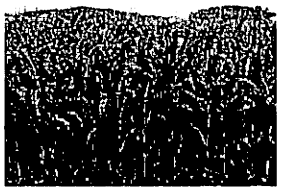
FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Mit Biogas wirtschaftlich erfolgreich sein

Biologische und verfahrenstechnische Grundlagen

P. Weiland

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)

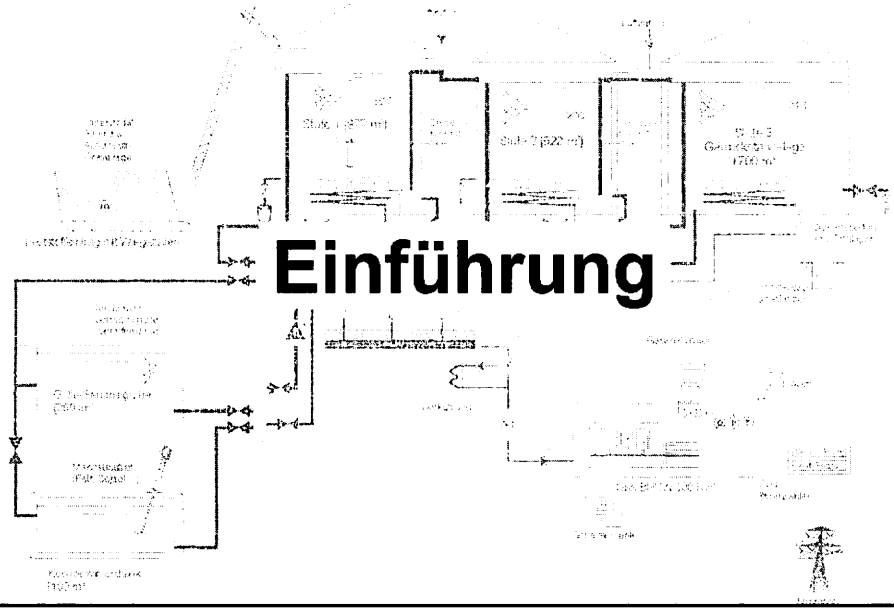


Inhalt

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

- Einführung
- Mikrobiologische Grundlagen
- Substrate für die Biogaserzeugung
- Anlagentechnik und Betriebsweise
- Energetische Gasverwertung
- Gasaufbereitung

DLG-Unternehmerseminar 2006
Würzburg, 25.01.2006



Einführung

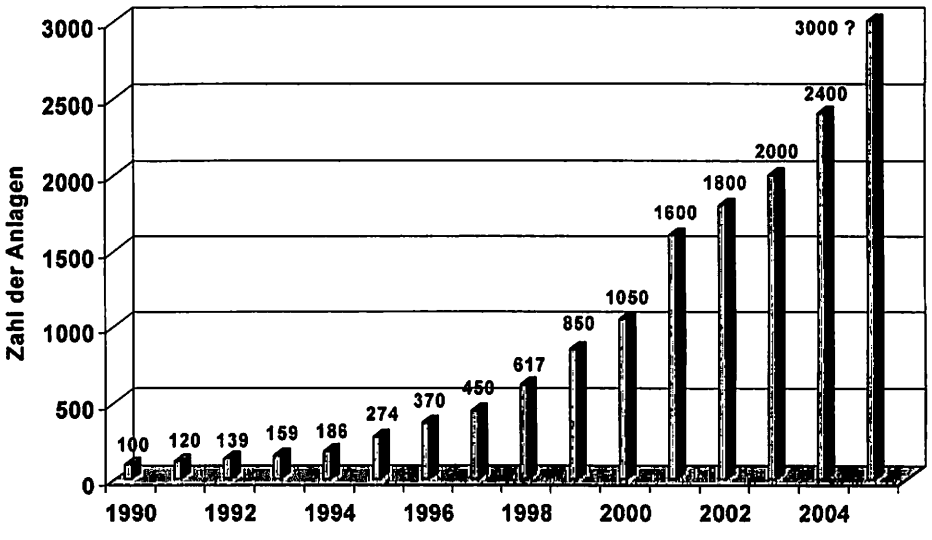
Ziele der landwirtschaftlichen Biogasproduktion

- Klima- und Ressourcenschutz durch Einsparung fossiler Energieträger
- Sicherung einer unabhängigen Energieversorgung
- Verbesserung der Nutzung tierischer und pflanzlicher Reststoffe (Gülle, Festmist, Ernterückstände)
- Abkopplung von den Agrarmärkten durch Produktion von Energiepflanzen
- Stärkung des landwirtschaftlichen Einkommens über den Verkauf von Strom und Wärme

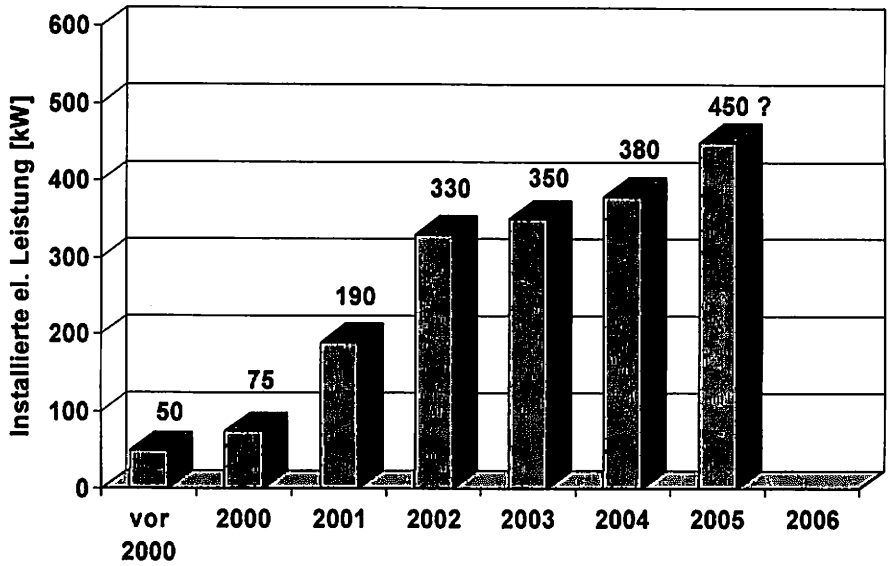
Besonderheiten der Biogaserzeugung

Rohstoffbasis	*Große Substratvielfalt:* - Abfallstoffe, Nebenprodukte, Energiepflanzen - Kohlenhydrate, Fette, Eiweiß - flüssig, pastös, fest
Produkte	*Vollständige energetische und stoffliche Nutzung:* - Biogas bzw. Methan - organischer Dünger
Energetische Verwertung	*Vielfältige Nutzungsmöglichkeiten:* - Strom und Wärme - Kraftstoff (gasförmig, flüssig) - Wasserstoff
Nebeneffekte	- Minderung von Methanemissionen bei Lagerung - Minderung von Geruchsemissionen - Abtötung von Krankheitskeimen

Entwicklung Zahl der Biogasanlagen



Installierte Leistung von Biogasanlagen

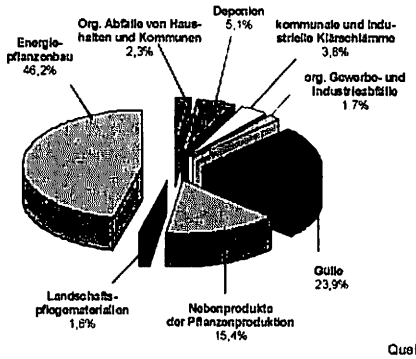


Biogaspotenzial in Deutschland

Biogaspotential in Deutschland

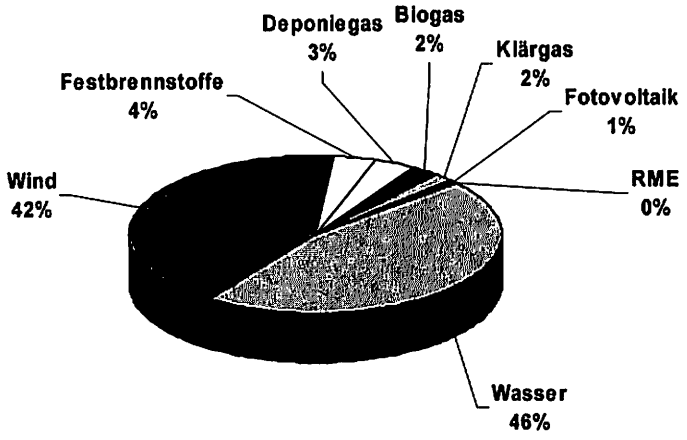
24 Mrd. m³ Biogas/a bzw. 13 Mrd. m³ Methan/a
Strom: 50 TWh/a + Wärme: 72 TWh/a

Erdgasverbrauch 2004: 90 Mrd. m³



Quelle: IE, eigene Daten

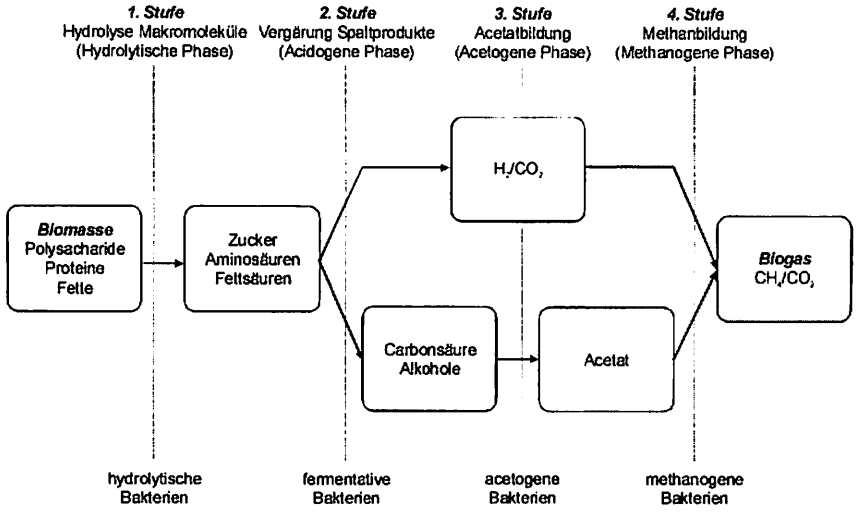
Regenerative Stromerzeugung (2004)



Gesamtstromproduktion: 45 TWh

DLG-Unternehmerseminar 2006
Würzburg, 25.01.2006

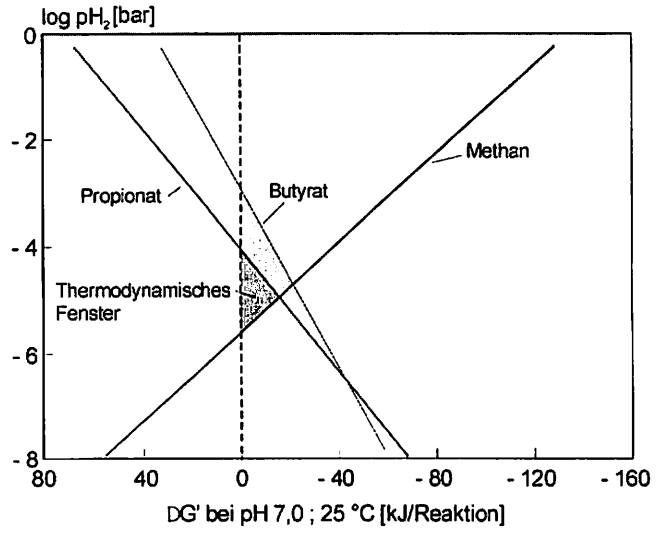
4 Stufen des anaeroben Abbaus



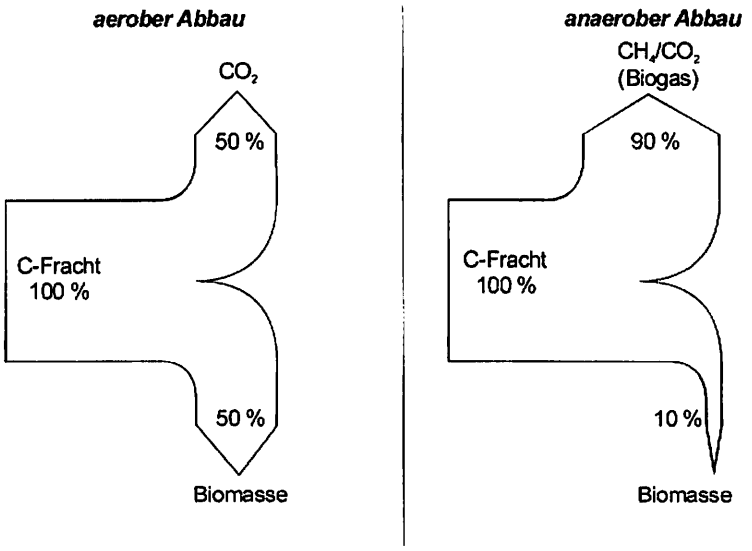
Biochemie der mehrstufigen Methanbildung

			DG° (kJ/Reaktion)
1. Fermentative Phase			
$C_6H_{12}O_6 - 2H_2O$	—	$CH_3CH_2COO^- + H^+ + 3CO_2 + 5H_2$	- 192
2. Acetogene Phase			
$CH_3CH_2COO^- + H^+ + 2H_2O$	—	$CH_3COO^- + H^+ + CO_2 + 3H_2$	+ 71,7
3. Methanogene Phase			
$CH_3COO^- + H^+$	—	$CH_4 + CO_2$	- 35,8
$CO_2 + 4H_2$	—	$CH_4 + 2H_2O$	- 131

Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Änderung der freien Energie



Kohlenstoffbilanz bei vollständigem C-Abbau



Generationszeiten verschiedener Mikroorganismen

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Anaerobe Mikroorganismen

Säurebildende Bakterien

Bacterioides	< 24 h
Clostridien	24 - 36 h
Acetogene Bakterien	80 - 90 h

Methanogene Bakterien

Methanosarcina barkeri	5 - 15 d
Methanococcus	ca. 10 d

Aerobe Mikroorganismen

Escherichia coli	20 min
Belebtschlamm	2 h

Geschwindigkeitslimitierender Abbauschritt bei der Methangärung

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Feste Substrate

Hydrolyse der unlöslichen Polymere geschwindigkeitsbestimmend

Lösliche Substrate

Methangärung über Acetat geschwindigkeitsbestimmend

- Acetatbildung geschwindigkeitslimitierend
- Methangärung geschwindigkeitslimitierend

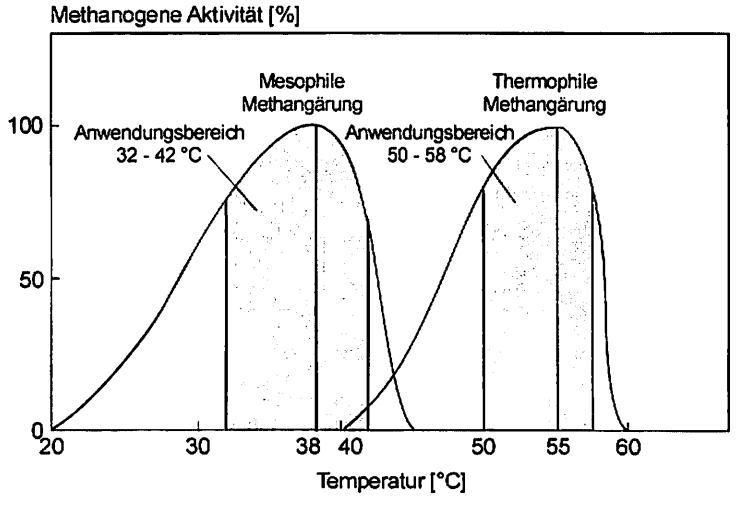
Hinweis

Die Anreicherung von Stoffwechselprodukten (Fettsäuren, Ammoniak, Schwefel-wasserstoff) führt häufig zu einer Verschiebung des geschwindigkeitsbestimmenden Abbauschritts.

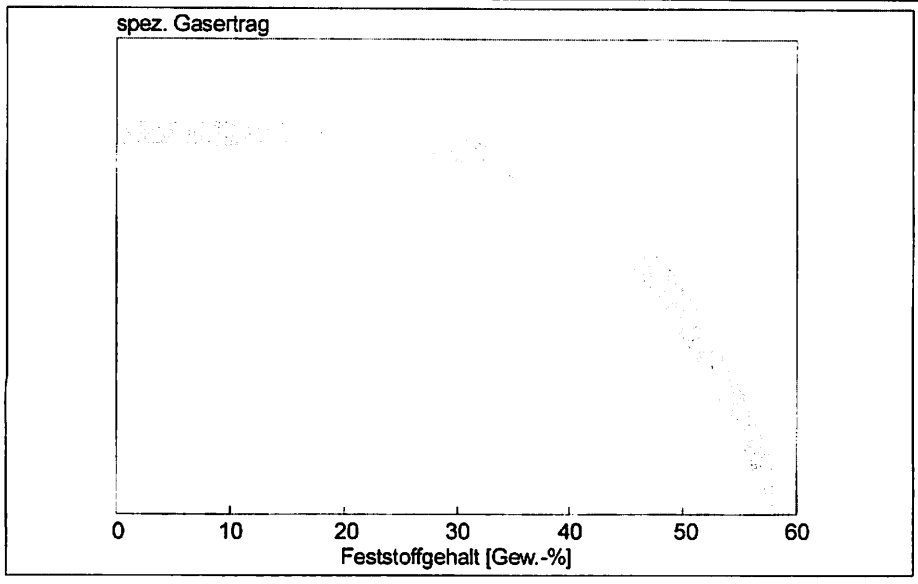
Milieuanforderungen für die Vergärung von Roh- und Reststoffen

Einflußgröße	Hydrolyse/Versäuerung	Methangärung
Temperatur	25 - 35 °C	mesophil: 32 - 42 °C thermophil: 50 - 58 °C
pH-Wert	5,2 - 6,3	6,7 - 7,5
C:N-Verhältnis	10 - 45	20 - 30
Feststoffgehalt	< 40 %TS	< 30 % TS
Redox-Potential	+400 - -300 mV	< -250 mV
Nährstoffbedarf C:N:P:S	500 : 15 : 5 : 3	600 : 15 : 5 : 3
Spurenelemente	keine spez. Ansprüche	essentiell: Ni, Co, Mo, Se

Einfluss der Gärtemperatur auf die Methanbildungsaktivität (Schematische Darstellung)



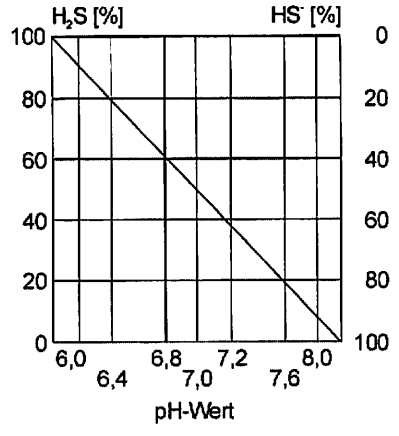
Einfluss des Feststoffgehaltes auf den spez. Gasertrag

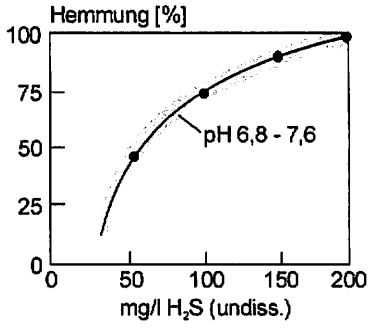


Hemmende und toxische Einflußgrößen

Hemmstoff	Hemmkonzentation	Anmerkungen
Sauerstoff	> 0,1 mg/l O_2	Hemmung der obligat anaeroben Methanbakterien.
Schwefelwasserstoff	> 50 mg/l H_2S	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert.
Flüchtige Fettsäuren	> 2.000 mg/l HAc (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert. Hohe Adaptionsfähigkeit der Bakterien.
Ammoniumstickstoff	> 3.500 mg/l NH_4^+ (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur. Hohe Adaptionsfähigkeit der Bakterien.
Schwermetalle	Cu > 50 mg/l Zn > 150 mg/l Cr > 100 mg/l	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend. Entgiftung durch Sulfidfällung.
Desinfektionsmittel Antibiotika	k.A.	Hemmwirkung produktspezifisch.

Hemmung der Methanbildung durch Schwefelwasserstoff



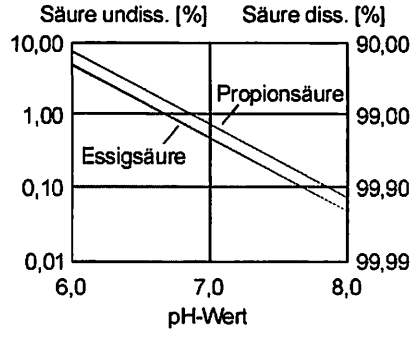


Hemmende und toxische Einflußgrößen

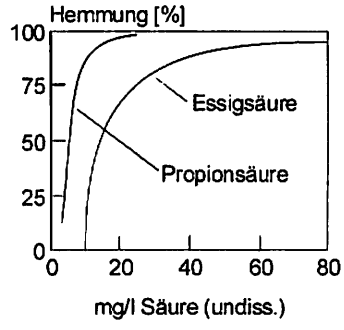
Hemmstoff	Hemmkonzentation	Anmerkungen
Sauerstoff	> 0,1 mg/l O_2	Hemmung der obligat anaeroben Methanbakterien.
Schwefelwasserstoff	> 50 mg/l H_2S	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert.
Flüchtige Fettsäuren	> 2.000 mg/l HAc (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert. Hohe Adaptionsfähigkeit der Bakterien.
Ammoniumstickstoff	> 3.500 mg/l NH_4^+ (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur. Hohe Adaptionsfähigkeit der Bakterien.
Schwermetalle	Cu > 50 mg/l Zn > 150 mg/l Cr > 100 mg/l	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend. Entgiftung durch Sulfidfällung.
Desinfektionsmittel Antibiotika	k.A.	Hemmwirkung produktspezifisch.

Hemmung der Methanbildung durch flüchtige Fettsäuren

Dissoziationsgleichgewicht von Fettsäuren



Hemmung der Methanbildung

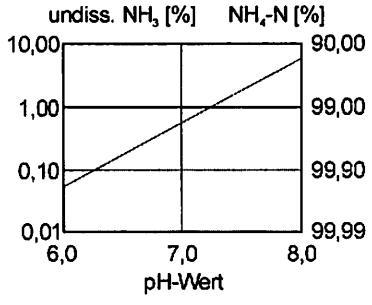


Hemmende und toxische Einflußgrößen

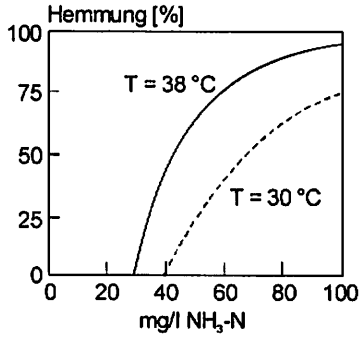
Hemmstoff	Hemmkonzentation	Anmerkungen
Sauerstoff	> 0,1 mg/l O_2	Hemmung der obligat anaeroben Methanbakterien.
Schwefelwasserstoff	> 50 mg/l H_2S	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert.
Flüchtige Fettsäuren	> 2.000 mg/l HAc (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert. Hohe Adaptionsfähigkeit der Bakterien.
Ammoniumstickstoff	> 3.500 mg/l NH_4^+ (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur. Hohe Adaptionsfähigkeit der Bakterien.
Schwermetalle	Cu > 50 mg/l Zn > 150 mg/l Cr > 100 mg/l	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend. Entgiftung durch Sulfidfällung.
Desinfektionsmittel Antibiotika	k.A.	Hemmwirkung produktspezifisch.

Hemmung der Methanbildung durch Ammonium-Stickstoff

Dissoziationsgleichgewicht NH_3/NH_4-N



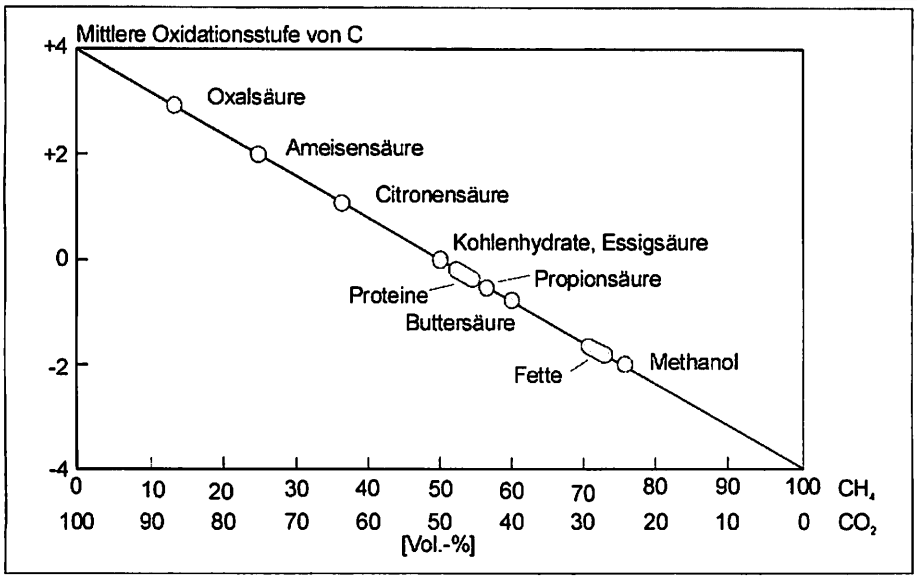
Hemmung der Methanbildung durch NH_3 (Methanbildung aus Essigsäure)



Biogasertrag und Methangehalt verschiedener Stoffgruppen

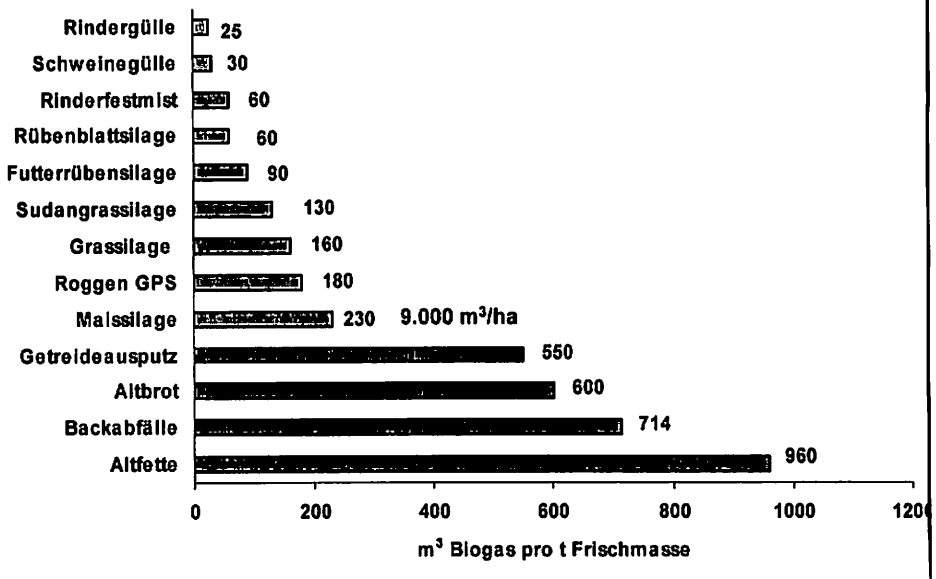
Stoffgruppe	Biogasertrag [l/kg oTS]	Methangehalt [Vol.-%]	Heizwert [kWh/m³]
Kohlenhydrate	700 - 800	50 - 55	5,0 - 5,5
Proteine	600 - 700	70 - 75	7,0 - 7,5
Fette	1.000 - 1.250	68 - 73	6,8 - 7,3
Bioabfall	350 - 500	55 - 68	5,5 - 6,8
Nachwachsende Rohstoffe	500 - 700	50 - 62	5,0 - 6,2

Zusammensetzung von Biogas als Funktion der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs

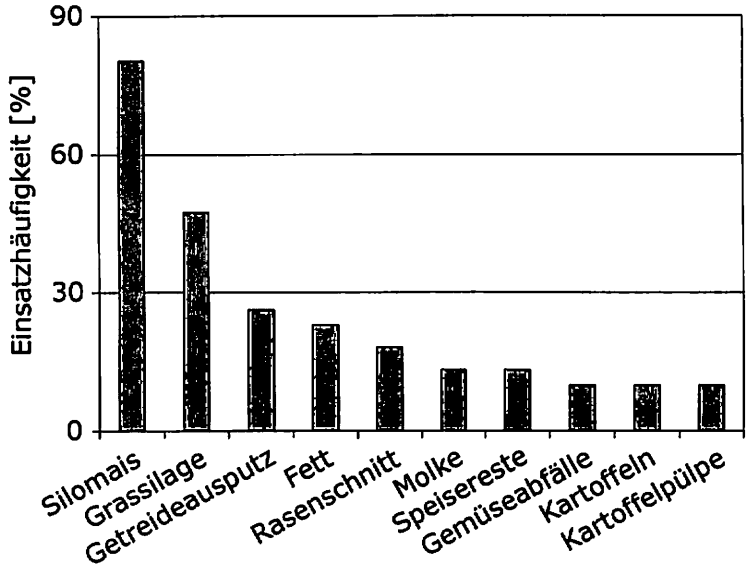


DLG-Unternehmerseminar 2006
Würzburg, 25.01.2006

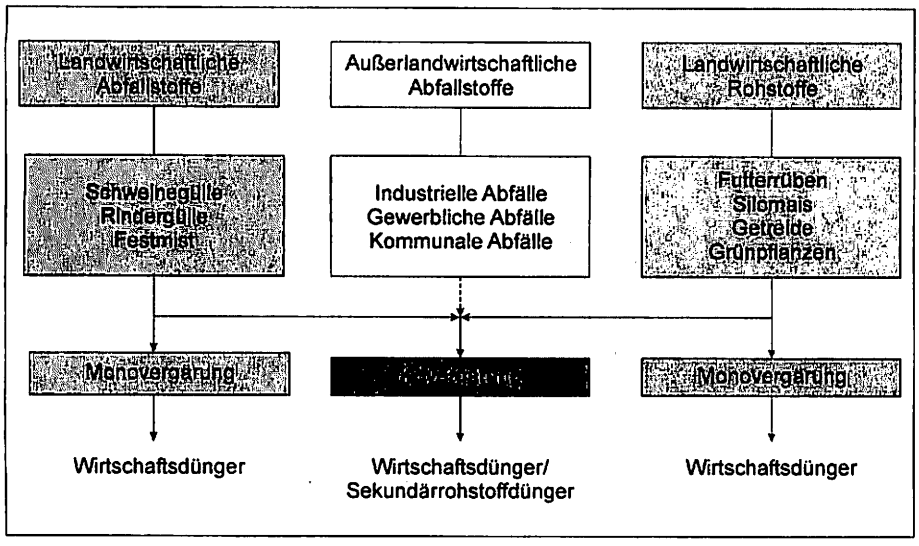
Biogasausbeute einzelner Substrate



Einsatzhäufigkeit von Substraten



Substrate für Biogasanlagen



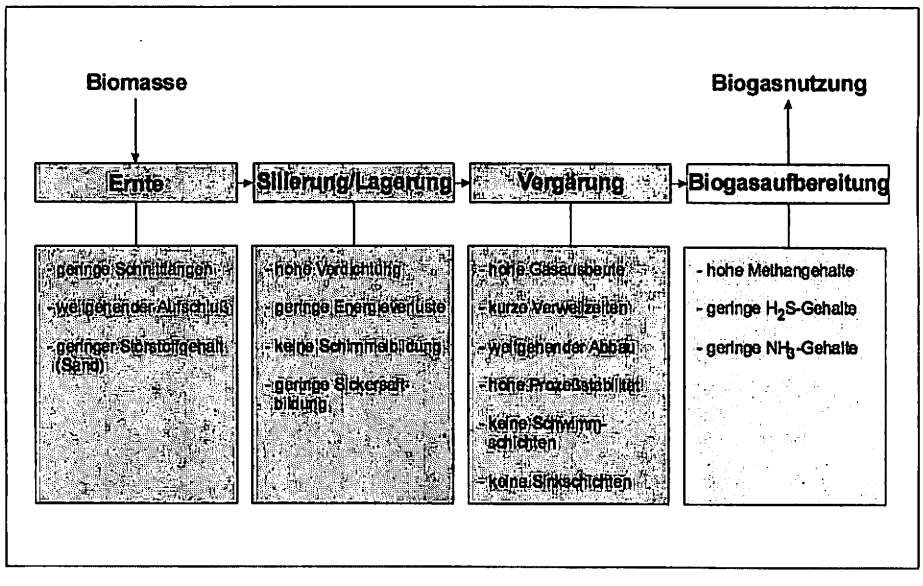
EEG-Vergütung für 20 Jahre (2005)

Elektrische Leistung [kW]	Vergütungshöhe [Cent/kWh$_{el}$]	NaWaRo-Bonus [Cent/kWh$_{el}$]
150	11,33	6,0
150 – 500	9,75	6,0
500-5.000	8,77	4,0
KWK-Bonus: 2 Cent/kWh$_{el}$ für externe Wärmenutzung		
Technologie-Bonus: 2 Cent/kWh$_{el}$ (z.B. Trockenfermentation)		

Kriterien für die Auswahl von NaWaRo's

- Trockenmasseertrag je Hektar
- Verfahrenskosten für Ernte, Konservierung, Lagerung und Bereitstellung
- Lagerfähigkeit und Lagerverluste
- Handlingeigenschaften
- Spezifische Methanausbeute
- Gasqualität
- Prozessstabilität und Funktionssicherheit des Verfahrens

Anforderungen an NaWaRo-Vergärung



Anforderungen an Ernte und Lagerung

- **Geringe Schnittlängen mit simultanem Aufschluss des Ernteguts**
  - Erhöhung der Bioverfügbarkeit der Inhaltsstoffe
  - Gute Verdichtbarkeit im Silo zur Vermeidung von Energieverlusten und Schimmelbildung
  - Einfache Entnahme aus dem Silo mit guten Dosiereigenschaften
  - Verminderung der Gefahr von Schwimmdecken bei der Biogaserzeugung
- **Geringe Verunreinigung mit Störstoffen (Sand)**
- **Keine oder nur geringe Bildung von Sickersaft**

Anforderungen seitens der Vergärung

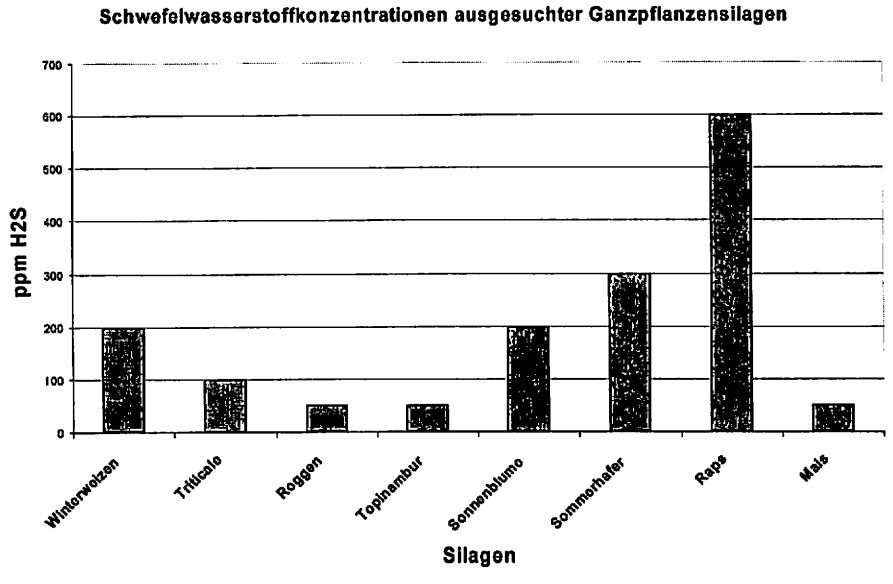
- **Das C:N:P:S-Verhältnis sollte möglichst am Optimum (C:N:P:S = 500:15:5:3) liegen.**
- **Essentielle Spurenelemente (Co, Ni, Mo, Wo, Se) müssen in ausreichender Konzentration vorliegen.**
- **Die Biomasse sollte wenig „verholzt" sein.**
- **Der Rohfaseranteil sollte gering sein, da hierdurch die erforderliche Verweilzeit zunimmt.**
- **Die Biomasse muss kurz gehäckselt sein, um Schwimmdeckenbildung zu vermeiden.**
- **Der Gehalt an Störstoffen (Sand, Steine) muss gering sein.**

Anforderungen an die Gasqualität

- **Geringe Verunreinigung mit Schwefelwasserstoff durch Einsatz von Energiepflanzen mit geringer Schwefelaufnahme.**
  - Silomais 10 - 100 ppm
  - Raps 100 – 8.000 ppm

- **Hohe Methangehalte bei Aufbereitung von Biogas zwecks Netzeinspeisung oder Einsatz als Kraftstoff.**
  - Kohlenhydrathaltige Pflanzen < 55 Vol.-% CH4
  - Öl-/Fetthaltige Pflanzen > 60 Vol.-% CH4

H_2S-Konzentration

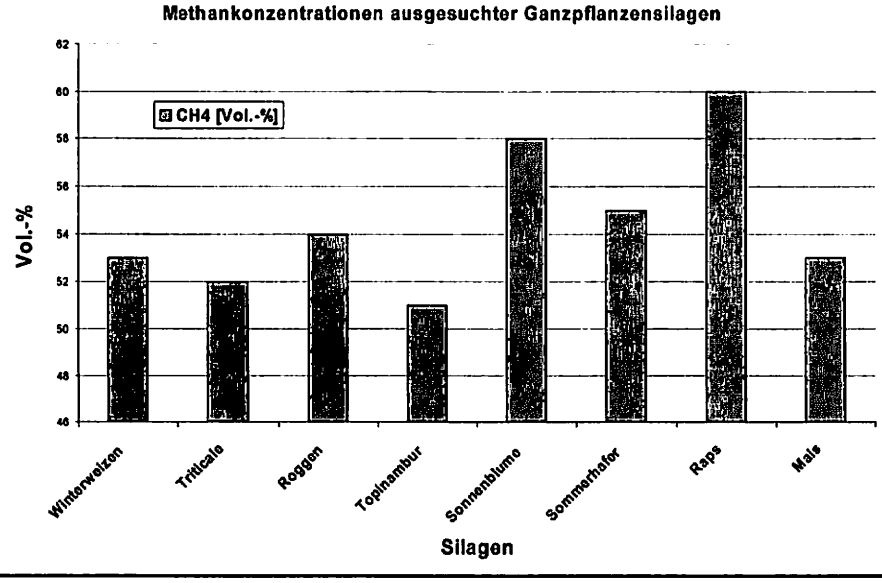


Anforderungen an die Gasqualität

- **Geringe Verunreinigung mit Schwefelwasserstoff durch Einsatz von Energiepflanzen mit geringer Schwefelaufnahme.**
  - Silomais 10 - 100 ppm
  - Raps 100 – 8.000 ppm

- **Hohe Methangehalte bei Aufbereitung von Biogas zwecks Netzeinspeisung oder Einsatz als Kraftstoff.**
  - Kohlenhydrathaltige Pflanzen < 55 Vol.-% CH4
  - Öl-/Fetthaltige Pflanzen > 60 Vol.-% CH4

CH_4-Konzentration



Derzeit genutzte Energiepflanzen

(in der Reihenfolge der Anwendungshäufigkeit)

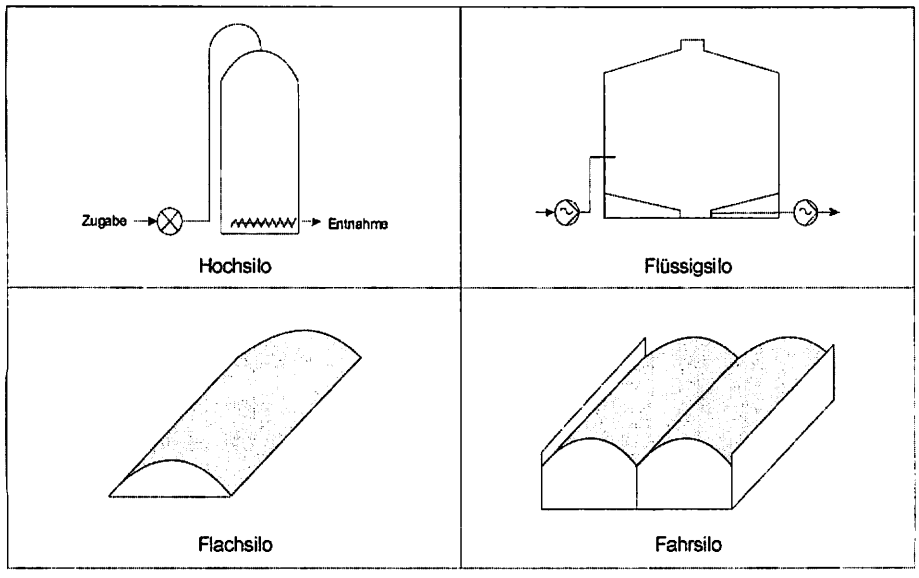
- **Mais**
- **Gras**
  - Wiesengras, Weidelgras, Sudangras
- **Getreideganzpflanzensilage**
  - Roggen, Weizen, Triticale
- **Zwischenfrüchte**
  - Senf, Rübsen, Ölrettich, Phacelia
- **Körnergetreide**
  - Roggen, Triticale
- **Rüben**
  - Futterrüben, Zuckerrüben
- **Sonnenblumen**

Lagerung von Energiepflanzen

Wassergehalt	Lagereigenschaften
< 20 % TS (Rüben)	• starke Sickersaftbildung • Tanksilierung erforderlich
20 – 28 % TS (div. Zwischenkulturen)	• erhöhte Sickersaftbildung • Fahrsilo mit Sickersafttank
28 – 35 % TS (Silomais, Grüngetreide)	• keine Sickersaftbildung • einfaches Fahrsilo
> 85 % TS (Getreidekorn)	• lagerstabil • einfaches Trockensilo

Einfluss des Wassergehaltes der Energiepflanzen auf die Lagermöglichkeiten

Silierung und Lagerung von NaWaRo's



Unterschiede Silomais/Körnergetreide

Silomais

- Fahrsilo mit manueller Entnahme
- hoher Raumbedarf für Substrat- und Gärgutlagerung
- hoher Rühraufwand
- lange Verweilzeiten durch hohen Rohfasergehalt (>50 d)

Körnergetreide

- einfaches Getreidesilo mit automatischer Entnahme
- geringer Raumbedarf für Substrat- und Gärgutlagerung
- keine Geruchsemissionen
- kurze Verweilzeiten durch geringen Rohfasergehalt (ca. 20 d)

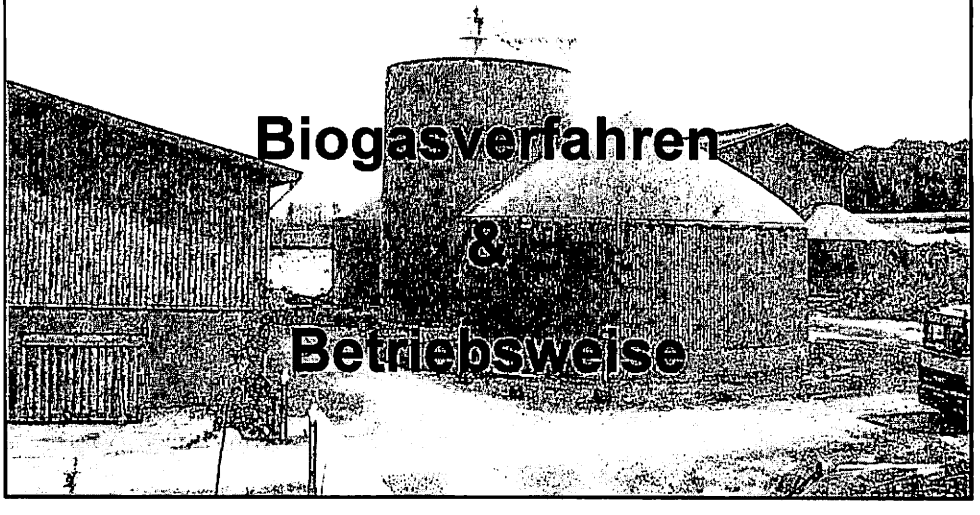
Substratanforderungen bei unterschiedlichen Verfahrensprinzipien

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

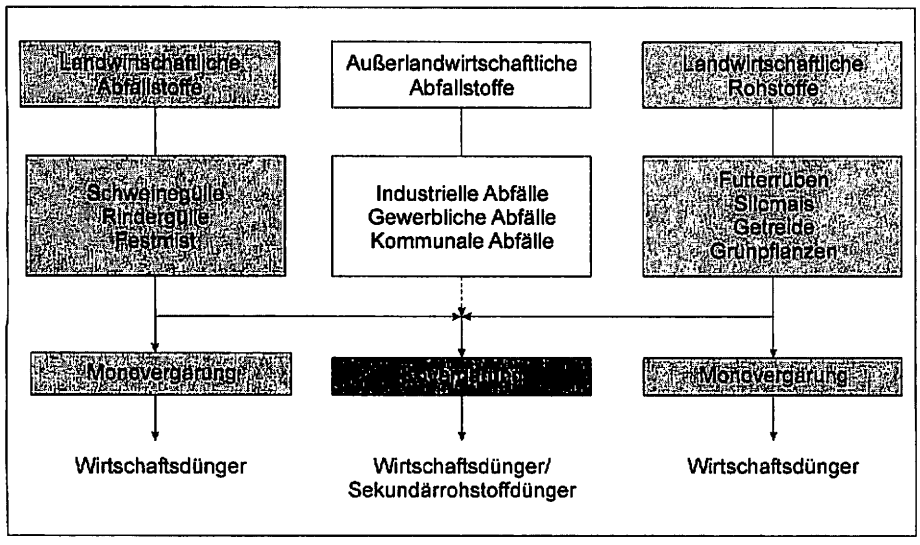
Nassfermentation	Trockenfermentation
▪ geringe Struktur ▪ kleine Partikelgröße ▪ geringe Flotationsneigung ▪ geringe Sinkneigung ▪ geringer Störstoffgehalt	▪ feste Struktur ▪ große Partikelgröße ▪ Wassergehalt < 75 %

DLG-Unternehmerseminar 2006
Würzburg, 25.01.2006

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft



Substrate für Biogasanlagen



Verfahrensprinzipien

Substratfeuchte	**Nass- und Trocken-fermentation**
Prozesstemperatur	**mesophile oder thermo-phile Vergärung**
Prozessstufen	**ein- oder mehrstufige Verfahren**
Stofffluss	**Kontinuierliche oder dis-kontinuierliche Prozess-führung**

Verfahrensalternativen

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Biogasverfahren

Nassvergärung
8-10 % TS

- kontinuierlicher Betrieb
- für flüssige, pastöse u. feste Substrate geeignet
- guter Stoff- und Energie-austausch
- sichere Gasentbindung

Trockenvergärung
> 25 % TS

- diskontinuierl. Betrieb
- nur für stapelbare Substrate geeignet
- keine Durchmischung
- kleine Reaktionsvolumina

Nassfermentation

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

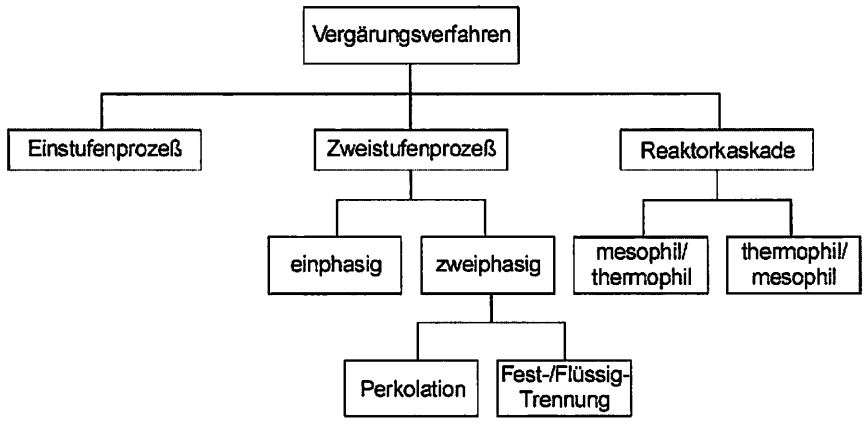
Vorteile

- **Guter Stoff- und Energie-austausch**
- **Anwendbar für flüssige und feste Substrate**
- **Sichere Gasentbindung**
- **Konventionelle Pump- und Mischaggregate**
- **Hoher Automatisierungs-grad**
- **Emissionsarme Ausbringung der Gärrückstände möglich**

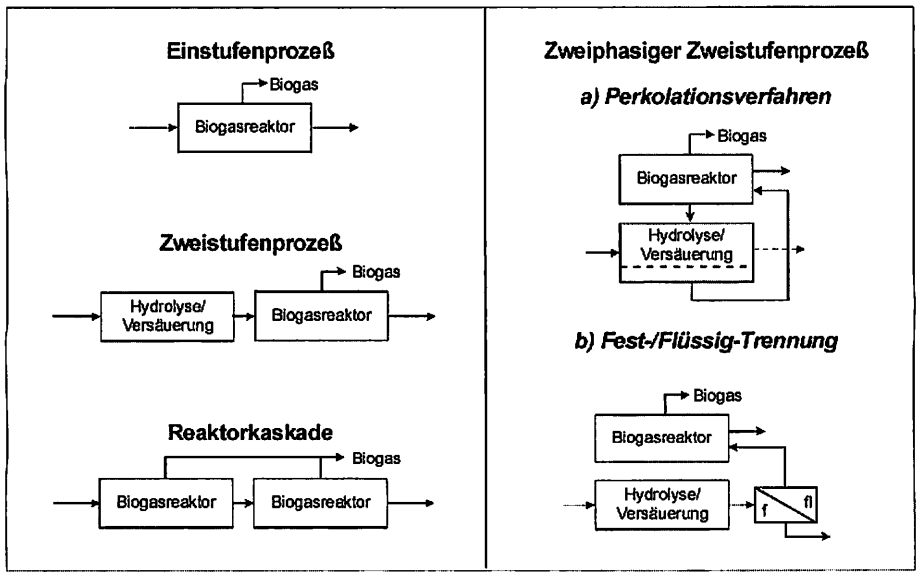
Nachteile

- **Grosse Reaktorvolumina**
- **Grosse Stoffströme durch Rückführung von Prozesswasser**
- **Gefahr für eine Anreicherung Hemmstoffen**
- **Gefahr für die Bildung von Schwimmdecken**
- **Empfindlich gegenüber Stör-stoffen**
- **Erhöhte Lager- und Ausbring-mengen**

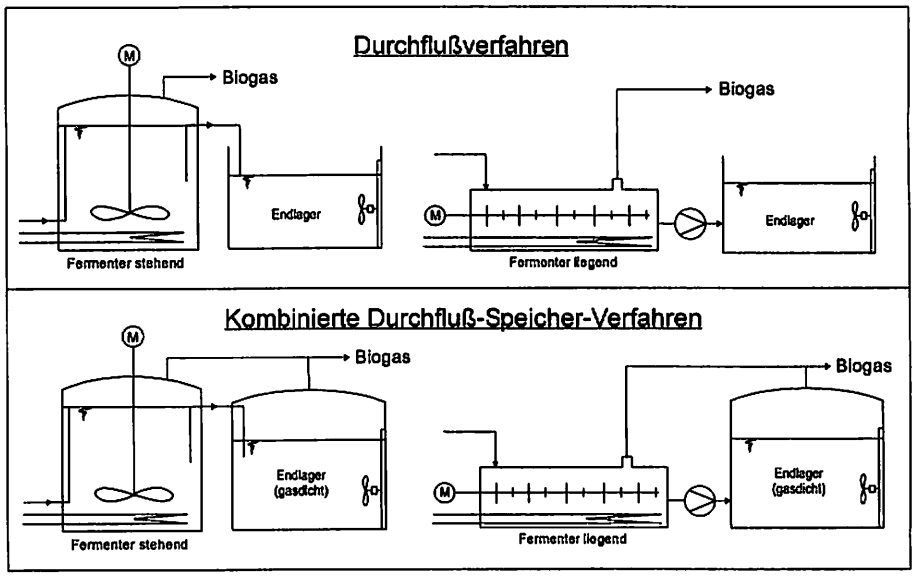
Einteilung von Vergärungsverfahren



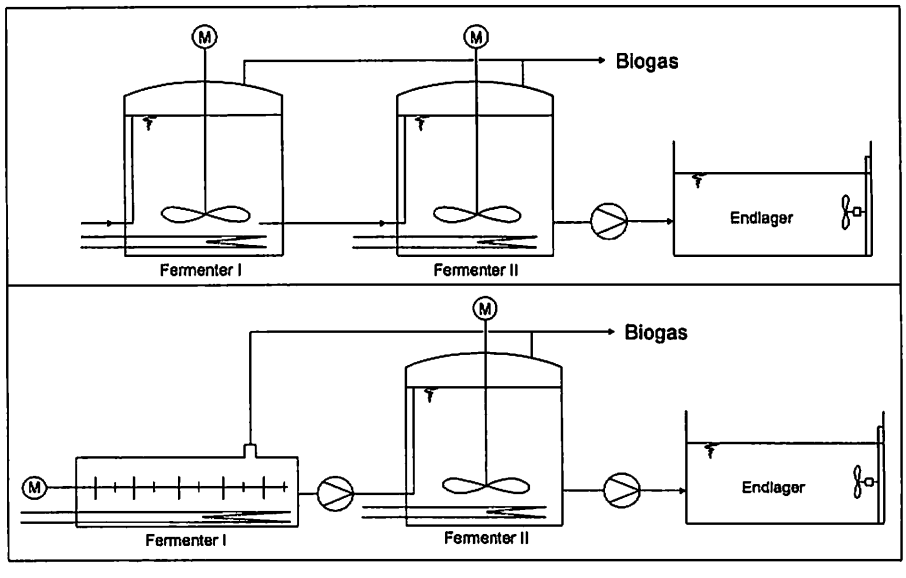
Schematische Darstellung verschiedener Vergärungsverfahren



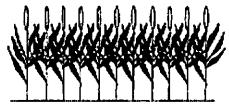
Einstufige Verfahren



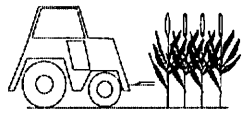
Zweistufige Verfahren



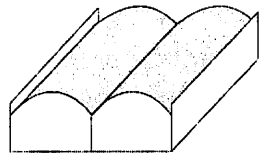
Verfahrenskette bei Vergärung von NaWaRo's



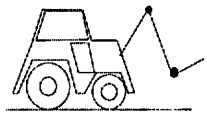
1. Maisanbau



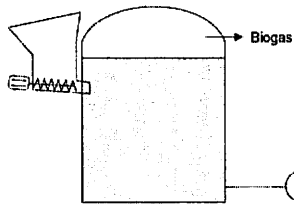
2. Maisernte mit Feldhäcksler



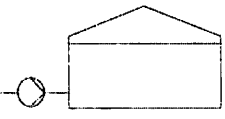
3. Silierung im Fahrsilo



4. Substrattransport mit Frontlader

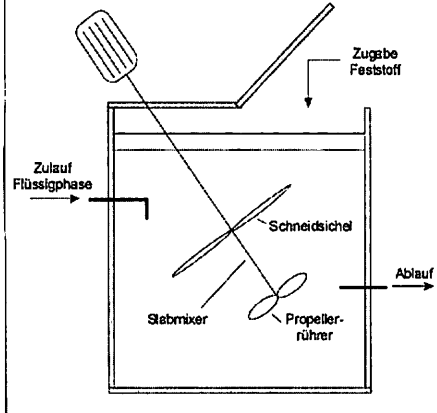


5. Naßvergärung in Biogasanlage

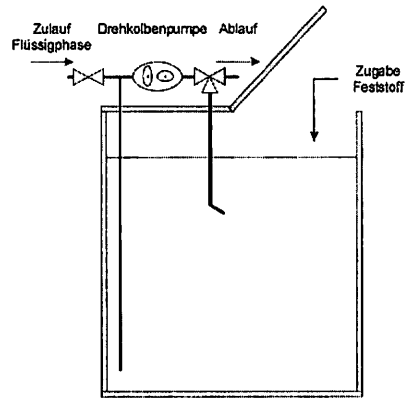


6. Lagerung des Düngers im Gärrückstandslager

Feststoffeinbringtechnik über Vorgrube

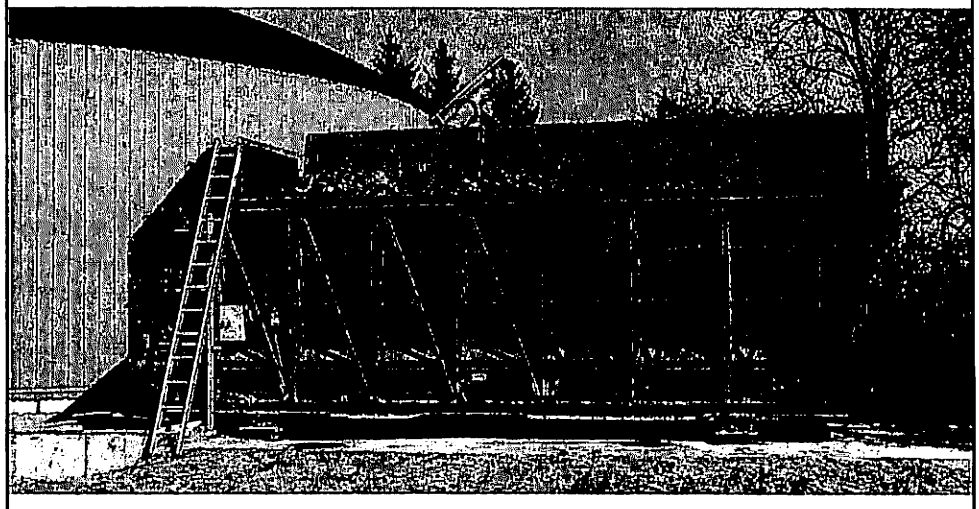


Vorgrube mit Stabmixer

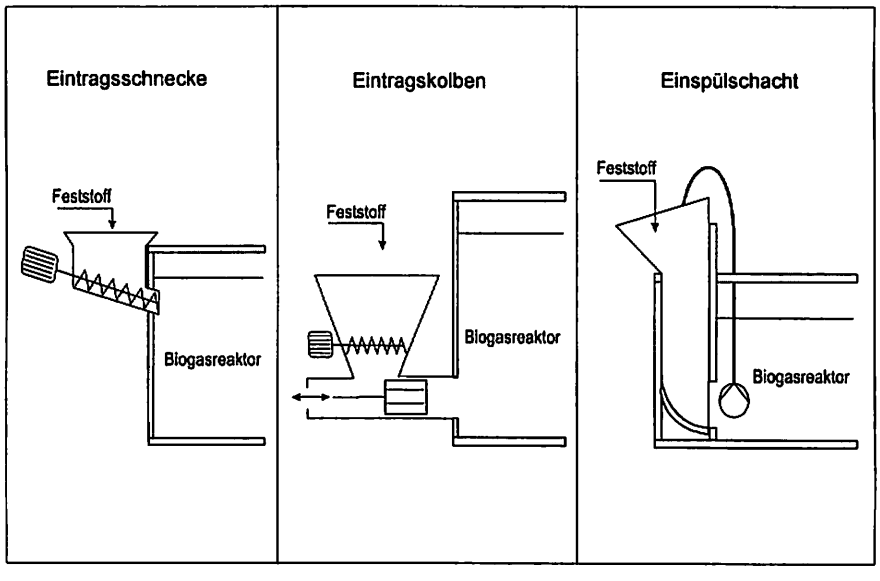


Vorgrube mit Drehkolbenpumpe

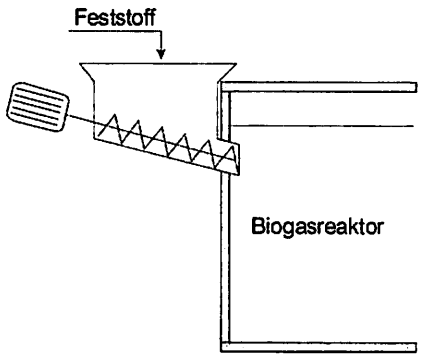
Direkteintrag fester Substrate mit Eintragsschnecke



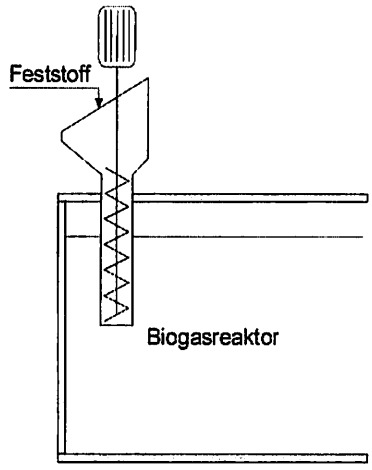
Direkteintragssysteme für Feststoffe



Schnecken-Direkteintragssysteme



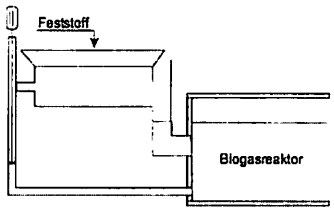
Horizontale Eintragsschnecke



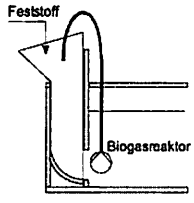
Vertikale Eintragsschnecke

Einspülsysteme zur Feststoffbeschickung

Einspülsysteme

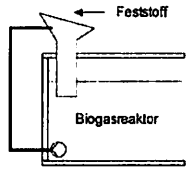


Einspülkanal

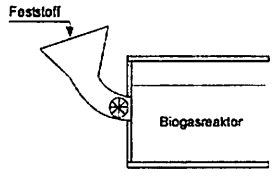


Einspülschacht

Einwurfsysteme

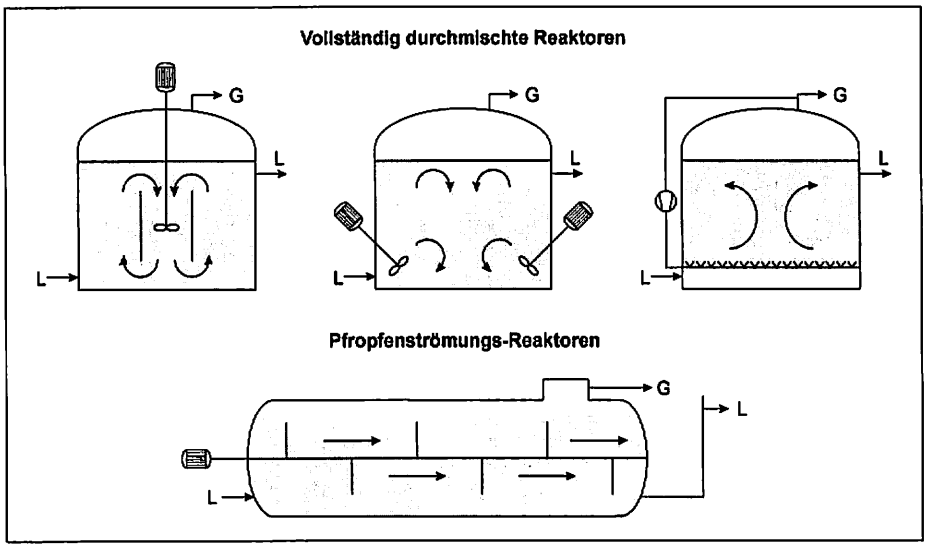


Einwurfschacht (mit Spülung)

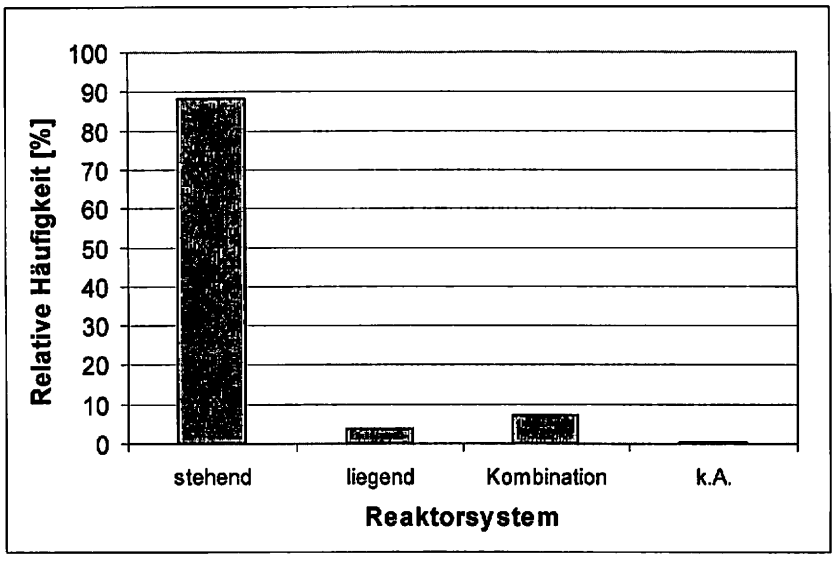


Einwurfschacht mit Dosierwelle

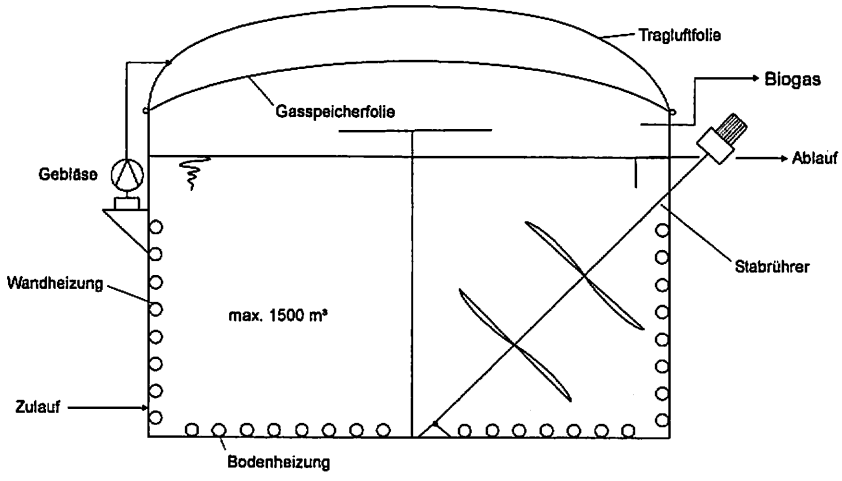
Fermenterbautypen



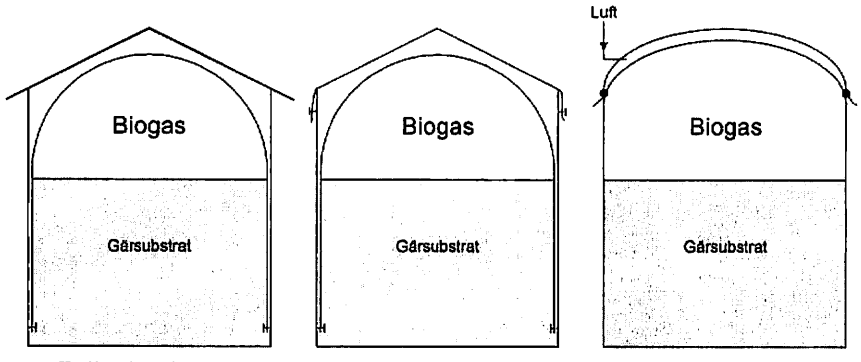
Einsatzhäufigkeit von Fermentertypen



Fermenter mit Tragluft-Doppelfolie



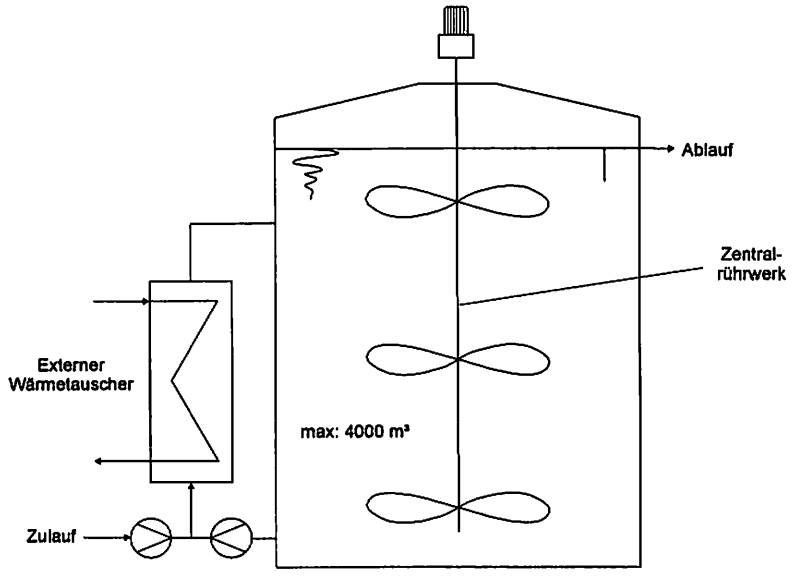
Folienabdeckungen von Biogasreaktoren



Folienhaube mit fester Bedachung | **Doppelfolie mit Holzunterkonstruktion** | **Doppelfolie nach dem Tragluftprinzip**

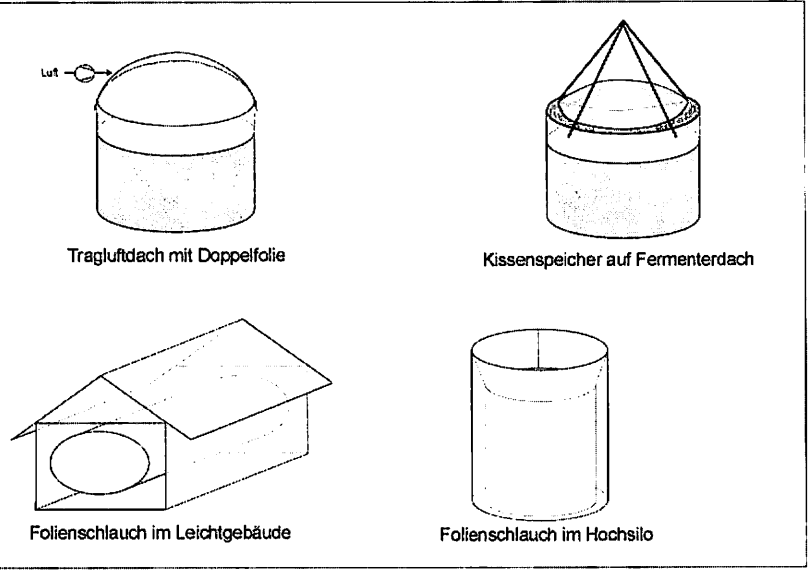
Fermenter mit Tragluft-Doppelfolie

Großfermenter mit Zentralrührwerk

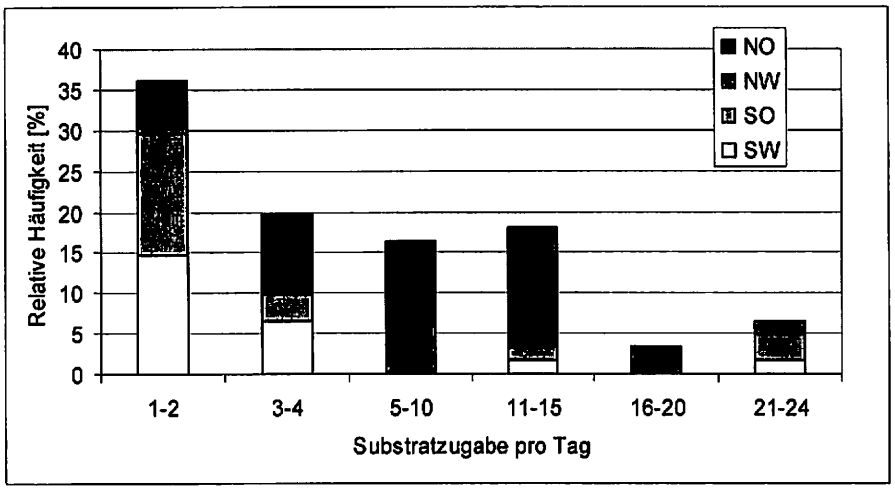


Großfermenter mit Zentralrührwerk

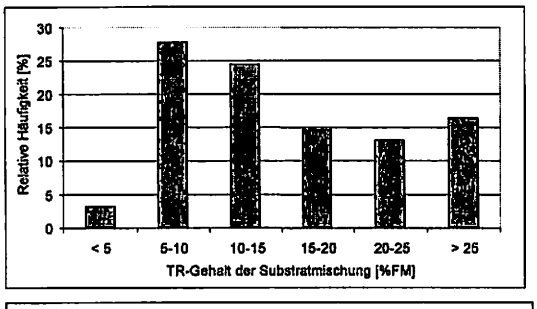
Niederdruckspeicher für Biogas

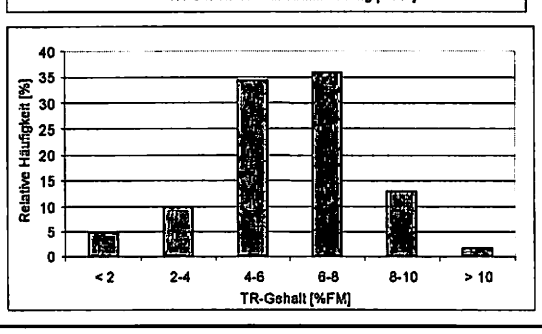


Fermenterbeschickung

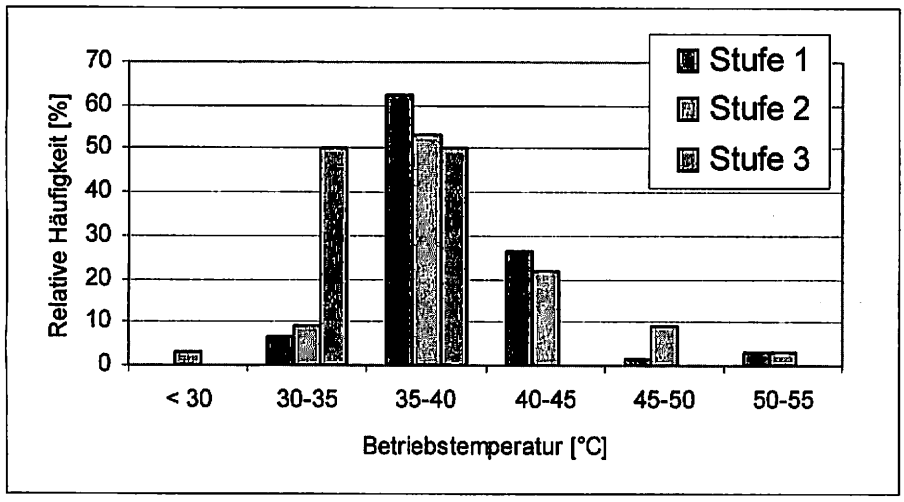


TR-Gehalte im Fermenterzu- und -ablauf





Betriebstemperatur moderner BGA



Vergleich mesophile/thermophile Vergärung

Mesophile Vergärung 34 - 42 °C	Thermophile Vergärung 50 - 55 °C
Vorteile ▪ stabile Prozessführung ▪ geringer Prozessenergiebedarf	***Vorteile*** ▪ höhere Abbaugeschwindigkeit ▪ etwas höherer Abbaugrad ▪ Hygienisierung des Gärprodukts
Nachteile ▪ geringere Abbaugeschwindigkeit ▪ geringe Hygienisierung	***Nachteile*** ▪ geringere Prozessstabilität ▪ geringere Nettoenergieausbeute ▪ geringerer Methangehalt im Gas

Raumbelastung

Raumbelastung B_R

Verhältnis der Tagesfracht zum Behältervolumen

$$B_R = \frac{\dot{m} * c}{V_R} \quad [\text{kg oTS } (m^3 * d)]$$

$\dot{m}$ = zugeführte Substratmenge [kg FM/d]
c = Konzentration der org. Substanz [kg oTS/kg FM]
V_R = Reaktorvolumen [m^3]

Hydraulische Verweilzeit

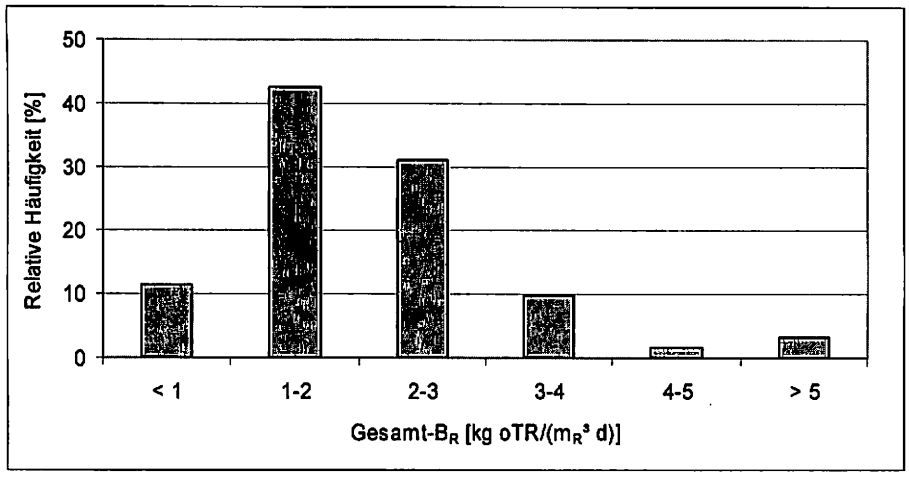
Verweilzeit HRT

Durchschnittliche Aufenthaltszeit des Substrats im Fermenter

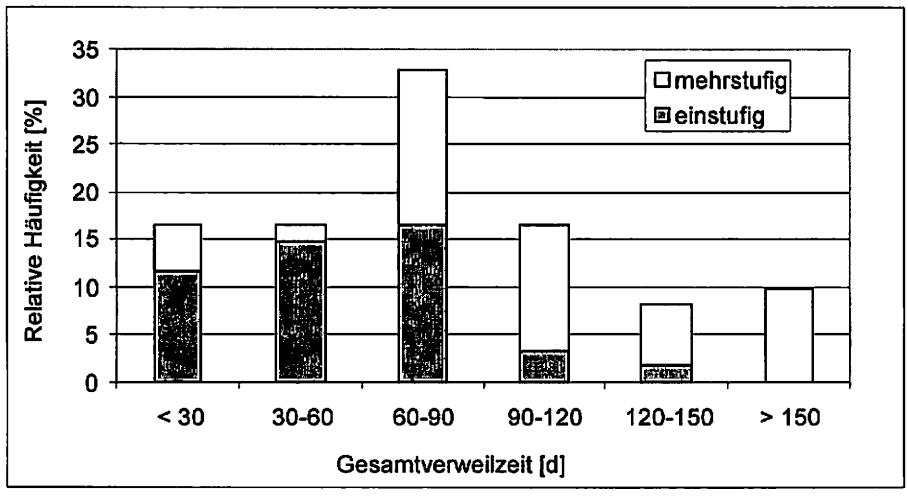
$$HRT = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad [d]$$

V_R = Reaktorvolumen [m^3]
$\dot{V}$ = zugeführtes Substratvolumen [m^3/d]

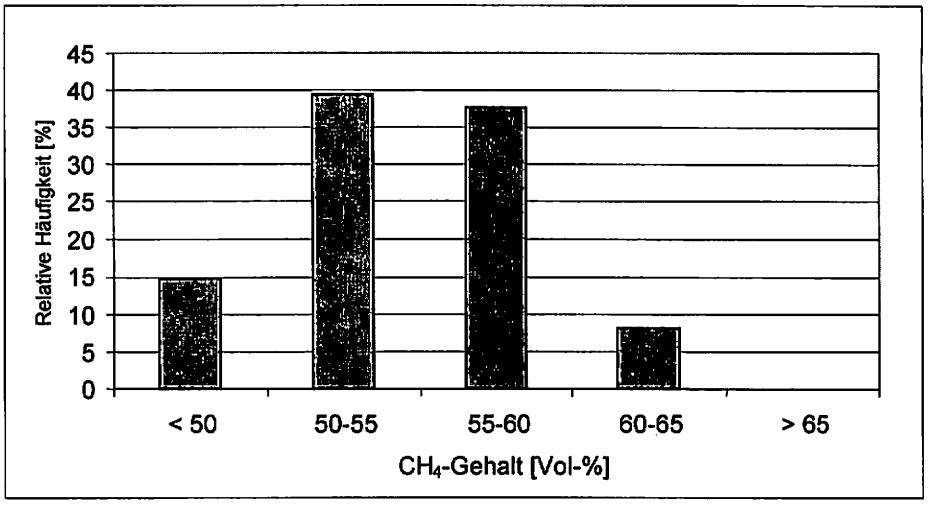
oTR-Raumbelastung



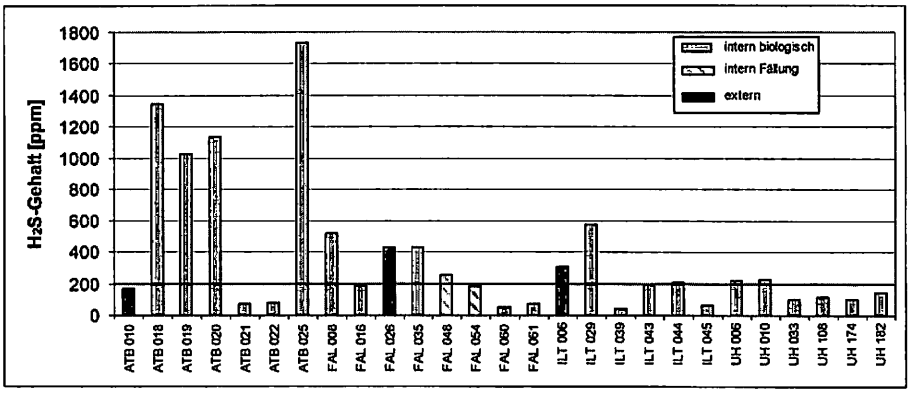
Gesamtverweilzeit ein- /mehrstufig



Methangehalte im Biogas

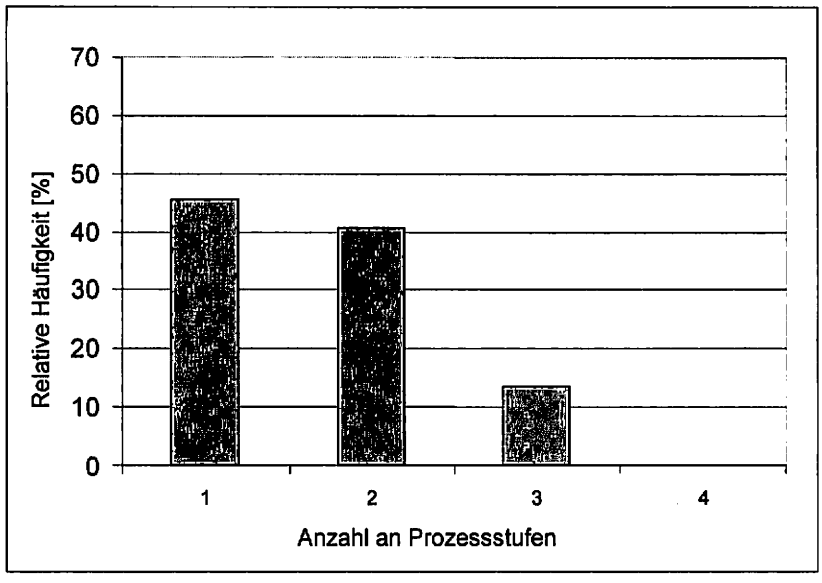


Gasqualität



H_2S-Gehalt im gereinigten Biogas

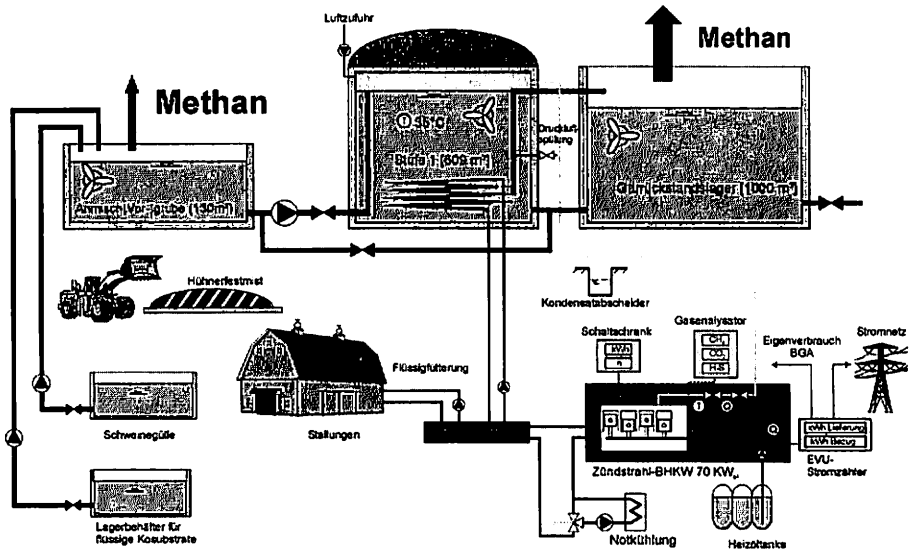
Anzahl der Prozessstufen



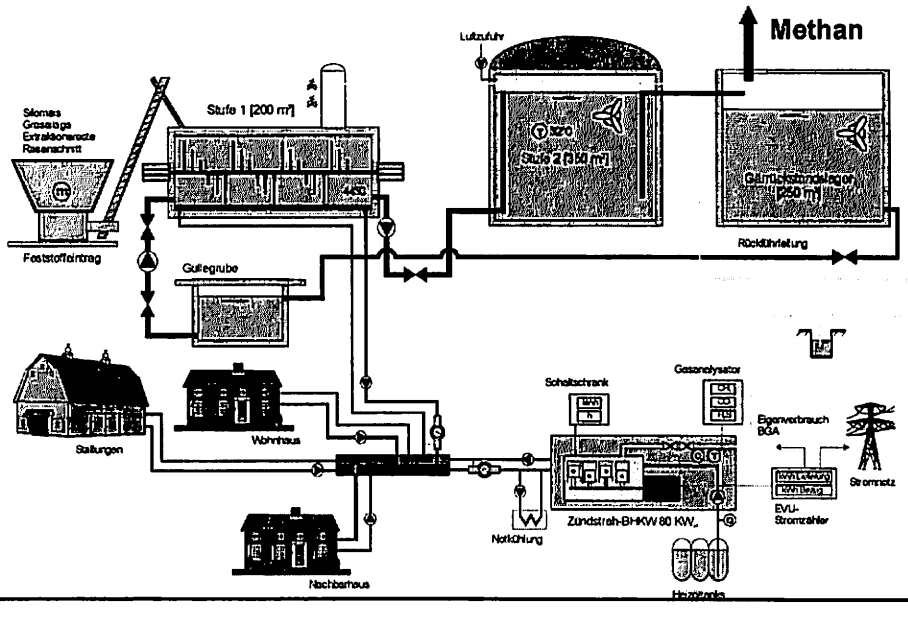
Einfluss der Prozessführung auf die Vergärung

einstufig	zweistufig
Biogas Substrat → Methanisierung → Gärrückstand	Biogas Substrat → Hydrolyse + Versäuerung → Methanisierung → Gärrückstand
Vorteile - einfache Betriebsführung - einfache Verfahrenstechnik - geringe Investitionskosten ***Nachteile*** - Gefahr von Prozeßinstabilitäten bei Monovergärung - Tendenziell geringere Methanausbeute	***Vorteile*** - erhöhte Prozeßstabilität - Vorbehandlung kann mit Substratlagerung gekoppelt werden (Silierung) - tendenziell höhere Biogasausbeute ***Nachteile*** - erhöhter technischer Aufwand - erhöhte Investitions- und Betriebskosten

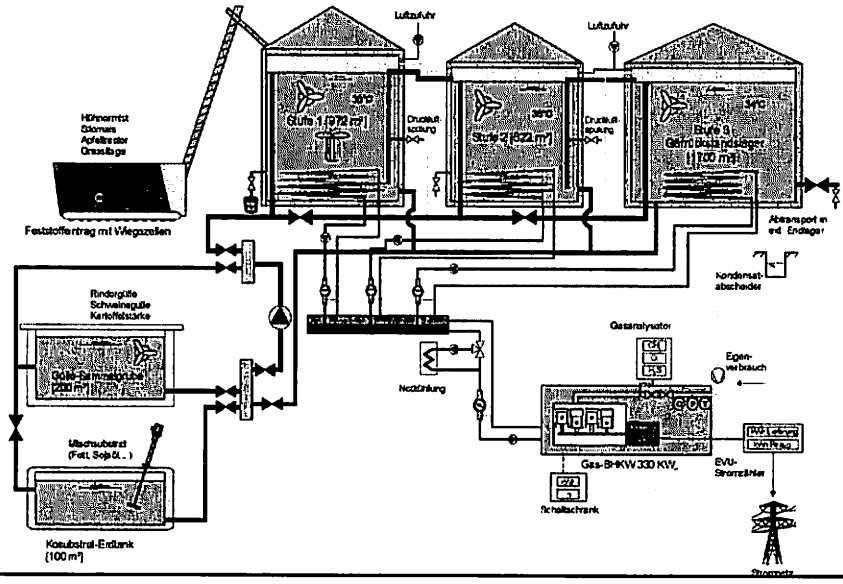
Einstufige Anlage mit Vorgrube und offenem Gärrückstandslager



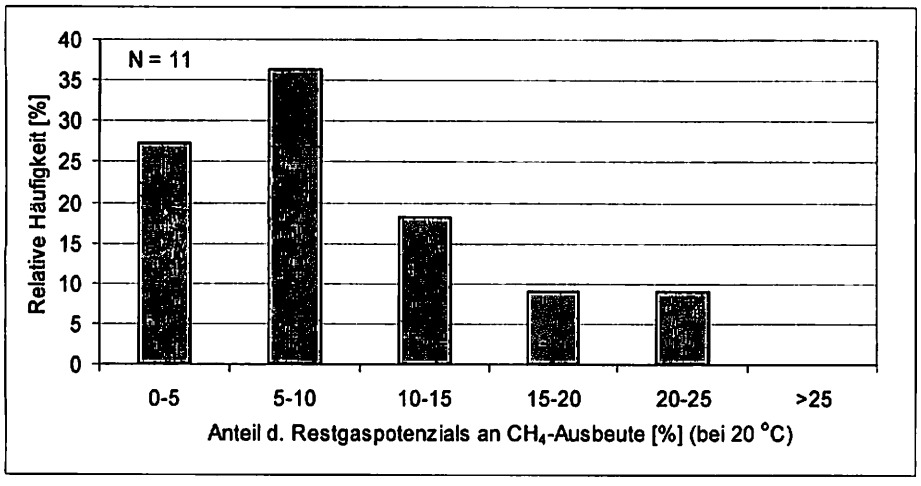
2-stufige Anlage mit getrennter Fest-/Flüssigzugabe und abgedecktem Gärrestlager



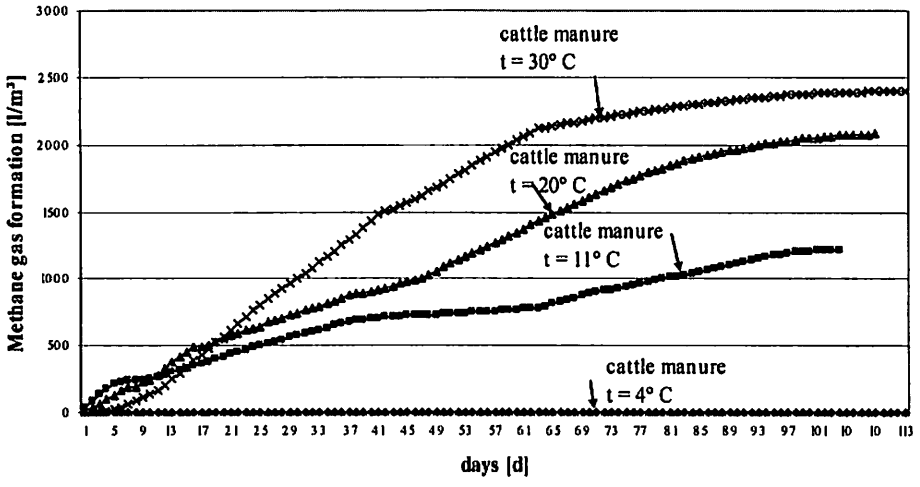
Zweistufige Anlage mit gasdichtem, beheiztem Gärrückstandslager



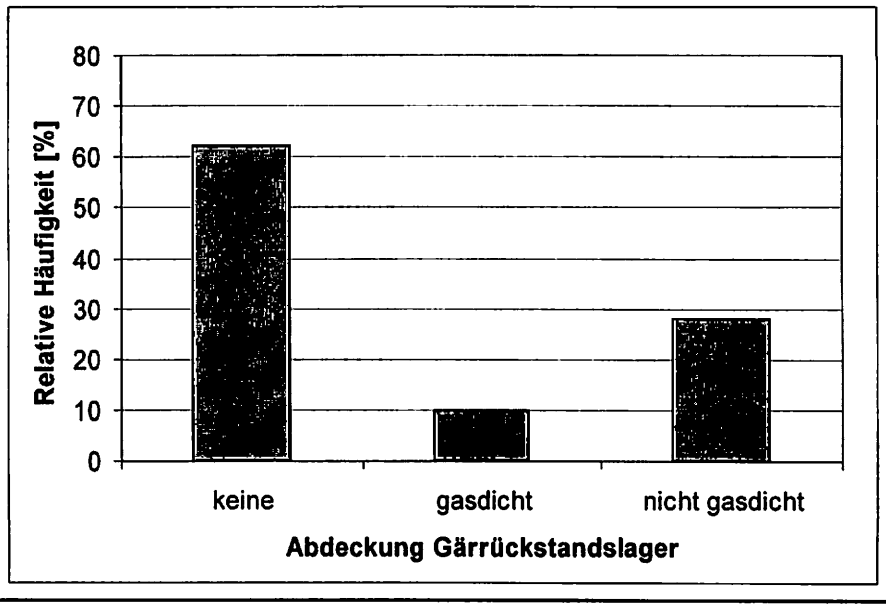
Restgasbildung im Gärrückstandslager



Methanproduktion von Rindergülle bei unterschiedlichen Lagertemperaturen



Abdeckung von Gärrückstandslagern

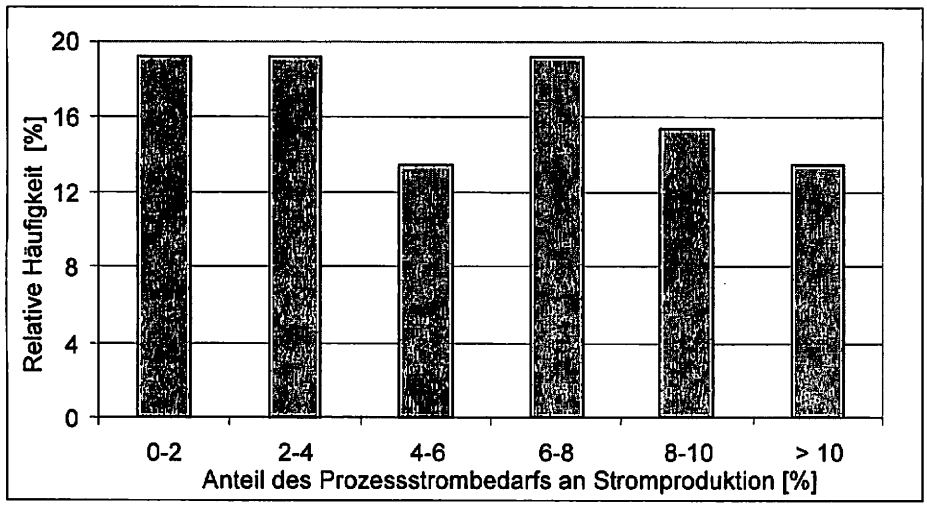


Klimaeffekt verschiedener Treibhausgase

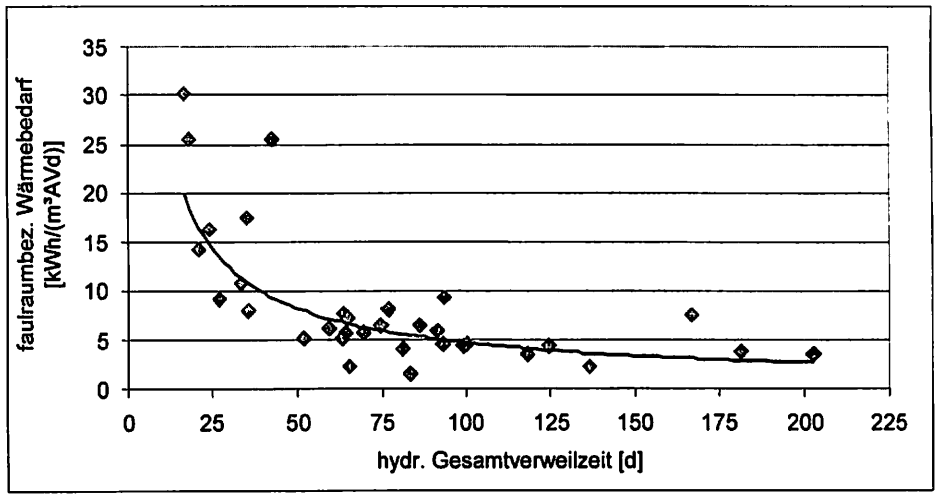
GWP bezogen auf 100 Jahre	
Kohlendioxid (CO_2)	1
Methan (CH_4)	21
Lachgas (N_2O)	296
Schwefelhexafluorid (SF_6)	22.200
Teilhalogenierte KW (HFKWs)	< 14.000
Vollhalogenierte KW (FKWs)	< 11.900

GWP – Global Warming Potential

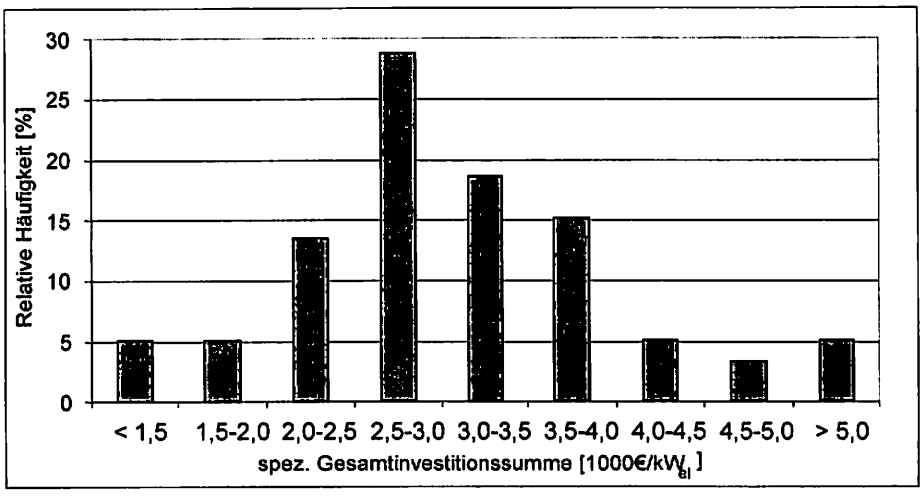
Eigenstrombedarf an Produktion



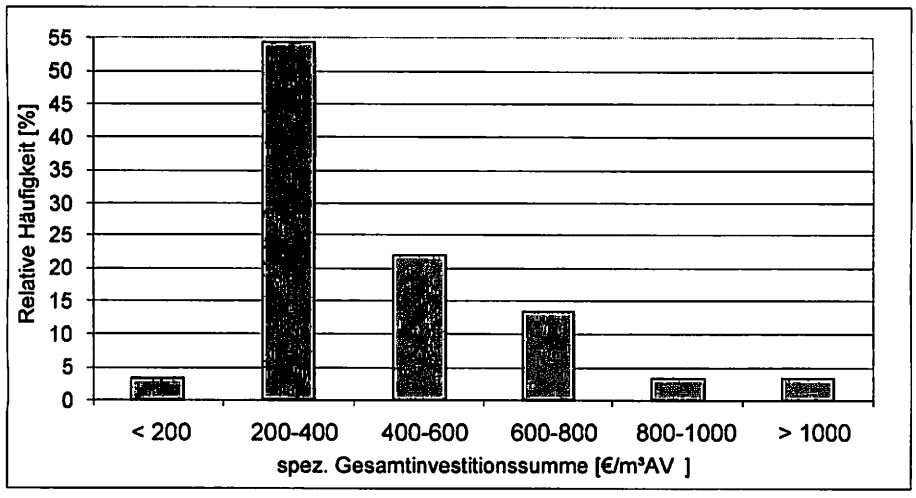
Spez. Wärmebedarf



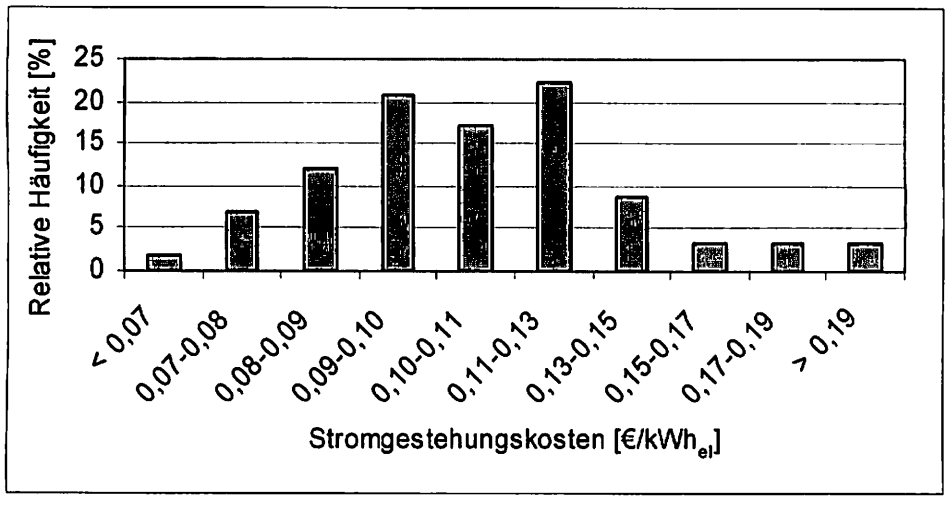
Gesamtinvestitionskosten pro kW_{el}



Gesamtinvestitionskosten pro m^3_{AV}



Stromgestehungskosten



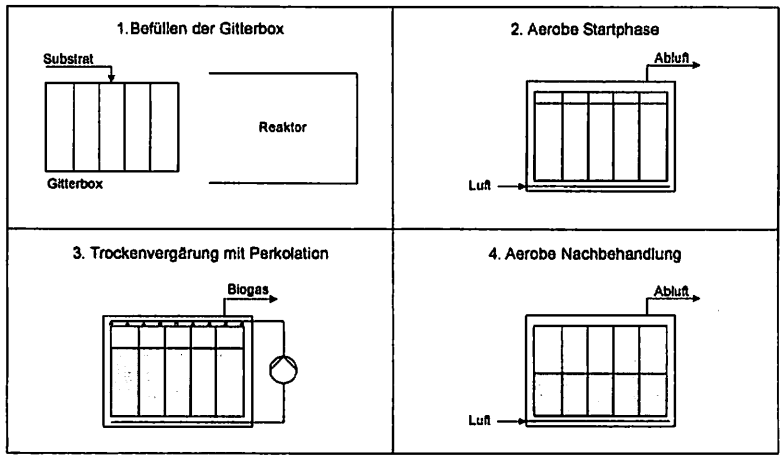
Technische Schwachstellen

- **Anlagendimensionierung**
  - Mangelnde Anpassung der Kapazitäten
- **Festoffeintrag**
  - Verstopfung von Schnecken und Pumpen
- **Durchmischung**
  - Bildung von Schwimm- und Sinkschichten
  - Versagen von Rühraggregaten
- **Mikrobielle Entschwefelung**
  - Dauerhaft/temporär zu hohe H_2S-Gehalte im Biogas
- **Gastrocknung**
  - Kondensat in Rohrleitungen
- **Motorische Gasverwertung**
  - Schäden an Zündstrahlmotoren

Kennzeichen von Trockenfermentations-verfahren

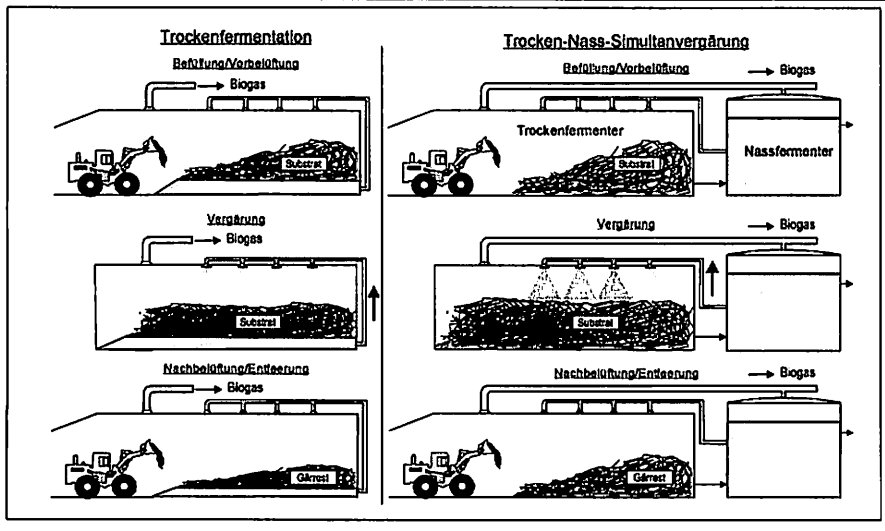
- **Nur anwendbar für stapelfähige Biomassen mit hohem Feststoffgehalt (>25 % TS) und ausreichender Struktur.**
- **Vergärung erfolgt aus Kostengründen vorzugsweise diskontinuierlich.**
- **Die Animpfung des Substrats erfolgt je nach Verfahren durch a) Berieselung mit Perkolat, b) Vermischung/Rückführung von ausgefaultem Substrat.**
- **Zur Vergärung sind bei diskontinuierlichen Verfahren Einlagerungszeiten von 30-80 Tagen erforderlich.**
- **Für eine gleichmäßige Gasproduktion müssen 3-4 Fermenter zeitversetzt betrieben werden.**

Trockenfermentation



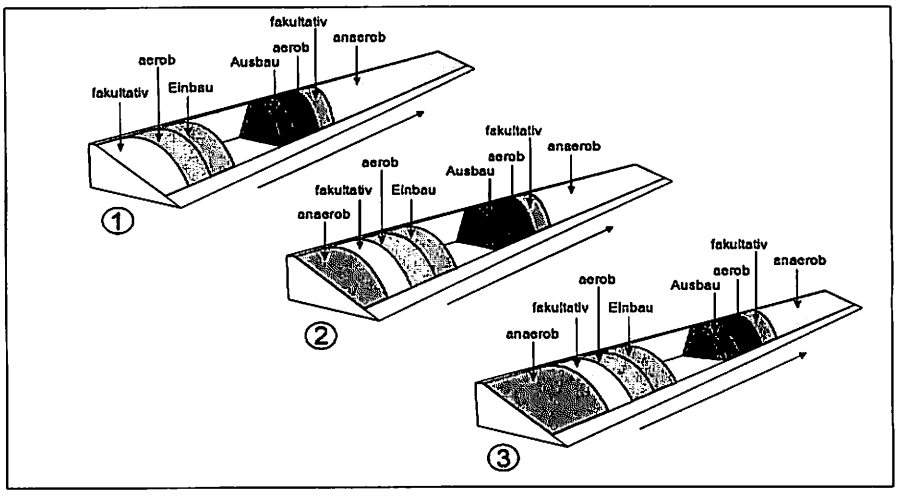
Trockenfermentation mit Einschubfermenter

Trockenfermentation



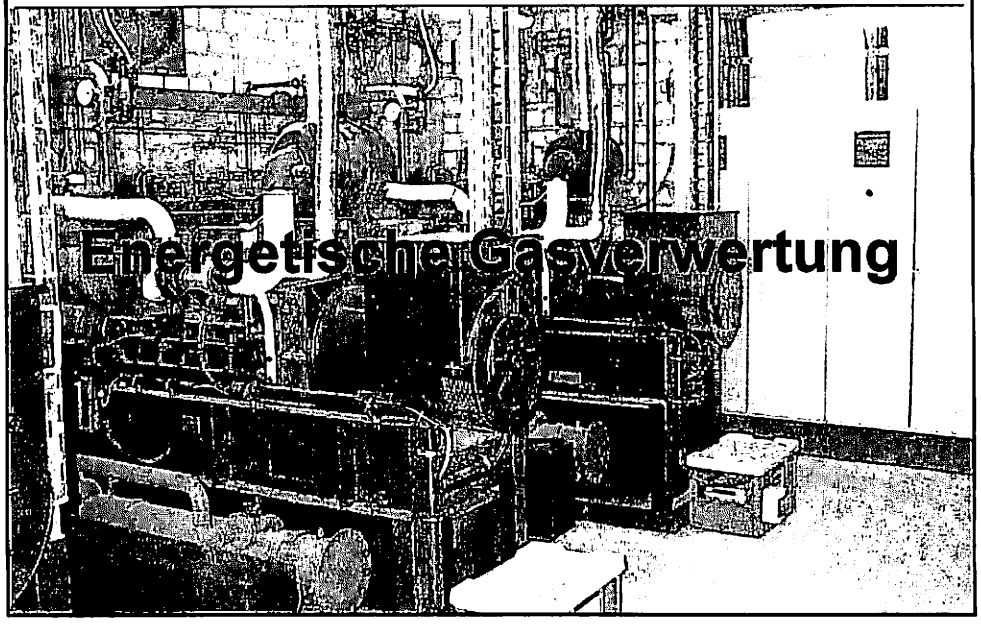
Boxenfermenter ohne und mit Nass-Simultanvergärung

Trockenfermentation

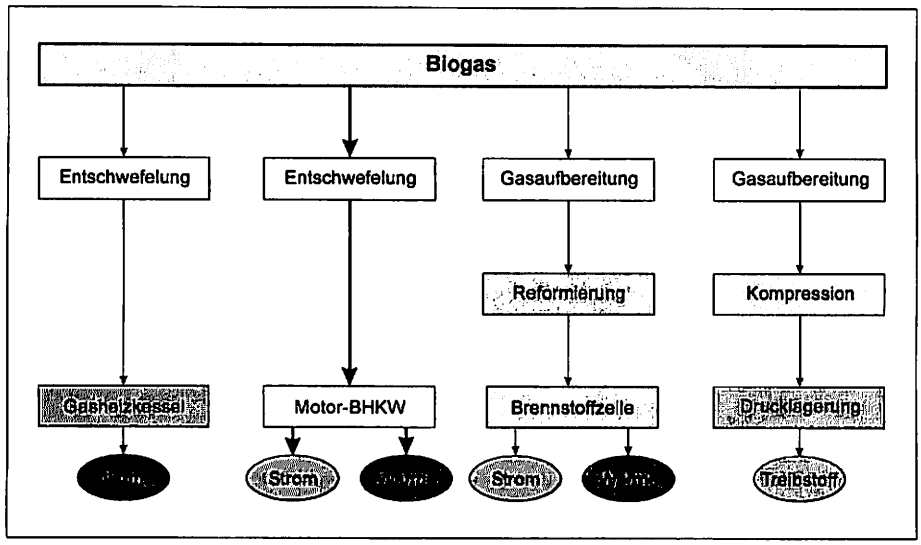


Segmentierter Wannen-Fermenter (3A-Verfahren)

DLG-Unternehmerseminar 2006
Würzburg, 25.01.2006



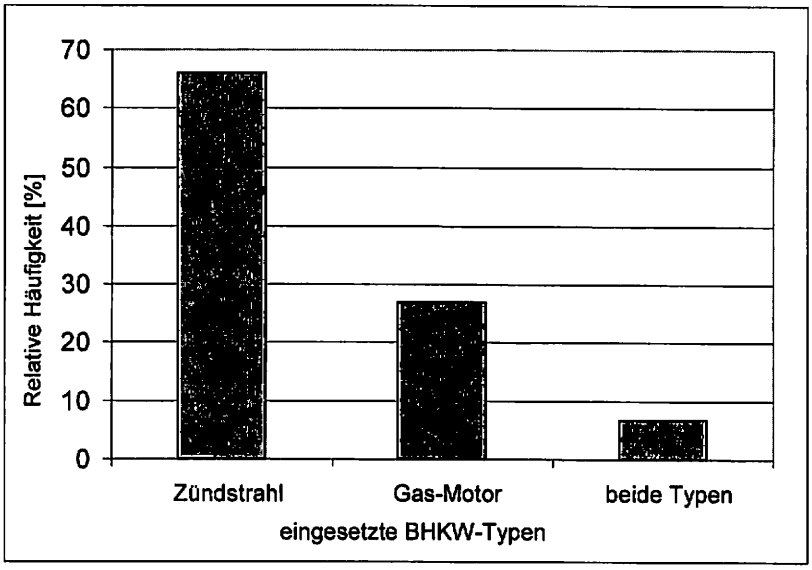
Verwendungsalternativen für Biogas



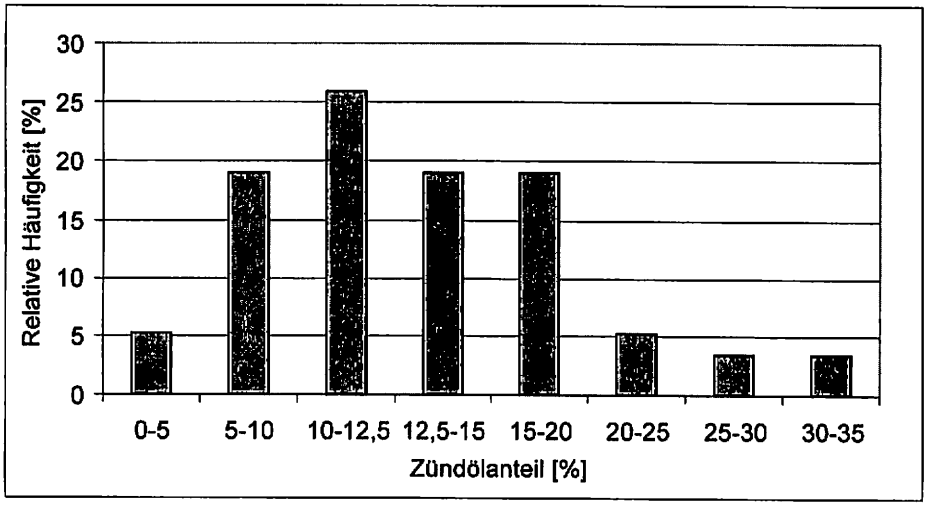
Biogasmotoren und deren Merkmale

Merkmal	Benzinmotor Gas-Otto	Dieselmotor Zündstrahl	Dieselmotor Gas-Otto
Wirkungsgrad [%]	22 - 27	30 - 37	28 - 35
Lebensdauer	niedrig	mittel	hoch
Wartungsbedarf	hoch	hoch	niedrig
Invest.-Kosten	niedrig	mittel	hoch
Leistungsklasse [kW]	5 - 30	30 - 200	> 200

Motorentypen der eingesetzten BHKW



Zündölanteile bei Zündstrahlmotoren



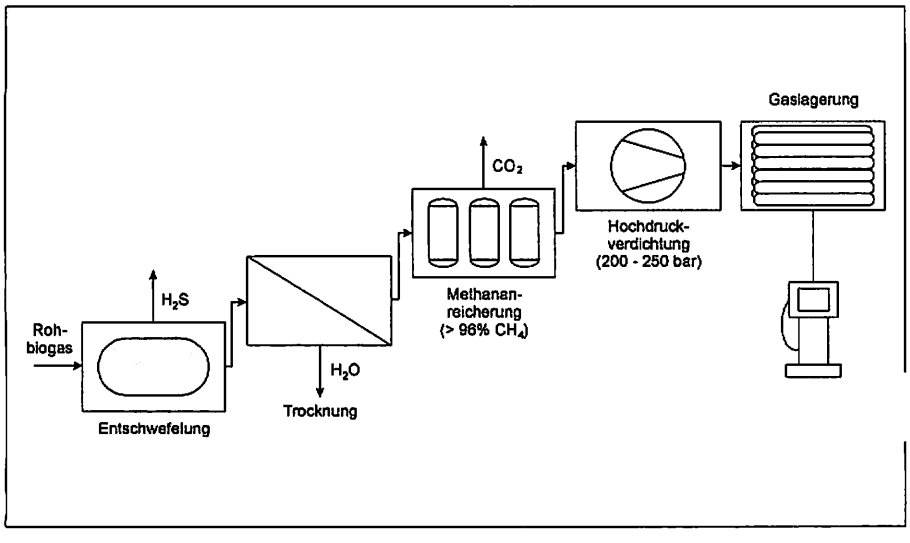
Biokraftstoffrichtlinie 2003/30/EG

Stichtag	Anteil Biokraftstoff im Verkehrssektor	Substitutionspotenzial Mio. t Kraftstoff
31.12.2005	2 % des gesamten Benzin- und Dieselverbrauchs	**1,17**
31.12.2010	5,75 % des gesamten Benzin- und Dieselverbrauchs	**3,17**

Biokraftstoffe gemäß RL:

Biodiesel	***Biogas***	Biomethanol	BTL
Pflanzenöl	***Biowasserstoff***	Bio-MTBE	
Bioethanol		Biodimetylether	
Bio-ETBE			

Biogas als Kraftstoff



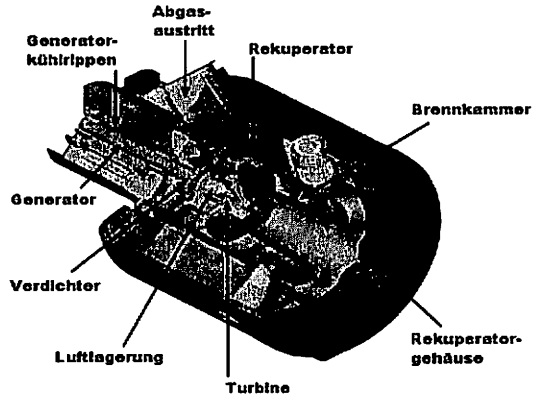
Qualitätsanforderungen an Biogas als Kraftstoff

Methan [Vol.-%]	> 96
Kohlendioxid [Vol.-%]	< 3
Sauerstoff [Vol.-%]	> 0,5
Schwefelwasserstoff [mg/Nm^3]	< 5
Staubpartikel [µm]	< 1
Feuchte	Taupunkt: - 30 ^{o}C

Vergleich verschiedener Biotreibstoffe

Treib-stoff	Brutto-Ertrag/ha [l Dieseläquiv.]	Input/Output	Netto-Ertrag/ha [l Dieseläquiv.]
Biogas	5.000	1:5	4.000
Ethanol	4.000	1:2	2.000
RME	1.500	1:3	1.000

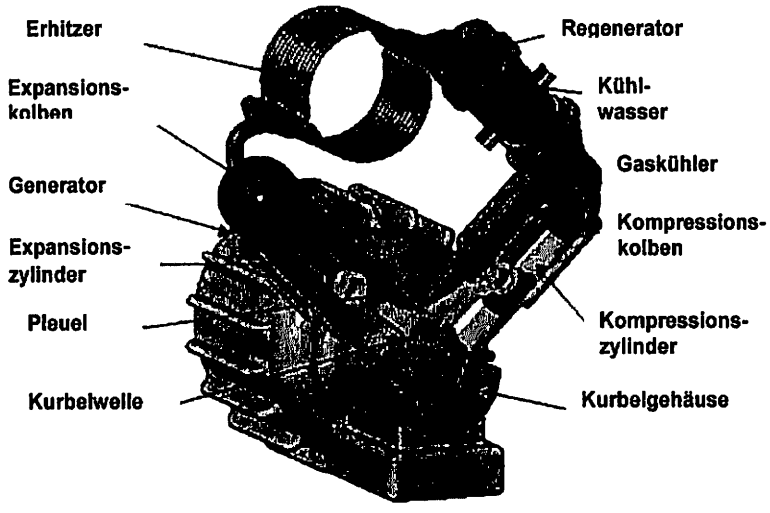
Mikrogasturbine (Typ: Capstone)



Charakteristika von Mikrogasturbinen

- Niedrige Abgasemissionen bei Volllast (NO_x<20 mg/Nm^3)
- Geringe Schallemissionen
- Keine Schmierstoffe bei luftgelagerter Turbine erforderlich (wartungsarm)
- Flüssigkeitskühlung entfällt
- Hohe Lebensdauer
- Abwärme auf hohem Temperaturniveau (> 250 °C)
- Kompakte Bauweise mit geringen Abmessungen
- Elektr. Wirkungsgrad (28-30 %) geringer als bei Motor-BHKW's
- Doppelt so teuer wie Motor-BHKW's

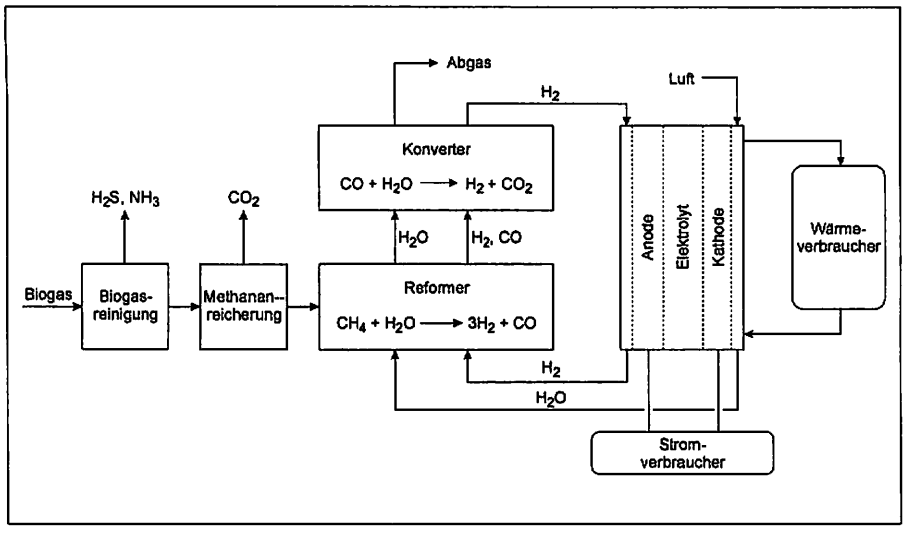
Stirling-Motor (Typ: Solo)



Charakteristika von Stirling-Motoren

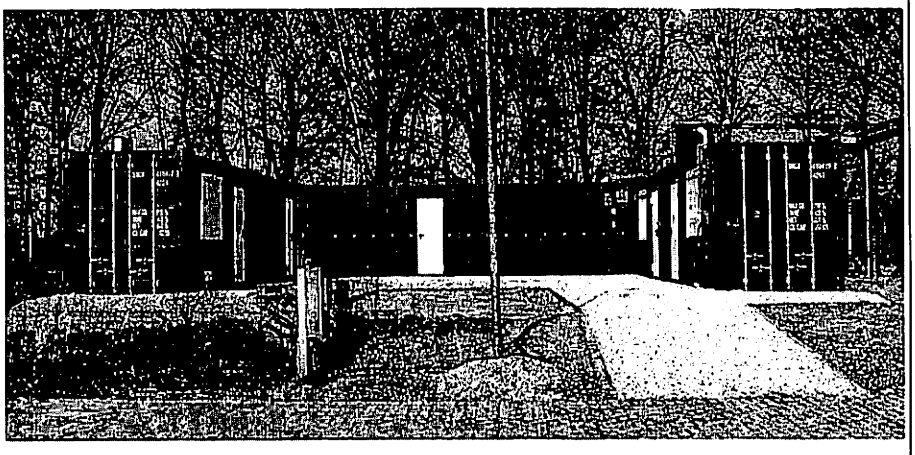
- Geschlossener Kreislauf mit externer Wärmequelle
- Niedrige Schadgasemissionen durch kontinuierliche Verbrennung
- Hohe Laufruhe mit geringen Schallemissionen
- Hohe Lebensdauer durch Trennung von Arbeits- und Brennraum
- Abwärmepotential auf hohem Niveau (250-300 °C)
- Elektrischer Wirkungsgrad (24-28 %) geringer alös bei motorischen BHKW's
- Lange Wartungsintervalle von 5.000-10.000 h möglich
- Hohe Fertigungskosten durch aufwendige Bauweise

Gasaufbereitung und Brennstoffzelle



	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temp. °C	60-120	190-210	600-700	750-1.000
Elektrolyt	Polymer-membran	H_3PO_4	Karbonat-schmelze	Zirkonoxid
Toler. Gase	N_2, CO_2, CH_4	N_2, CO_2	N_2, CO_2	N_2, CO_2
Schadgase	CO>10 ppm H_2S>1 ppm	CO>2 % H_2S>50 ppm	HCl>1 ppm H_2S>10 ppm	HCl> 1ppm H2S>10 ppm
Lebensdauer	sehr hoch	hoch	mittel	hoch
Vorteile	einfacher Aufbau	hoher Ent-wicklungsst.	interne Re-formierung	Interne Re-formierung
Nachteile	externe Re-formierung	niedriger Wirkungsgrd	hohe Materi-alanforder.	hohe Materi-alanforder.

PEMFC-Pilotanlage der FAL



Vor- und Nachteile von Brennstoffzellen

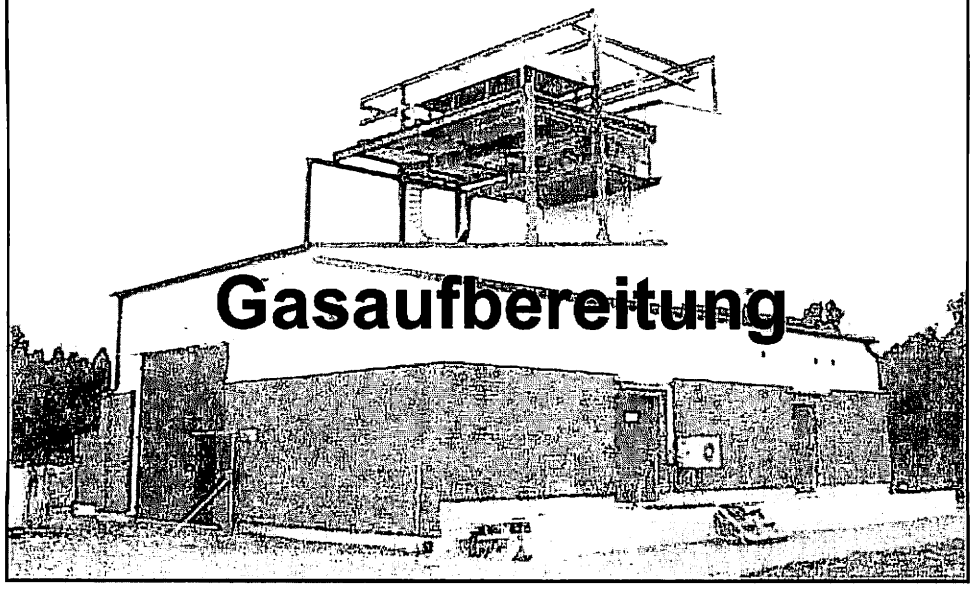
Vorteile:

- **Hoher elektrischer Wirkungsgrad (40-60 %)**
- **Wirkungsgrad über großen Lastbereich konstant**
- **Niedrige Schadgasemissionen**
- **Keine Lärmemissionen**
- **Technik in unterschiedlichen Leistungsklassen anwendbar (Modular-Technik)**

Nachteile:

- **Hohe Investitionskosten**
- **Geringe Erfahrungen im Praxiseinsatz**
- **Technische Probleme nicht vollständig gelöst**

DLG-Unternehmerseminar 2006
Würzburg, 25.01.2006



Aspekte für eine Biogasaufbereitung

- **Bei der dezentralen Verstromung kann die Abwärme in der Regel nur teilweise genutzt werden, wodurch ein hoher Anteil Nutzenergie verloren geht.**
- **Durch Aufbereitung und Netzeinspeisung kann das Gas am Ort der bestmöglichen Nutzung verwertet werden.**
- **Durch Aufbereitung lassen sich völlig neue Nutzungsrouten erschließen:**
  - Einsatz als Biokraftstoff
  - Einsatz als regenerative Wasserstoffquelle
  - Einsatz in Brennstoffzellen

Chancen für Biomethan

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

***Rechtliche/Staatliche Anreize*:**

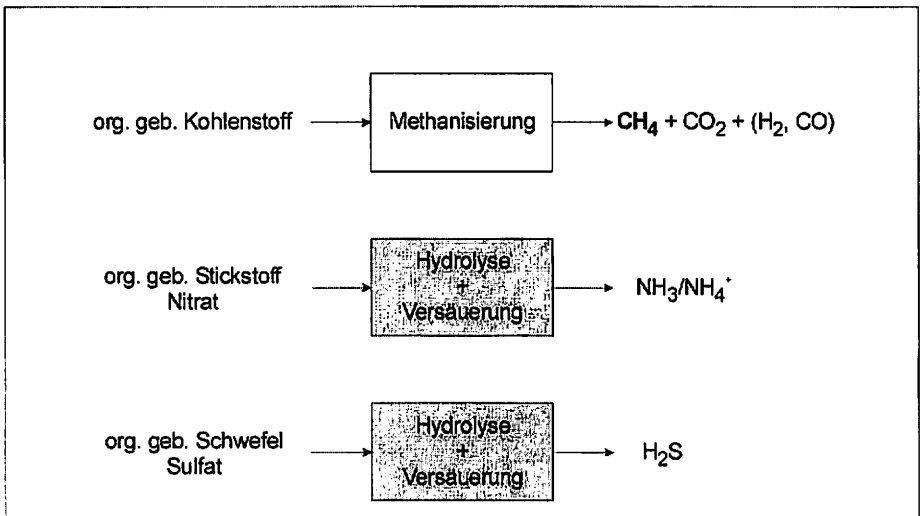
- **Innovationsbonus des EEG für die Gasaufbereitung**
- **Biokraftstoffverordnung der EU**
- **Steuerbefreiung von Biokraftstoffen bis 2020**
- **Diskriminierungsfreie Netzeinspeisung von Biogas gemäß EnWG (1.7.2005)**

***Technische Anreize*:**

- **Höchste Flächenproduktivität**
- **Höchste CO_2-Minderung**
- **Sehr gute Ökobilanz**

Stoffwechselprodukte des anaeroben Abbaus

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

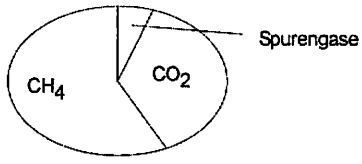


Komponenten von Biogas

Komponenete	Gehalt	Wirkung
CH_4	50 - 75 Vol.-%	- brennbare Biogaskomponente
CO_2	25 - 50 Vol.-%	- vermindert Brennwert und Zündverhalten - fördert Korrosion - schädlich für alkalische Brennstoffzelle (AFC)
H_2S	0 - 5.000 ppmV	- Korrosion in Aggregaten und Rohrleitungen - SO_2-Emissionen nach Verbrennung - Katalysatorgift (Reformer, Brennstoffzelle)
NH_3	0 - 500 ppmV	- vermindert Zündverhalten - schädlich für Brennstoffzellen - NO_X-Emissionen nach Verbrennung
Wasserdampf	1 - 5 Vol.-%	- Korrosion in Aggregaten und Rohrleitungen - Kondensat beschädigt Instrumente und Aggregate - bei Frost Gefahr der Vereisung von Rohrleitungen und Düsen
Staubpartikel	> 5 µm	- verstopft Düsen und schädigt Brennstoffzellen
N_2	0 - 5 Vol.-%	- vermindert Brennwert und Zündverhalten

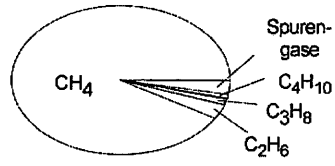
Eigenschaften von Biogas und Erdgas

Biogas



CH_4 Vol.-%	CO_2 Vol.-%	Spurengase, H_2S, H_2, NH_3, O_2, N_2 Vol.-%
60	35	5

Erdgas H



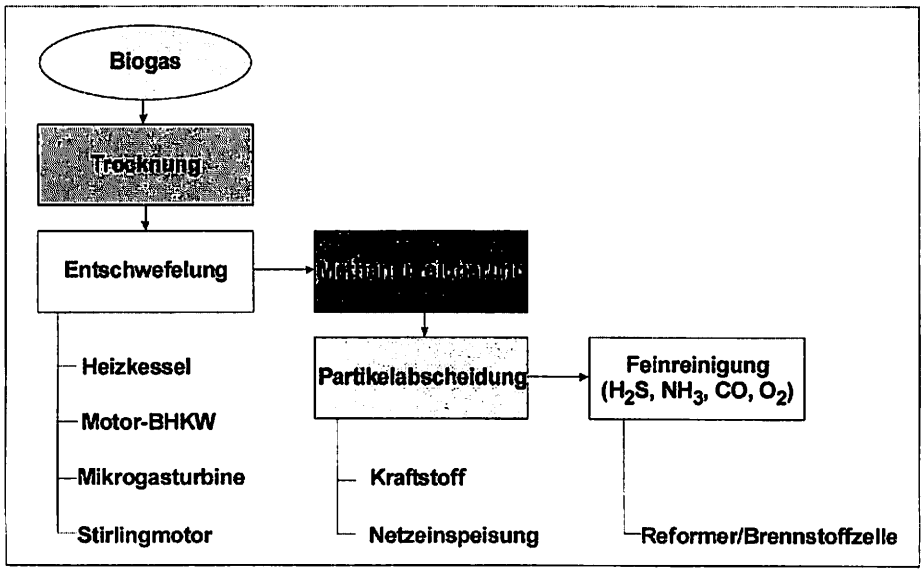
CH_4 Vol.-%	C_2H_6 Vol.-%	C_3H_8 Vol.-%	C_4H_{10} Vol.-%	O_2 + N_2 Vol.-%
93,0	3,0	1,3	0,6	2,1

		Biogas	Erdgas H
Heizwert	kWh/m³	6	11
Normdichte	kg/m³	1,21	0,79
Zündtemp.	°C	700	650
Zündgeschw.	m/s	0,25	0,39
Wobbe-Index	kWh/m³	8,0	15,0

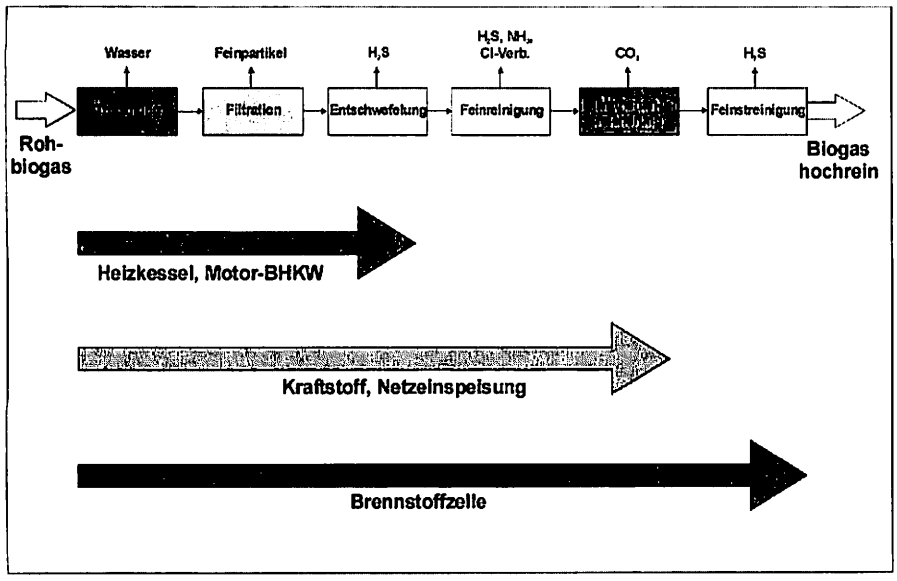
Brenntechnische Kenngrößen gasförmiger Brennstoffe

Gasart	CH_4-Gehalt	Heizwert H_u kWh/m³	Wobbe-Index W_s kWh/m³
Biogas	60	6,0	8,1
Erdgas L	82	9,0	12,4
Erdgas H	93	11,0	15,0
Methan	100	10,0	14,8

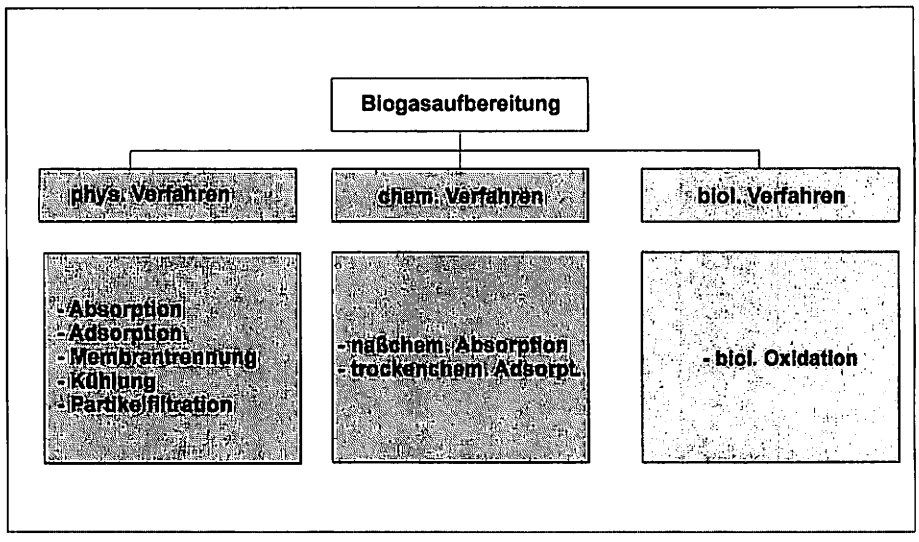
Gasaufbereitung für unterschiedliche Nutzungsrouten



Notwendige Prozessstufen für die Aufbereitung von Biogas



Grundoperationen zur Aufbereitung von Biogas



Trocknung von Biogas

Grundoperation	Verfahren	Trenneffekt
Kühlung	Kondensation	Unterschreitung desTaupunktes von Wasser
Adsorption	Silica-Gel-Verfahren Aktivkohle-Verfahren Molekularsieb-Verfahren	Reversible Bindung von Wasser an feste Adsorbentien (Taupunkt: bis -20°C)
Absorption	Glykol-Verfahren	Lösung von Wasser in Triethylenglykol

Entschwefelung von Biogas

Grundoperation	Verfahren	Trenneffekt
Biol. Oxidation	Biofiltration im Rieselbett Eintrag von Luft in Reaktorkopf	Mikrobielle Oxidation von H_2S unter Bildung von S, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}
Adsorption	Molekularsieb/Aktivkohle-Adsorption	Adsorption von H_2S an Molekularsieb oder Aktivkohle
Chem. Adsorption	Raseneisenerz Jodierte Aktivkohle	Chem. Reaktion von H_2S mit Eisenoxid Katalytische Spaltung von H_2S mit S-Anlagerung
Chem. Fällung	Eisenchlorid-Methode	Ausfällung von H_2S als Fe_2S_3
Chem. Absorption	Alkalische Wäsche	Chem. Reaktion von H_2S mit Natronlauge
Membrantrennung	Semipermeable Membran	Membrandurchlässigkeit von H_2S höher als für CH_4 und CO_2

Biologische Entschwefelung

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Biologische Oxidation des in Wasser gelösten Schwefelwasserstoffs durch suspendierte und immobilisierte Bakterien der Gattung *Thiobacillus.*

$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ S + 2\ H_2O$$

$$2\ S + 2\ H_2O + 3\ O_2 \rightarrow 2\ H_2SO_4$$

sowie direkte Oxidation

$$H_2S + 2\ O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Chem. Adsorption an Raseneisenerz

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Im ersten Schritt reagiert H_2S mit Eisen(III)-hydroxid (Raseneisenerz bzw. Luxmasse) zu Eisen(III)-sulfid, Schwefel und Wasser:

$$2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2S \rightarrow 2\ FeS + S + 6\ H_2O$$

Parallel wird zur Teilregeneration Eisen(III)-sulfid mittels Sauerstoff und Wasser aufoxidiert:

$$2\ FeS + {}^3/_2\ O_2 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Fe(OH)_3 + 2\ S$$

Chemische Entschwefelung

Chemische Fällung mit Eisensalzen. Geeignet sind Eisen(II)-chlorid und Eisen(II)-sulfat:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$$

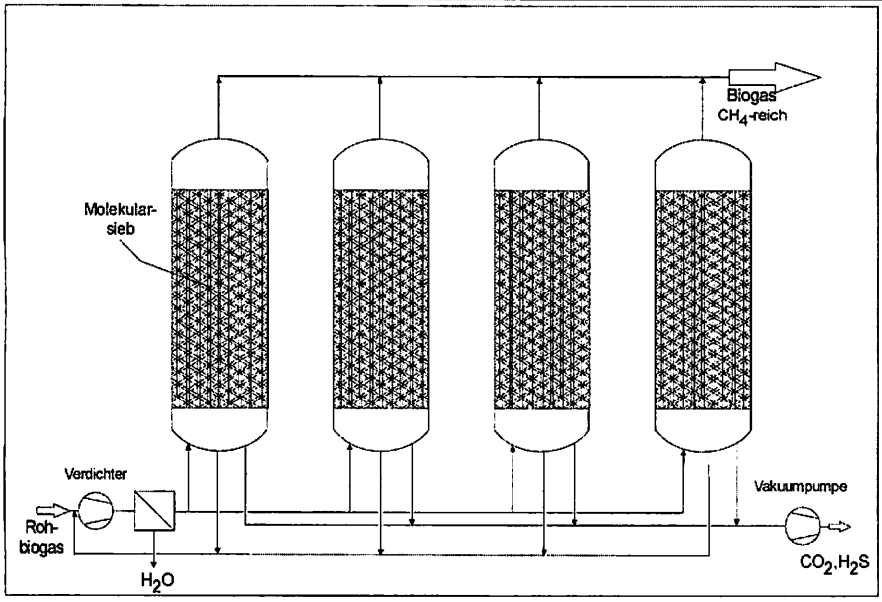
Chemische Wäsche mit Natronlauge:

$$H_2S + NaOH \rightarrow NaHS + H_2O$$

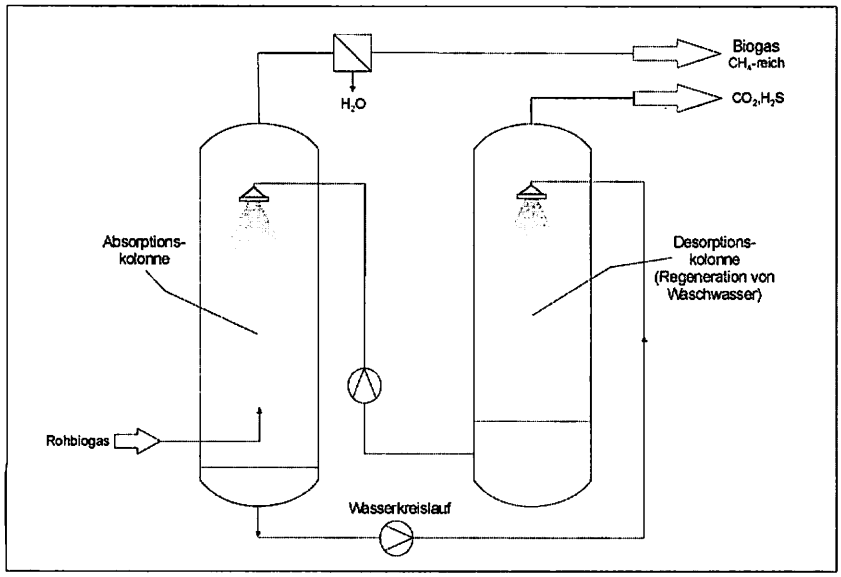
Methananreicherung von Biogas

Grundoperation	Verfahren	Trenneffekt
Adsorption	Druckwechseladsorption	Adsorpion von CO_2 an einem Kohlenstoffmolekularsieb
Absorption	Druckwasserwäsche	Lösung von CO_2 in Wasser
Chem. Absorption	Monoethanolamin (MEA)-wäsche Selexol-Wäsche	Chem. Reaktion von CO_2 mit MEA mit Polyethylenglykoldimethylether
Membrantrennung	Polymermembrangas-trennung	Membrandurchlässigkeit von CO_2 höher als für CH_4
Kühlung	Tieftemperaturtrennung (Kyrotrennung)	Phasentrennung von flüssigem CO_2 und gasförmigem CH_4

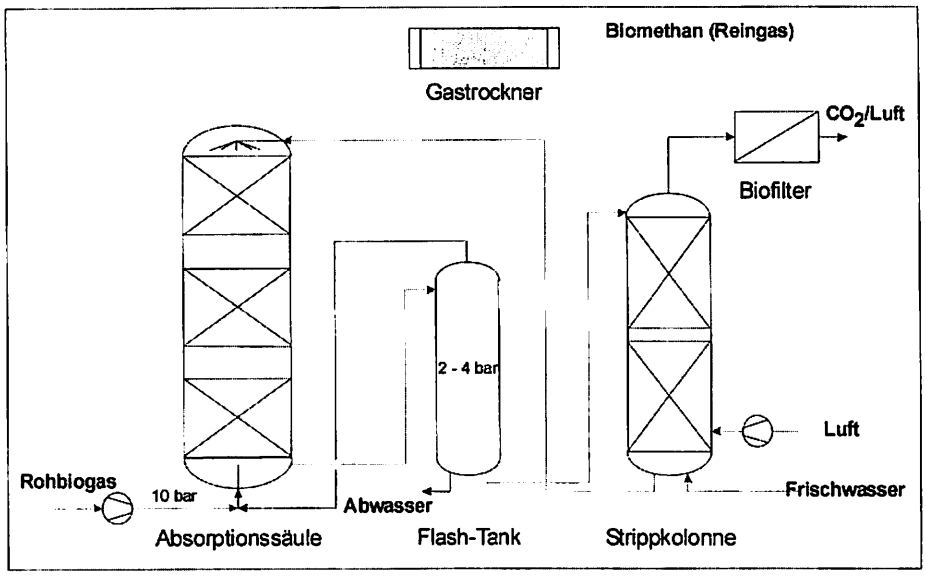
Methananreicherung mittels Druck-wechseladsorption



Methananreicherung mittels Druckwasserwäsche



Druckwasserwäsche (mehrstufig)



Vor- und Nachteile von Methan-anreicherungsverfahren

Druckwechseladsorption

Vorteile

- Hohe Gasqualität
- Kein Abwasser
- Keine Mikroorganismen im Produktgas

Nachteile

- Semikontinuierlich
- Gefahr der Vergiftung der Molekularsiebe
- Hohe Investitionskosten

Druckwasserwäsche

Vorteile

- Kontinuierlich
- Hohe Gasqualität
- Breites Absorptions-spektrum

Nachteile

- Hoher Fischwasserbedarf
- Belastetes Abwasser
- Gefahr von Mikroorganis-men im Produktgas

Qualitätsanforderungen an Biogas als Kraftstoff

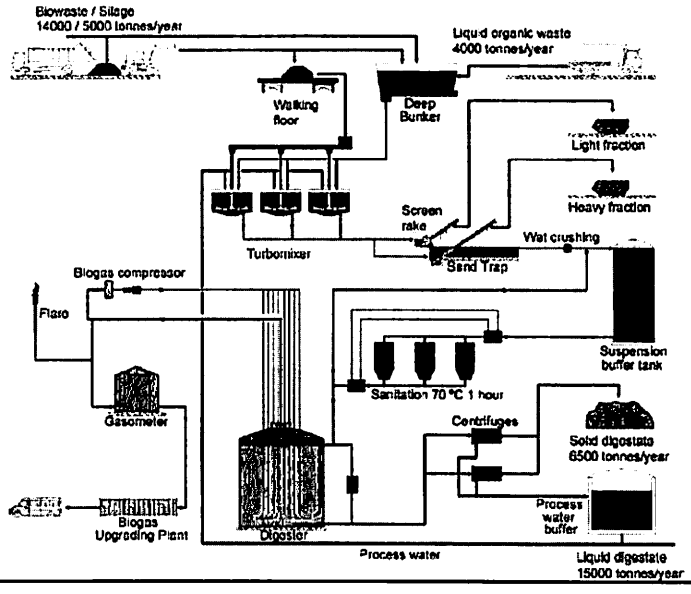
Methan [Vol.-%]	> 96
Kohlendioxid [Vol.-%]	< 3
Sauerstoff [Vol.-%]	> 0,5
Schwefelwasserstoff [mg/Nm^3]	< 5
Staubpartikel [µm]	< 1
Feuchte	Taupunkt: - 30 ^{o}C

Biogas als Kraftstoff (2004)

Praxisbeispiele für die Erzeugung von Biomethan als Kraftstoff

Anlagenstandort	Substrat	Rohgasmenge [Nm³/h]	Inbetriebnahme
Linköping/S	Gülle/Bioabfall	170	1991
Rümlang/CH	Bioabfall	20	1992
Bachenbülach/CH	Bioabfall	45	1992
Stockholm/S	Klärschlamm	2x350	1994
Helsingborg/S	Klärschlamm	350	2001
Frederikstad/S	Klärschlamm	150	2001
Skövde/S	Klärschlamm	100	2003
Luzern/CH	Klärschlamm	140	2004
Västeras/S	NaWaRo, Bioabfall	550	2005

Biogasanlage Västeras



Biogastankstelle Västeras

EU-Kommissarin
Margot Wallstrom

Bustankstelle Västeras

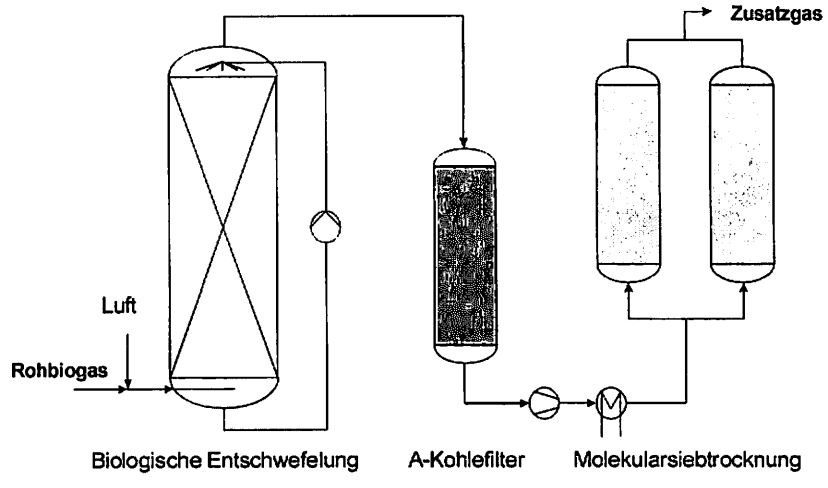
Allgemeine Anforderungen an die Gaseinspeisung

- Das Gas muss gereinigt, entsprechend DVGW-Spezifikation G280 aufbereitet und auf Netzdruck verdichtet sein.
- Die Gaszusammensetzung muss regelmäßig mittels Gaschromatograph kontrolliert werden.
- Der Energiegehalt des Gases nach dem Einspeisepunkt muss die Abrechnungs-kriterien erfüllen.
- Die eingespeiste Gasmenge und dessen Brennwert muss kontrolliert werden.
- Die Aufnahmekapazität des Gasnetzes darf nicht überschritten werden.

Gasbeschaffenheit zur Einspeisung

Austauschgas	**Gleichartiges Brennverhalten wie Grundgas, jedoch können Zusammensetzung und brenntechnische Grunddaten abweichend sein. Keine Probleme bei Einspeisung.**
Zusatzgas	**Zusammensetzung und brenntechnische Grunddaten wesentlich abweichend vom Grundgas. Zumischung nur begrenzt möglich.**

Biogasaufbereitung als Zusatzgas



Einspeisung bei unterschiedlichen Grundgasqualitäten

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

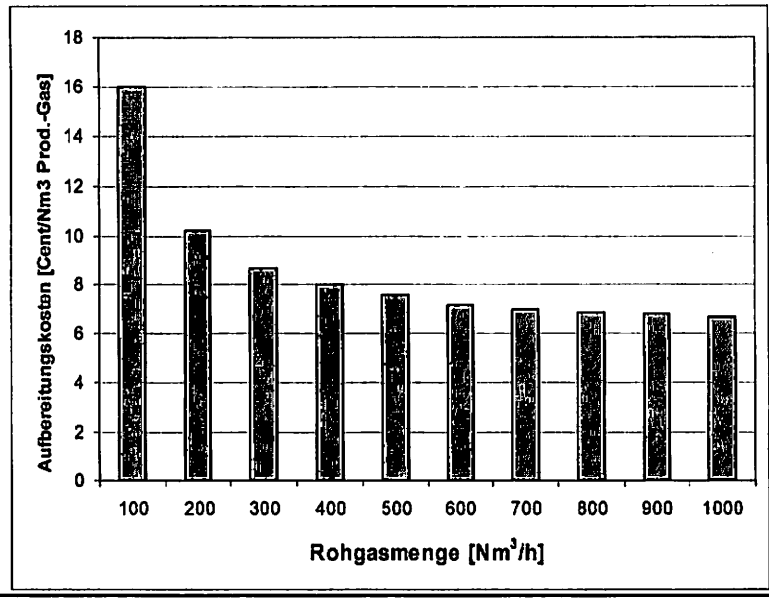
Einspeisung in L-Gasnetz

- Bei fast vollständiger Abtrennung von CO_2 ist Einsatz als Austauschgas möglich.
- Einsatz als Zusatzgas beschränkt möglich.

Einspeisung in H-Gasnetz

- Bei fast vollständiger Abtrennung von CO_2 als Austauschgas bei "Russengas" möglich, bei "Nordseegas" nur nach Zumischung von LPG.
- Einsatz als Zusatzgas nur sehr beschränkt möglich.

Spez. Kosten für die Gasaufbereitung

(nach Angaben von Rüttgers CarboTech)

FAL Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft