

Abschlussbericht

Monitoring Biogas II

Februar 2014

Dipl.-Ing. Wolfgang Köppel

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe

Dr. Holger Schreck, Dipl.-Chem. Udo Lubenau, Dipl.-Ing. Ronny Erler

DBI-Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg, Freiberg

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.
Technisch-wissenschaftlicher Verein
Josef-Wirmer-Straße 1–3
53123 Bonn

T +49 228 91885
F +49 228 9188990
info@dvwg.de
www.dvgw.de



Die DVGW-Innovationsoffensive.
www.dvgw-innovation.de

Monitoring Biogas II

Abschlussbericht

DVGW-Förderkennzeichen G 1/03/10

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Stand der Biogaseinspeisung in Deutschland.....	5
3	Überblick Gasaufbereitungsverfahren.....	8
3.1	Druckwechseladsorption	9
3.2	Druckwasserwäsche	11
3.3	Genosorb-Wäsche	12
3.4	Aminwäsche	14
3.5	Wäsche mit Aminosäuresalzen (Chemische Wäsche)	15
3.6	Membranverfahren	16
4	Organische Siliziumverbindungen.....	19
4.1	Einleitung.....	19
4.2	Probenahme und Analyse von organischen Silizium-verbindungen.....	21
4.3	Messmethoden für organische Siliziumkomponenten	23
4.3.1	Messmethode Fraunhofer Umsicht	23
4.3.2	Messmethode Open Grid Europe GmbH	24
4.3.3	Messmethode DVGW-Forschungsstelle	26
4.4	Ergebnisse	28
4.4.1	Laborergebnisse	28
4.4.2	Einflussfaktoren auf die Messung	32
4.4.3	Vergleich der Verfahren bei Realgasmessungen	35
4.4.4	Fazit Probenahme und Analyse von organischen Siliziumverbindungen	36
5	Monitoring Aufbereitungsverfahren.....	38
5.1	Messaufbau und Messprogramm	38
5.1.1	Messstellen	38
5.1.2	Messaufbau und Messprogramm	38
5.1.3	Kontinuierliche Messungen	39
5.1.4	Stichprobenmessungen.....	40
5.1.5	Beprobte Anlagen	42

5.1.6	Grundlagen zur Auswertung.....	43
5.2	Stichprobenanalysen Rohbiogas.....	47
5.2.1	Methan	47
5.2.2	Kohlenstoffdioxid	49
5.2.3	Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelkomponenten	51
5.2.4	Ammoniak	57
5.2.5	Wasserstoff	59
5.2.6	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol	60
5.2.7	Kohlenwasserstoffe.....	64
5.2.8	Gesamt-Silizium	67
5.2.9	Gesamt-Chlor und -Fluor.....	69
5.2.10	Alkohole und Carbonsäuren.....	70
5.3	Langzeitmessungen Rohbiogas	71
5.4	Zusammenfassung der Rohbiogas-Messergebnisse	73
5.5	Stichprobenanalysen aufbereitetes Biogas	76
5.5.1	Methan und Kohlenstoffdioxid	76
5.5.2	Sauerstoff und Stickstoff	77
5.5.3	Gesamtschwefel, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und COS.....	79
5.5.4	Ammoniak	81
5.5.5	Wasserstoff	82
5.5.6	BTEX und Kohlenwasserstoffe (> C4 ohne BTEX)	83
5.5.7	Gesamt-Silizium	84
5.5.8	Gesamt-Chlor und -Fluor.....	86
5.5.9	Alkohole und Carbonsäuren.....	86
5.5.10	Taupunkt	87
5.6	Langzeitmessungen aufbereitetes Biogas.....	87
5.7	Zusammenfassung Monitoring Biogasanlagen.....	89
6	Monitoring Schwachgasnachbehandlung.....	90
6.1	Einleitung.....	90
6.2	Gesetzliche Regelungen	90

6.3	Nachbehandlungsverfahren	92
6.4	Messaufbau und Messprogramm	94
6.5	Ergebnisse	97
6.5.1	Messergebnisse Biogasanlage 1	97
6.5.2	Messergebnisse Biogasanlage 2	97
6.5.3	Messergebnisse Biogasanlage 3	99
6.5.4	Messergebnisse Biogasanlage 4	101
6.5.5	Bewertung der Abgasmessungen	103
6.6	Zusammenfassung und Empfehlungen	105
7	Quantitative Erfassung von Methanemission an Biogasanlagen mit dem Hubschrauberdetektionssystem CHARM®	107
7.1	Einleitung.....	107
7.2	Messtechnik und Vorgehensweise	108
7.2.1	Grundlagen CHARM®	108
7.2.2	Fenceline Monitoring	109
7.2.3	Durchführung der CHARM®-Flüge	110
7.2.4	Zusätzliche Gasfreisetzung	112
7.2.5	Windmessung	113
7.2.6	Witterungsbedingungen	114
7.3	Messergebnisse	114
7.4	Zusammenfassung	123
8	Zusammenfassung und Bewertung des Gesamtvorhabens.....	124
9	Literatur	127

Danksagung

Die Projektpartner bedanken sich insbesondere beim DVGW für die finanzielle Förderung, beim DVGW-Fachgremium GTK „Biogas“ für die wertvollen Anregungen sowie bei allen weiteren Personen, Firmen und Institutionen, die zur Erstellung dieser Studie beigetragen haben.

1 Einleitung

Im Vergleich zur vor-Ort-Verstromung muss bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz auf Gasinhaltsstoffe wie Feuchte, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak sowie weitere Spurenkomponenten geachtet werden, da das eingespeiste Biogas Richtlinien des DVGW-Regelwerks unterliegt. In Tab. 1.1 sind die aus der Literatur und dem DVGW-Messprogramm G1 07 07 bekannten typische Bereiche von Rohbiogaskomponenten im Vergleich zu den in den DVGW-Arbeitsblättern G 260 [1] und G 262 [2] geforderten Grenzwerten zur Einspeisung und Weiterleitung von Biogas im Erdgasverteilnetz aufgezeigt. Prinzipiell kann Biogas als Zusatz- oder Austauschgas eingespeist werden. Aufgrund netzseitiger Restriktionen ist oft nur eine Einspeisung als Austauschgas möglich. Für diese Einspeisung als Austauschgas müssen im Wesentlichen der Brennwert, die relative Dichte und der Wobbe-Index angepasst sowie Wasser, Schwefelwasserstoff und weitere Gasbegleitstoffe größtenteils entfernt werden. Abweichend von den Restriktionen des DVGW-Arbeitsblattes G 260 gilt für Erdgasspeicher und grenzüberschreitender Gastransport ein Grenzwert für den Sauerstoffgehalt von 10 ppm [3]. Der in dem DVGW-Arbeitsblatt G 262 festgelegte maximale Wasserstoffgehalt von < 10 Vol.-% (unter Beachtung der Netzrestriktionen) wird bei der Biogaserzeugung im Normalfall nicht annähernd erreicht. Der Schwefelwasserstoffgehalt im Rohbiogas überschreitet hingegen die Maximalwerte der G 260 um ein Vielfaches und muss daher vor der Einspeisung deutlich verringert werden. Carbonsäuren, Alkohole, Restkohlenwasserstoffe und Siloxane wurden in den bisherigen Studien für Rohbiogasen aus NaWaRo als unproblematisch betrachtet, da sie nur in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen wurden. Bei Rohbiogasen aus Anlagen, die Reststoffe verarbeiten, können insbesondere bei Ammoniak, bei höheren Kohlenwasserstoffen sowie bei Schwefelkomponenten ohne H₂S deutlich höhere Konzentrationen auftreten.

Der DVGW führte, um ein erstes Verständnis für das Biogas und einen Eindruck für die Anpassung des Regelwerks zu bekommen nach der Inbetriebnahme der ersten Biogaseinspeiseanlagen im Zeitraum von 2008 bis 2010 das DVGW-Vorhaben G1 07 07 „Messprogramm Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“ durch. In diesem Vorhaben wurden die Rohbio-, Produkt- und Schwachgaszusammensetzungen um die Aufbereitungsanlagen Druckwechseladsorption, Druckwasserwäsche, Genosorb- und Aminwäsche gemessen und beschrieben. Hierbei konnten für die eingesetzten Technologien wesentliche Fragestellungen bezüglich Haupt- und Spurenkomponenten, Schwankungsbreiten und Qualität der Messtechnik in Abhängigkeit der Substrate geklärt werden.

Tab. 1.1: Vergleich Literaturwerte für Rohbiogases aus NaWaRo und Reststoffen im Vergleich mit den zugehörigen Anforderungen der G 260 und G 262 [1 - 10, eigene Messungen]

Bezeichnung	Einheit	Typische Werte Rohbiogas (NawaRo)	Typische Werte Rohbiogas (Reststoffe)	Anforderungen G 260/ G 262
Brennwert	kWh/m ³	5,5 - 6,1	6,6 - 7,8	8,4 - 13,1
Relative Dichte	-	0,99 - 1,04	0,85 - 0,94	0,55 - 0,75
Wobbe-Index	kWh/m ³	5,4 - 6,1	6,8 - 8,4	H-Gas:13,6 - 15,7 L-Gas:11,0 - 13,0
Taupunkt Wasser	mg/m ³	gesättigt bei T _{Fermenter} , p _{Fermenter}	gesättigt bei T _{Fermenter} , p _{Fermenter}	200 (MOP ≤ 10 bar) 50 (MOP > 10 bar)
CH ₄	Vol.-%	50 - 55	60 - 70	
CO ₂	Vol.-%	45 - 50	30 - 40	
O ₂ / (Untertagespeicher, Grenzübergabe)	Vol.-%	0 - 1	0 - 1	3 / (0,001)
Carbonsäuren	mg/m ³	Spuren	Spuren	-
Alkohole	mg/m ³	Spuren	< 22	-
BTEX	mg/m ³	Spuren	< 10	-
C _x H _{y,Rest}	mg/m ³	Spuren	< 10.000	Kondensation bei T _{Boden}
H ₂ S	ppm	< 3000	< 30.000	3,3
Merkaptanschwefel	mg/m ³			6
S _{ges} inkl. Odorierung	mg/m ³	-	-	8
NH ₃	mg/m ³	< 1	< 10.000	-
H ₂	Vol.-%	< 1	< 1	5
Si _{Gesamt}	mg/m	< 10	< 10	

Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse wurden im vorliegenden Forschungsvorhaben G 1 03 10 offene Fragen und neue Technologien in folgenden Teilprojekten untersucht:

TP 1 Organische Siliziumverbindungen

- Entwicklung einer Standardmethode zur Bestimmung von Silizium
- Identifikation von Siliziumquellen

TP 2 Monitoring Aufbereitungsverfahren

- Membranverfahren
- Chemische Wäsche

TP 3 Evaluierung Abgasnachbehandlungssysteme

- Messung der Rohbio- Schwach- und Abgase um Nachbehandlungssystemen

TP 4 Quantifizierung von CH₄-Emissionen an Biogasanlagen

- Evaluierung einer Methode zur Identifikation diffuser CH₄-Quellen
- Messungen mit dem Methanferndetektionssystem CHARM[®]

Durchgeführt wurde das Forschungsvorhaben durch folgende Partner:

- DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (DVGW-EBI) – Koordination, TP1, TP2
- DBI-Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg – TP2, TP3
- Open Grid Europe GmbH (OGE) – TP1, TP2
- Fraunhofer Umsicht – TP1
- E.ON New Build & Technology – TP2, TP4

2 Stand der Biogaseinspeisung in Deutschland

In Deutschland gab es Anfang 2013 etwa 7.600 Biogasanlagen [11]. Zum Ende 2012 speisten 108 Anlagen Biogas in das Erdgasnetzen ein [12]. Vom eingesetzten Substrat waren 13 % Abfälle [12], der Rest NawaRo oder Gülle. Aktuell speisen 126 Anlagen mit einer akkumulierten Einspeiseleistung von 78.650 m³/h aufbereitetes Biogas in das Erdgasnetz ein [11]. Die Entwicklung der Biogaseinspeisung kann Abb. 2.1 entnommen werden. Für Ende 2013 wird mit einer Einspeisemenge von ca. 108.000 m³/h bei 174 Anlagen gerechnet [11]. Bisher war es überwiegend gängige Praxis, das erzeugte Biogas zum Betreiben von Blockheizkraftwerken (BHKWs) vor Ort an den Biogasanlagen zu verwenden. Die dort eingesetzten Biogas-BHKWs erreichen je nach Alter und Größe elektrische Wirkungsgrade von 26 - 42 % [13]. Nach Herstellerangaben kann beim Einsatz von Erdgas bzw. aufbereitetem Biogas anstatt nur grob gereinigtem Biogashgas eine Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrads von bis zu drei Prozentpunkten erreicht werden. Der Großteil der nutzbaren thermischen Energie (Abwärme) kann nicht bzw. nur unzureichend genutzt werden, da oft keine Wärmeabnehmer am Standort der Biogasanlage vorhanden sind. Bei kompletter Abwärmenutzung können Gesamtwirkungsgrade von ca. 77 %, ohne Abwärmenutzung dagegen nur ca. 35 % (s. Abb. 2.2) erzielt werden. Bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz und anschließender Verstromung in BHKWs können Gesamtwirkungsgrade von 60 - 67 % erreicht werden (s. Abb. 2.2).

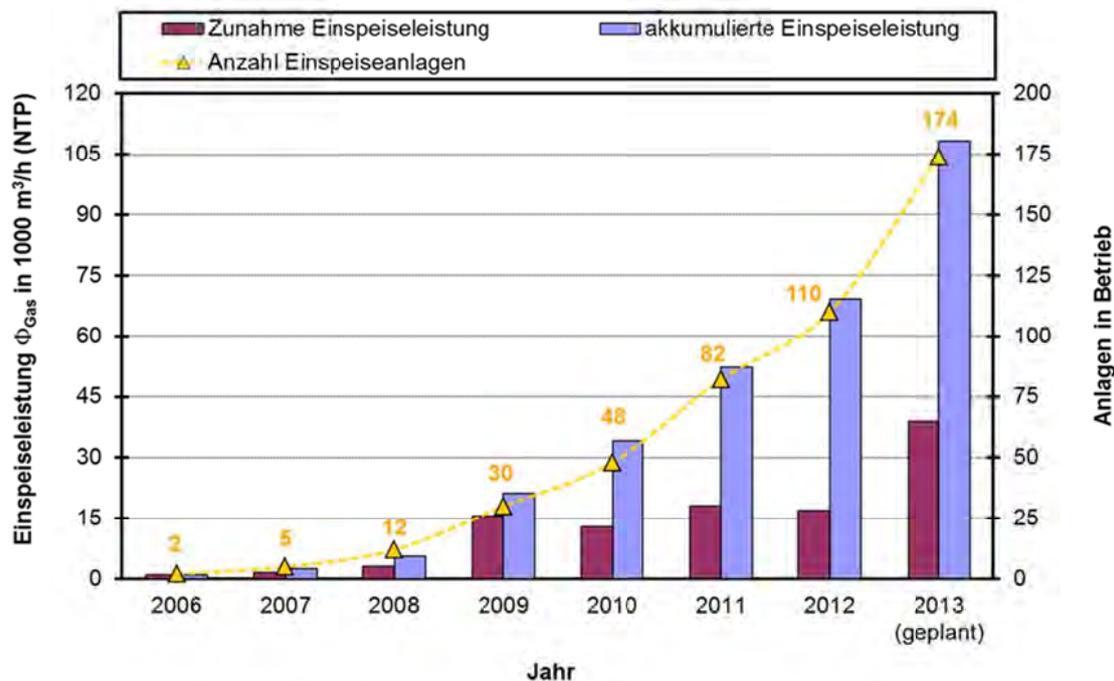


Abb. 2.1: Entwicklung Biogaseinspeiseanlagen [11]

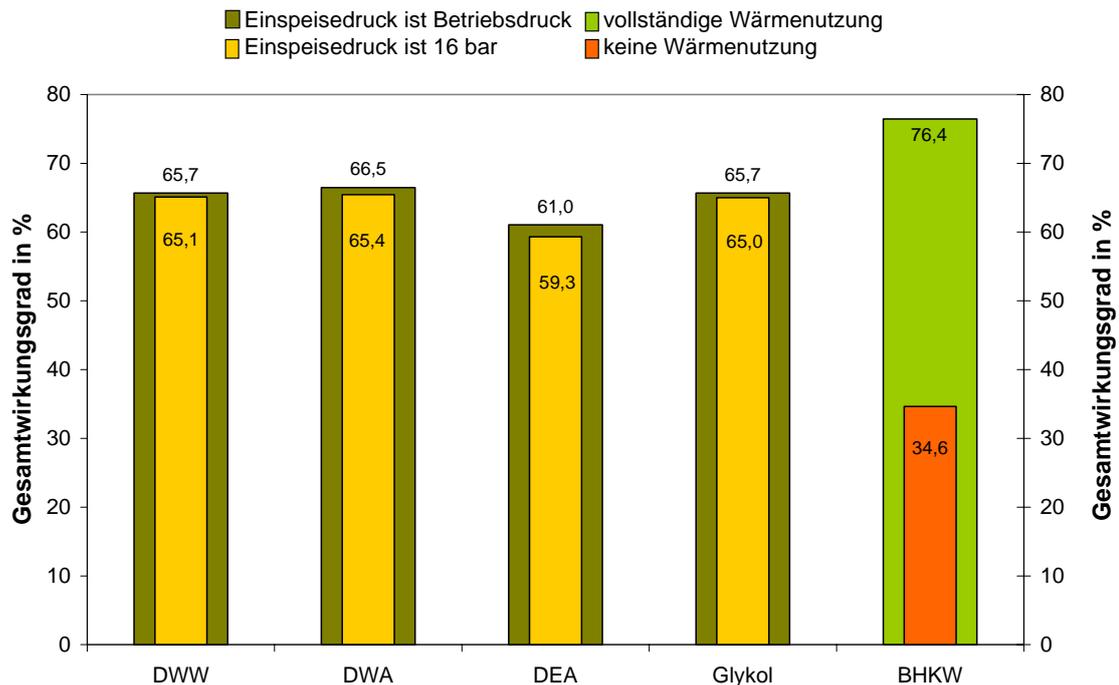


Abb. 2.2: Vergleich von Gesamtwirkungsgraden typischer Prozessketten zur Einspeisung mit der BHKW-Nutzung vor Ort im Winterbetrieb (Betriebsdruck DWW = 10 bar, Betriebsdruck DWA = 4 bar, Betriebsdruck DEA = 1 bar, Betriebsdruck Glykol = 7 bar)

Für die Erzeugung von Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz werden im Wesentlichen nachwachsende Rohstoffen inklusive Gülle und Abfallstoffe als Substrate eingesetzt. Maissilage wird aufgrund der hohen spezifischen Gaserträge favorisiert. Pro Tonne Frischmasse können bei Maissilage ca. 200 m³ Gas gewonnen werden [14]. Die Vergütung von Biogas ist im Erneuerbaren Energien Gesetz (EEG) definiert. Die Berechnung erfolgt im Wesentlichen spezifisch nach eingesetzten Substraten. Bei Rest- (z. B. industrielle Lebensmittel) und Abfallstoffen als Substrate wird eine dem Fermenter vor- oder nachgeschaltete Hygienisierung gesetzlich vorgeschrieben, um Krankheitserreger abzutöten [15 - 20].

Die eingesetzte Biomasse wird in einem Fermenter unter anaeroben Bedingungen bei Temperaturen von 25 °C bis ca. 60 °C [21] durch Mikroorganismen umgesetzt. Meist werden die Anlagen unter mesophilen Bedingungen betrieben. Thermophile Prozesse sind ebenfalls auf dem Markt verfügbar. Bei der Fermentation wird die Biomasse zunächst im Hydrolyseschritt aufgeschlossen und anschließend über weitere Schritte (Acidogenese, Acetogenese, Methanogenese) zu Methan und Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Bei allen Schritten nutzen die spezialisierten Mikroorganismen die in den vorhergehenden Schritten entstandenen Zwischenprodukte zur eigenen Energieversorgung und als Kohlenstofflieferant zur Vermehrung. Die im Fermenter zurückbleibende Biomasse wird in den Nachgärer gefördert, in dem weiteres Biogas entsteht. Der Gärrest aus dem Nachgärer kann als Dünger verwendet werden.

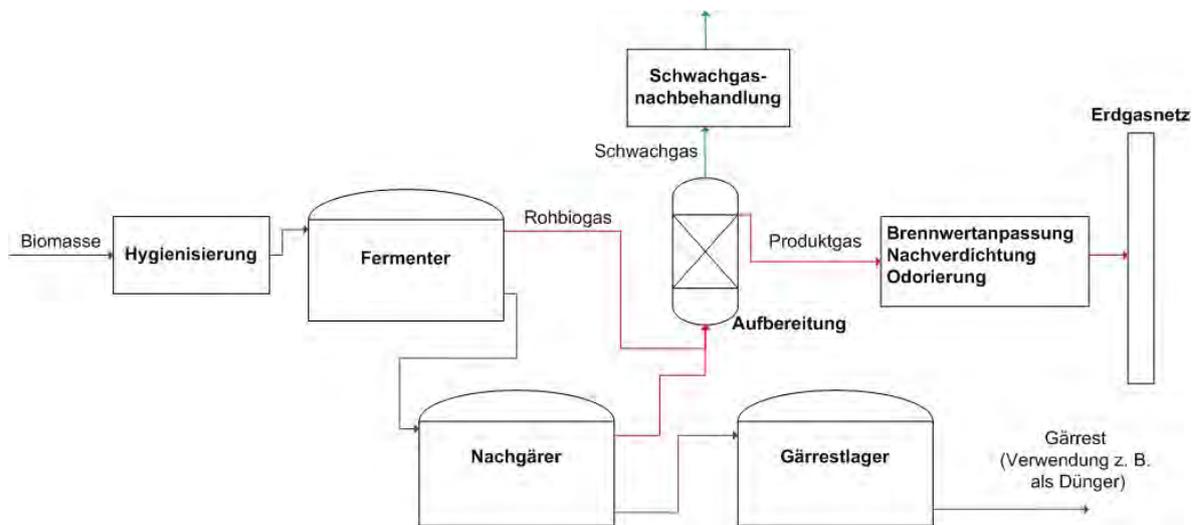


Abb. 2.3: Vereinfachtes Fließschema einer Biogasanlage

Da insbesondere Methan klimaschädigend (24 mal klimaschädlicher als Kohlenstoffdioxid ist [22]) und H_2S in sehr niedrigen Konzentrationen geruchsbelästigend und in etwas höheren Konzentrationen extrem giftig ist sowie Ammoniak eutrophierend und versauernd im lokalem Umfeld der Biogasanlage wirkt, muss bei der Konstruktion auf die Dichtheit einer Biogasanlage und die Zusammensetzung der Abgase geachtet werden. Neben konstruktiven Lösungen haben Wartung und Instandhaltung einen hohen Einfluss auf die dauerhafte Dichtheit der Biogasanlage. Zudem sollte eine Verteuerung bzw. eine Verknappung der Lebensmittel aufgrund einer Konkurrenzsituation zwischen dem Anbau von Biomasse für Lebensmittel und für Biogasanlagen vermieden werden.

3 Überblick Gasaufbereitungsverfahren

Das Rohbiogas wird z.B. entsprechend der prinzipiellen Darstellung einer Biogasaufbereitung in Abb. 3.1 der Gasaufbereitung übergeben, dort zu einem einspeisefähigen Biogas (H oder L) aufbereitet und an die Einspeiseanlage inklusive Konditionierung weitergegeben. Die Gasaufbereitung besteht im Allgemeinen aus einer Vor- oder Grobentschwefelung meistens innerhalb oder selten außerhalb des Fermenters, bei der der H₂S-Gehalt in der Regel auf unter 200 ppmv gesenkt wird. Anschließend folgt eine Vortrocknung, bei der das Rohbiogas auf Taupunkte um die 5 °C eingestellt wird. Das vorgetrocknete Rohbiogas wird entweder feinent Schwefelt und anschließend einer CO₂-Entfernung oder einer kombinierten CO₂/H₂S-Entfernung zugeführt.

In Deutschland werden die Verfahren Druckwechseladsorptionen (DWA), chemische Wäschen (CW), Druckwasser-wäschen (DWW), Genosorb und Membranen zur Entfernung von CO₂ bzw. H₂S eingesetzt, wobei DWA, CW und DWW am häufigsten vertreten sind (s. Abb. 3.2). Beschreibungen der Verfahren sind den folgenden Ausführungen zu entnehmen. Die Einstellung des gewünschten Taupunkts, der durch die Bedingungen im Erdgasnetz vorgegeben wird, erfolgt als letzter Schritt durch geeignete Trocknungsverfahren. Eventuell notwendige Entfernung von organischen Siliziumverbindungen, Kohlenwasserstoffen (ohne Methan), Ammoniak oder sonstigen Spurenstoffen ist vom Substrat und dem daraus entstehenden Rohbiogas und den eingesetzten Reinigungsverfahren abhängig. Die hierfür notwendigen Prozessschritte werden häufig im Zustrom vor der CO₂-Entfernung integriert. Daher kann die Reihenfolge bzw. die eingesetzten Prozessschritte entsprechend Abb. 3.1 auch variieren.

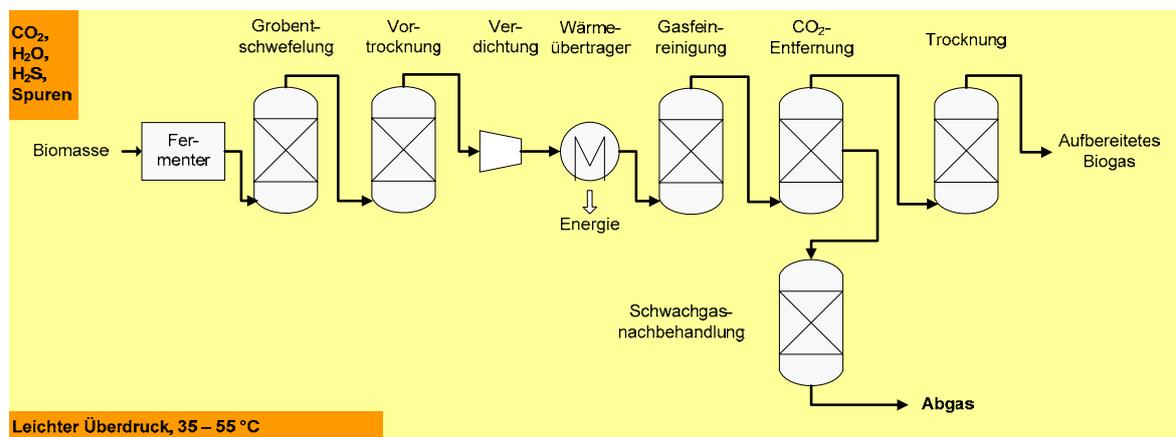


Abb. 3.1: Prinzipieller Aufbau einer Biogasaufbereitung

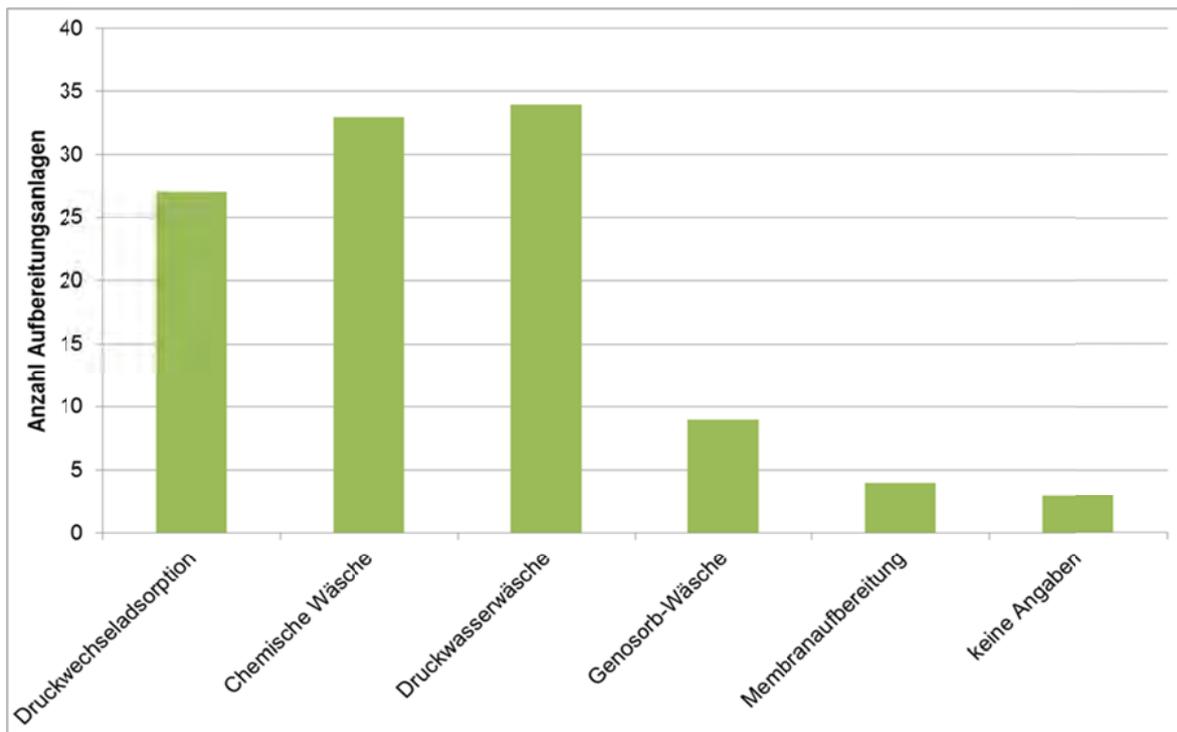


Abb. 3.2: Aufteilung Technologie Einspeiseanlagen [11]

3.1 Druckwechseladsorption

Die Druckwechseladsorption (DWA) ist ein Aufbereitungsverfahren zur gleichzeitigen Trocknung und CO₂-Entfernung. In Abb. 3.3 ist eine DWA schematisch dargestellt. Als Adsorbens werden Kohlenstoffmolekularsiebe und Zeolithe verwendet. H₂S muss jedoch im Vorfeld zwingend entfernt werden, um eine schleichende Deaktivierung des Adsorbens zu vermeiden. Bei der Adsorption lagern sich Gasmoleküle unterschiedlich stark an Feststoffoberflächen an.

Die Beladung des Adsorbens (Feststoff) mit dem Adsorptiv (Gas) hängt vom Partialdruck p_i der Gaskomponente i ab. Mit steigendem Partialdruck nimmt die Beladung unter Annahmen einer Monoschicht, beispielsweise beschrieben durch die Langmuirsche Adsorptionsisotherme, bis zu einem Grenzwert zu (s. Abb. 3.4). Folglich kann die Beladung durch den Druck reguliert werden. Liegt die zu adsorbierende Komponente mit hohen Partialdrücken vor, ist auch eine Mehrschichtbelegung denkbar. Die bekannteste Isotherme zur Beschreibung der Mehrschichtadsorption ist die BET-Isotherme (Brunauer, Emmett, Teller).

Die Adsorption des Kohlenstoffdioxids erfolgt bei Drücken über 4 bar. Um niedrige Drücke bis 4 bar verwirklichen zu können und dadurch elektrische Energie für die Kompression einzusparen, wird heutzutage mehr Adsorber und somit eine größere

Oberfläche eingesetzt. Allerdings werden dann größere Behälter benötigt und der Platzbedarf steigt an. Zu beachten ist, dass dieses Verfahren keine 100 %-ige Selektivität besitzt, was bedeutet, dass auch Methan am Adsorber haften bleibt. Zur Regeneration des Adsorbens wird der Behälter entspannt und anschließend ein Vakuum angelegt. Zum kontinuierlichen Betrieb werden mindestens vier Behälter benötigt (quasikontinuierlich). Durch einen Behälter wird das Biogas zur Reinigung geleitet, ein weiterer Behälter wird entspannt, in einem dritten findet die Regeneration (eventuell unter Zuhilfenahme eines Spülgases) statt und im letzten wird der Druck wieder angehoben. Die Vorgänge sind in Abb. 3.5 verdeutlicht. Zur Verringerung der Methanverluste wird ein Teil des Abgasstroms rückgeführt und Schaltzeiten optimiert.

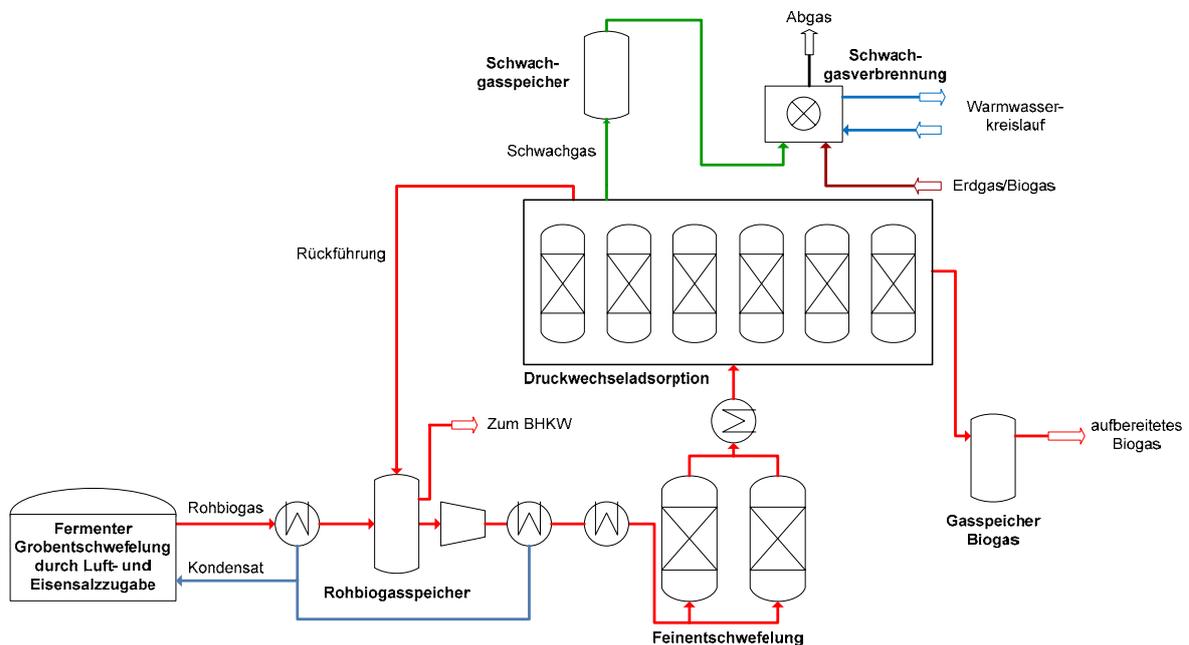


Abb. 3.3: Vereinfachte Schema einer Druckwechseladsorption

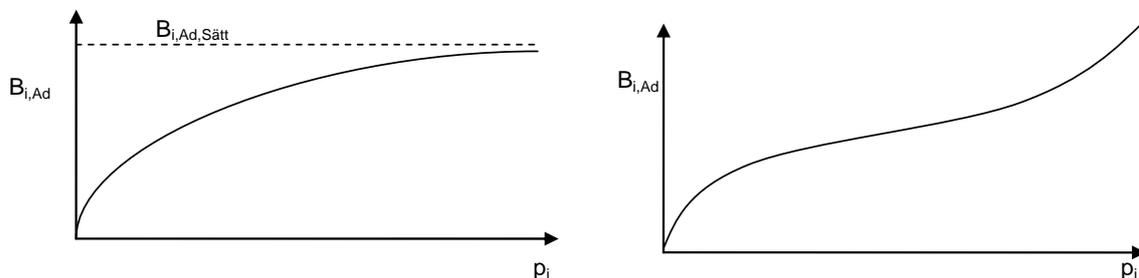


Abb. 3.4: Abhängigkeit der Beladung vom Partialdruck bei Annahme einer Monoschicht (links) bzw. einer Mehrschichtbelegung (rechts)

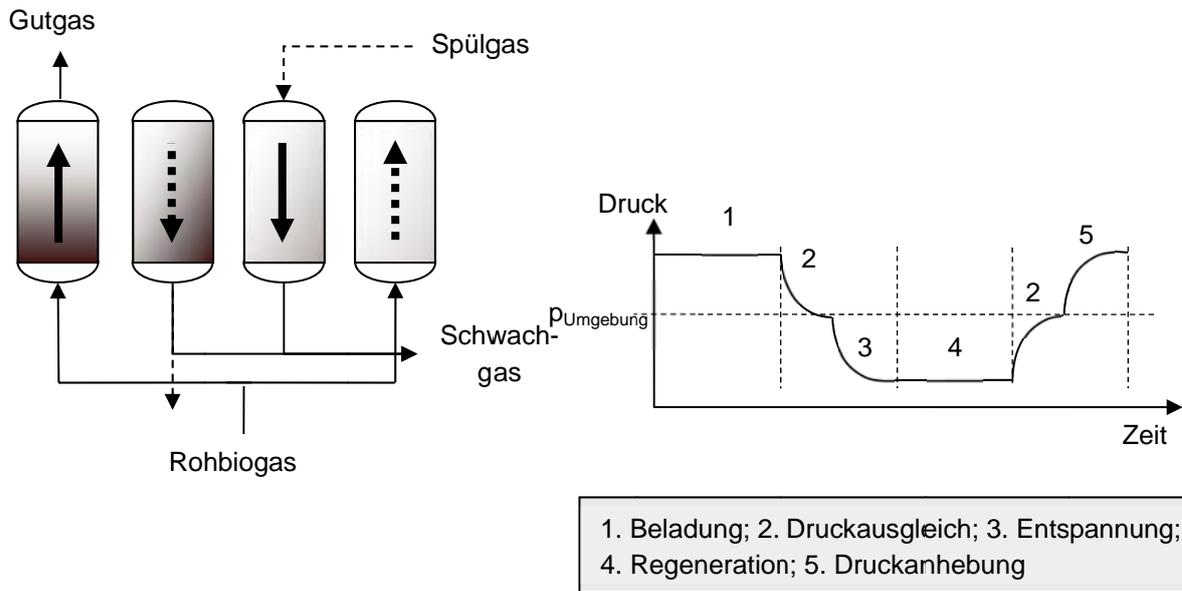


Abb. 3.5: Vereinfachte Darstellung der Vorgänge bei der Druckwechseladsorption

3.2 Druckwasserwäsche

Eine Möglichkeit zur simultanen CO_2 - und H_2S -Entfernung bietet dagegen die Druckwasserwäsche. Dieses Verfahren beruht darauf, dass sich die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten mit Drucksteigerung erhöht und die verschiedenen Gase ein unterschiedliches Lösungsvermögen in einem Lösungsmittel aufweisen. Die Grundlage für diese Absorption ist das verallgemeinerte Gesetz von Henry. Bei nicht allzu hohen Drücken folgt unter der Annahme einer idealen Gasphase:

$$p_i = H_{i,LM}(T) x_i \gamma_i' \quad \text{Gl. 3.1}$$

Für $x_i \rightarrow 0$ gilt:

$$p_i = H_{i,LM}(T) x_i \quad \text{Gl. 3.2}$$

In den Gleichungen 3.1 und 3.2 ist p_i der Partialdruck, x_i der Stoffmengenanteil in der flüssigen Phase und $H_{i,LM}(T)$ der Henry-Koeffizient der Komponente i in einem bestimmten Lösungsmittel. γ_i' ist der rationelle Aktivitätskoeffizient. Mit dem Gesetz von Henry kann der Partialdruck einer Komponente aus der Flüssigkeitszusammensetzung bestimmt werden.

In Abb. 3.6 ist das Schema einer Druckwasserwäsche dargestellt. Je nach Schwefelgehalt im Rohbiogas wird empfohlen, eine Grobentschwefelung vorzuschalten. Das Biogas wird vor der Absorptionskolonne auf bis zu 10 bar verdichtet. Dort wird es im

Gegenstrom mit dem Waschwasser in Kontakt gebracht. Dabei werden hauptsächlich Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff aber auch geringe Mengen an Methan in der Flüssigkeit gelöst. Das gereinigte Biogas aus der Kolonne ist mit Wasser gesättigt und muss anschließend getrocknet werden. Das Waschwasser wird regeneriert, um es wieder für die Absorption nutzen zu können. In einem ersten Schritt der Regeneration wird das Waschwasser einer Flashkolonne zugeführt und das dort freigesetzte Gas mit einem relativ hohem Methangehalt zur erneuten Reinigung rückgeführt. In einem zweiten Schritt der Regeneration wird das Waschwasser mit Luft bei geringem Druck und ggf. erhöhter Temperatur gestrippt. Eine Temperaturerhöhung ist bei der Aufbereitung von Biogas meist nicht notwendig.

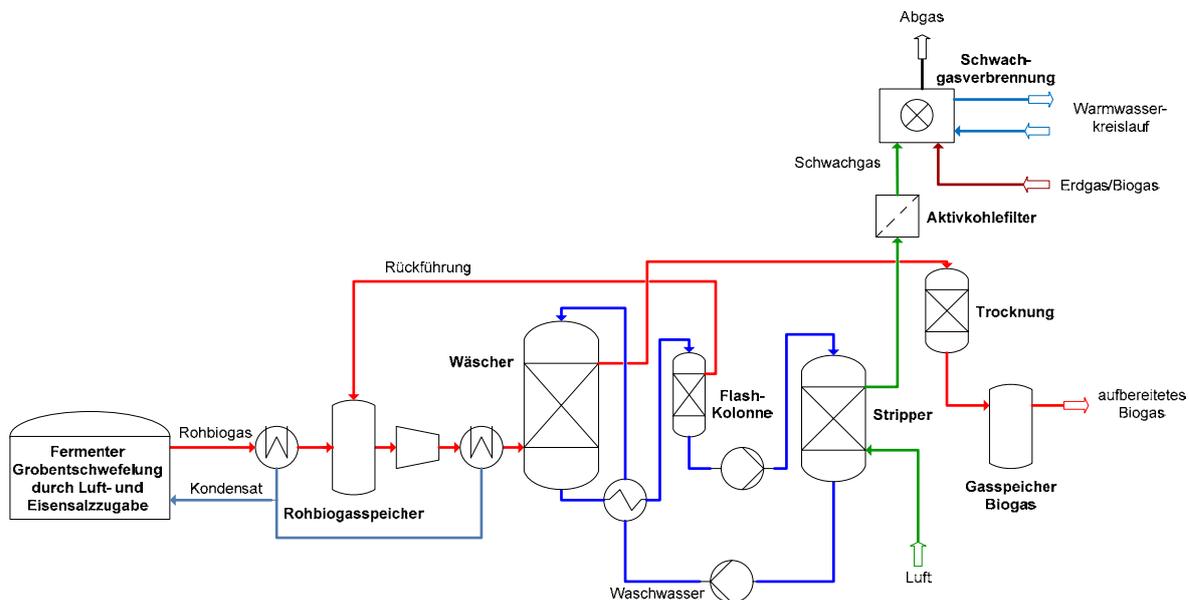


Abb. 3.6: Vereinfachtes Schema einer Druckwasserwäsche

3.3 Genosorb-Wäsche

Die Genosorb[®]-Wäsche funktioniert ähnlich wie die zuvor beschriebene Druckwasserwäsche und beruht ebenfalls auf der selektiven Absorption von Gaskomponenten in der Waschlösung (Abb. 3.7). Auch bei diesem Verfahren wird wie bei der DWW in einem ersten Schritt zur Minimierung der Methanverluste eine Flash-Kolonne verwendet und der Gasstrom zur erneuten Reinigung rückgeführt. Die teilaufbereitete Waschlösung wird jedoch im Gegensatz zur DWW erwärmt, bevor sie im Stripper vollständig regeneriert wird. Als Waschlösung wird eine Polyethylenglykoldimethylether-Mischung (z. B. Genosorb[®] 1753, Fa. Clariant) eingesetzt. Damit können Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und Wasser in einem Schritt abgetrennt werden. Auf eine Nachtrocknung kann dann je nach Einspeisedruck verzichtet werden, da Taupunkte bei Umgebungsdruck von unter -20 °C erreicht werden.

Die Löslichkeit der Sauer gases ist bei gleichem Druck (üblicherweise ca. 7 bar) und bei gleicher Temperatur (üblicherweise Umgebungstemperatur) höher als bei der Druckwasserwäsche.

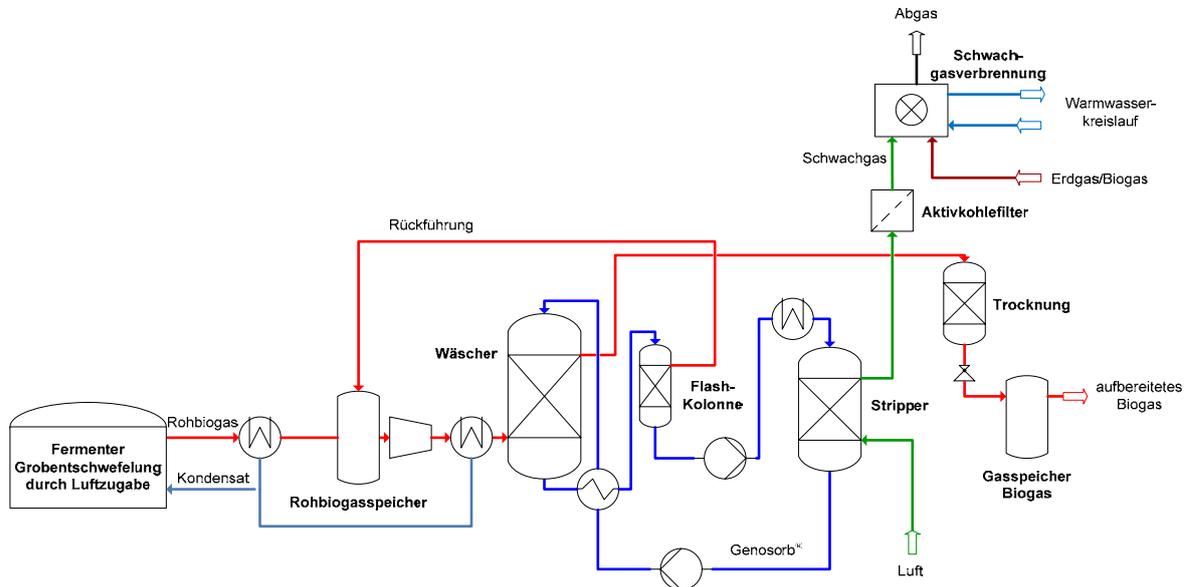


Abb. 3.7: Vereinfachtes Schema einer Genosorb-Wäsche

Verschiedene Bunsensche Absorptionskoeffizienten sind in Tab. 3.1 für Wasser und Genosorb® 1753 verglichen. Der Absorptionskoeffizient für CO₂ in Genosorb® ist beispielsweise um den Faktor 4,2 größer als bei Wasser. Durch eine verbesserte Aufnahmefähigkeit wird weniger Waschlösung benötigt. Dies bedingt eine geringere Anlagengröße und einen niedrigeren elektrischen Energiebedarf zum Pumpen der Flüssigkeit. Allerdings verdeutlicht Tab. 3.1 auch, dass die Trennung von Kohlenstoffdioxid und Methan bei dem Genosorb®-Verfahren schlechter als bei der Druckwasserwäsche ist. Je größer das Verhältnis von CO₂-Löslichkeit zu CH₄-Löslichkeit ist, desto besser ist die Trennung. Das geringere Verhältnis bei diesem Verfahren kann gegebenenfalls zu erhöhtem Methanverlust führen.

Ein Nachteil gegenüber der Druckwasserwäsche ist, dass die Regeneration des Waschmittels bei 50 - 80 °C erfolgen sollte und somit zusätzliche thermische Energie benötigt wird. Beispielsweise kann Abwärme von Kompressoren genutzt werden kann.

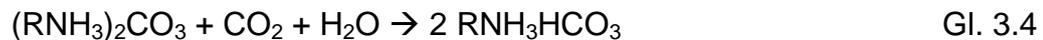
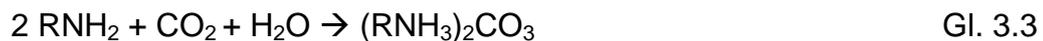
Tab. 3.1: Bunsenscher Absorptionskoeffizient verschiedener Gase in Wasser und Genosorb® 1753 bei 25 °C [23, 24]

	λ_{CH_4} m³/(m³·bar)	λ_{CO_2} m³/(m³·bar)	$\lambda_{\text{H}_2\text{S}}$ m³/(m³·bar)	λ_{O_2} m³/(m³·bar)	λ_{H_2} m³/(m³·bar)	$\lambda_{\text{CO}_2}/\lambda_{\text{CH}_4}$
Wasser	0,029	0,757	2,263	0,029	0,017	26,1
Genosorb®	0,206	3,193	21,63	0,206	0,031	15,5

3.4 Aminwäsche

Chemische Wäschen auf Basis von Aminen basieren im Gegensatz zu physikalischen Wäschen auf einer chemischen Reaktion des Sorptivs mit Teilen der Waschflüssigkeit. Nach Verbrauch des reaktiven Teils der Waschflüssigkeit wird das Wirkprinzip von der chemischen Wäsche zur physikalischen Wäsche hin gewechselt.

Die Reaktionen (Gl. 3.3) und (Gl. 3.4) gelten allgemein für Amine und die Reaktion (Gl. 3.5) gilt speziell für das DEA-Verfahren.



Chemischen Wäschen zeigen gegenüber den physikalischen Wäschen deutliche Vorteile in den höheren Aufnahmekapazitäten und der Trennleistung. Verglichen mit dem physikalischen Verfahren Genosorb-Wäsche mit 0,039 mol_{Sorbat}/mol_{Sorbent} und Druckwasserwäsche mit 0,0006 mol_{Sorbat}/mol_{Sorbent} bei 1 bar können die chemischen Verfahren das 8 bzw. 530-fache an CO₂ aufnehmen [24-27]. Diese verbesserte Aufnahmekapazität bedeutet kleinere Waschflüssigkeitsströme mit entsprechend kleineren Waschtürmen. Die CH₄-Selektivität liegt bei den chemischen Wäschen bei nahezu 100 %.

In Abb. 3.8 ist eine DEA-Wäsche schematisch dargestellt. Das Diethanolamin (DEA) muss bei Temperaturen zwischen um 160 °C regeneriert werden, wobei für die Regeneration nutzbare Abwärme in diesem Temperaturbereich im Allgemeinen nicht vorhanden ist, sondern separat erzeugt werden muss. Zur Energiebereitstellung kann ein Teil des Rohbiogases verbrannt oder extern durch anderweitige regenerative Energiequellen wie z. B. Holzhackschnitzelkessel bereitgestellt werden.

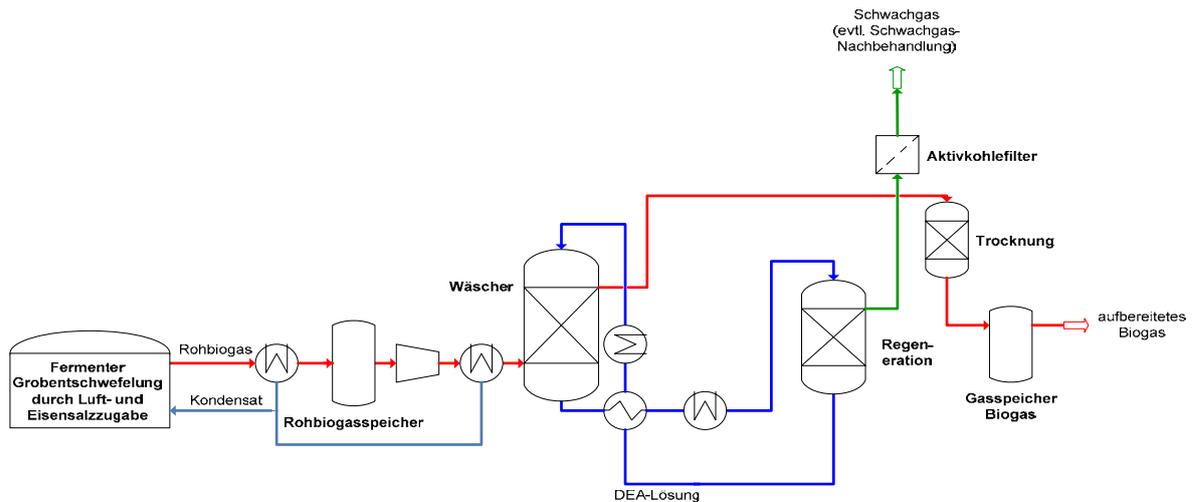


Abb. 3.8: Vereinfachtes Schema einer DEA-Wäsche

3.5 Wäsche mit Aminosäuresalzen (Chemische Wäsche)

Wie zuvor beschrieben werden Chemische Wäschen zur Abtrennung von Sauergasen wie Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff seit den 1970er Jahren vorrangig mit auf Aminen basierten Waschmitteln betrieben.

Da Amine zum einen aber flüchtige Verbindungen mit mehr oder weniger stark ausgeprägtem Dampfdruck sind und zum anderen Aminverbindungen chemisch instabil gegenüber dem im Rohbiogas enthaltenen Sauerstoff sind, führen beide Eigenschaften zu Waschmittelverlusten, denen im ersten Fall durch entsprechende Nachdosierungen und im zweiten Fall durch vermehrten Waschmittelaustausch begegnet werden muss. Beides ist sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht ungünstig. Da Rohbiogas aus der Fermentation in der Regel drucklos anfällt, reichert sich aufgrund des niedrigen Systemdrucks das flüchtige Amin in der Gasphase der Absorptionsstufe zu nennenswerten Anteilen an. Dem Austrag mit dem Produktgas kann durch entsprechende verfahrenstechnische Schritte, wie z. B. durch den Einbau von Rückwaschkolonnen oder Kondensatoren begegnet werden. Diese Maßnahmen gestalten aber den Waschprozess aufwendiger. Ein größeres Problem ist die Reaktionsfreudigkeit der Amine mit Sauerstoff, die zur Zersetzung (Degradation) des Waschmittels führt und korrosive und/oder toxische Folgeprodukte bildet.

Die genannten Probleme Flüchtigkeit und Reaktion mit Sauerstoff können durch Verwendung eines auf Aminosäuresalzen basierenden Waschmittels weitgehend umgangen werden. Die Salze der Aminosäure (z.B. Pura-Treats® R) liegen in wässriger Lösung vor und weisen daher keinen Dampfdruck auf. Bisher wird das Waschmittel PuraTreat® R vorteilhaft zur selektiven Abtrennung von Schwefelwasserstoff aus Raffineriegasen genutzt. Für den Einsatz zur Biogasaufbereitung ist seine au-

ßergewöhnlich hohe Stabilität gegenüber Sauerstoff von Vorteil. Diese Stabilität verdankt es seiner tertiären Aminogruppe.

Neben der chemischen Stabilität verfügt PuraTreat® R auch über eine sehr hohe Aufnahmekapazität für Kohlenstoffdioxid. Allerdings ist die CO₂-Absorptionsgeschwindigkeit relativ gering. Das bedeutet, dass für eine effektive CO₂-Aufnahme für den Absorptionsprozess ausreichend Kontaktzeit und Austauschfläche zur Verfügung gestellt werden muss. Lange Kontaktzeiten bzw. große Austauschflächen bedeuten allerdings große Apparateabmessungen. Die Baugröße kann auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß reduziert werden, wenn die CO₂-Absorptionsgeschwindigkeit durch Zugabe von Aktivatoren, die möglichst ähnlich positive Eigenschaften wie das Waschmittel selbst aufweisen, erhöht wird.

Das so aktivierte PuraTreat® R wird als PuraTreat® R+ bezeichnet und ist ein nahezu dampfdruckloses und zudem sauerstoffstabiles Waschmittel, speziell zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff aus Biogasen.

Selbst bei einer Schwefelwasserstoff-Konzentration von über 1.500 ppmv im Rohbiogas beträgt mit PuraTreat® R+ der H₂S-Anteil im Produktgas weniger als 50 ppmv, d. h. weniger als 77 mg/m³. Vor der Einspeisung eines solchen Gases in ein Erdgasnetz ist zwar eine Feinreinigung erforderlich, diese ist aber weniger aufwendig als bei allen anderen Aufbereitungsverfahren (außer der Druckwasserwäsche), bei welchen die Feinreinigung aus dem Rohbiogasstrom vor der CO₂-Entfernung erfolgen muss. Methanaustrag bzw. Methanschlupf können vernachlässigt werden.

3.6 Membranverfahren

Membranverfahren waren bis vor kurzem nur als Pilot- oder Demonstrationsanlagen zur Biogasaufbereitung eingesetzt. 2010 wird die Technologie großtechnisch in Deutschland umgesetzt. Die Membranen erfahren mittlerweile einen immer höheren Stellenwert in Forschung, Weiterentwicklung und der kommerziellen Anwendung [28 - 29]. In Abb. 3.9 ist das Prinzipschema der CO₂-Abtrennung mittels Membran dargestellt. Das Rohbiogas wird im Allgemeinen vor der CO₂-Entfernung entschwefelt, da das H₂S eine negative Wirkung auf das Trennergebnis hat. Im Anschluss wird getrocknet (Taupunkt ca. 5 °C) und das Biogas auf 6 – 20 bar komprimiert. In der Membran löst sich das CO₂ in dem Material der Membran und diffundiert aufgrund des angelegten Druckunterschiedes auf die Permeatseite. Da die Membran keine Selektivität von 1 aufweist, wird bei guter Qualität des aufbereiteten Biogases doch erheblicher Anteil des im Biogas enthaltenen Methans in das Retentat übergeführt, was zu über 10 Vol.-% Methananteil im Schwachgas führen kann. Andererseits kann die Fahrweise so geändert werden, dass das Schwachgas einen geringen CH₄-Gehalt aufweise. Dies bedeutet wiederum, dass im aufbereiteten Biogas höhere CO₂-Anteile (20 – 25 Vol.-%) verbleiben. Um nun sowohl ein aufbereitetes Biogas

von größer 96 Vol.-% Methan und Methanschleupe von kleiner 2 % zu erreichen müssen mehrstufige Systeme eingesetzt werden. Die prinzipielle Verschaltung zur Verbesserung des aufbereiteten Biogases bzw. des Schwachgases ist in Abb. 3.10 dargestellt. Um eine hohe Qualität des aufbereiteten Biogases zu erreichen, muss die Retentatseite von Modul 1 mit der Retentatseite von Modul 2 verbunden werden. Dagegen muss für die Erhöhung der Schwachgasqualität die Permeatseite von Modul 1 mit der Retentatseite von Modul 2 miteinander verbunden werden. Neue Entwicklungen zeigen, dass Produktreinheiten von bis zu 99 % mit einem Methanschleup von unter einem Prozent realisierbar sind [30].

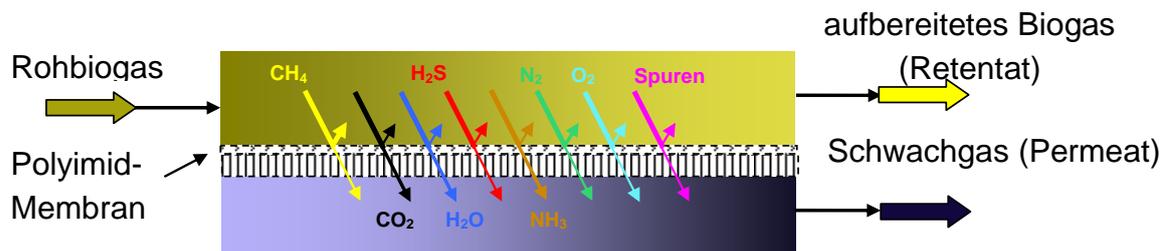


Abb. 3.9: Prinzipskizze der Gasreinigung am Beispiel der Biogasaufbereitung mittels Polymermembran

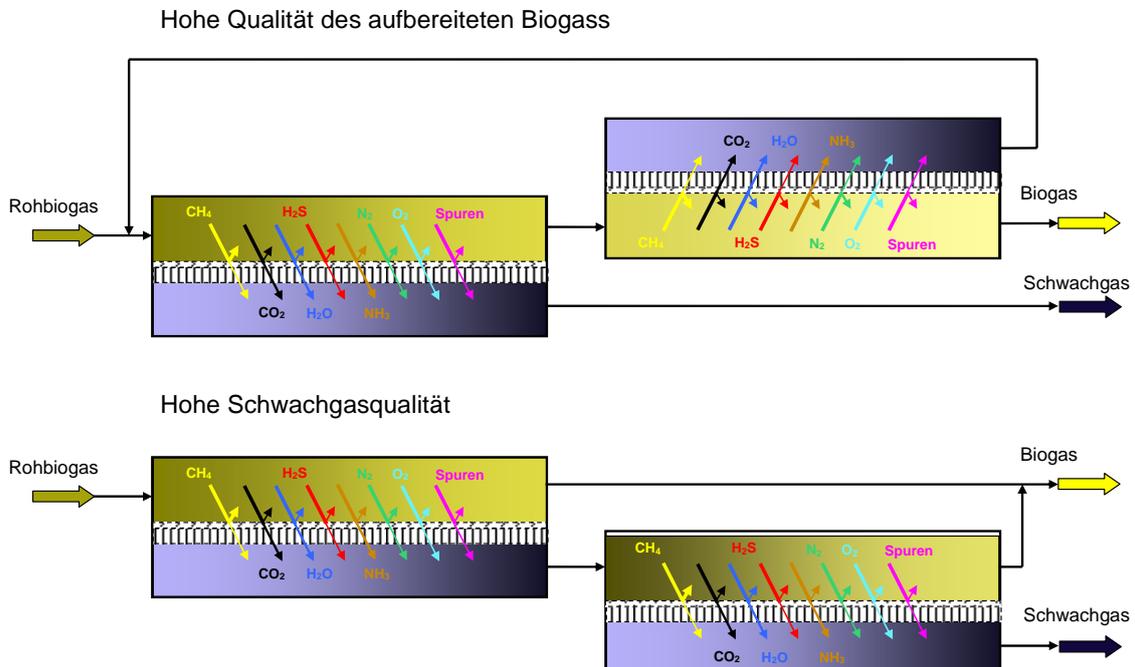


Abb. 3.10: Prinzipskizze der grundlegenden Verschaltungsmöglichkeiten bei der Membrantechnologie
Die gesamte Anlage wird üblicherweise in einem standardisierten 40-Fuß-Container geliefert und ist somit kompakt. Sie wird hauptsächlich bei Rohgasvolumenströmen bis ca. 2000 m³/h eingesetzt. Dieses Verfahren benötigt keine thermische Energie,

so dass sie für Standorte ohne Wärmequelle geeignet ist. Da weder Chemikalien noch andere Betriebsmittel zum Betrieb notwendig sind, werden die Betriebskosten hauptsächlich vom Stromverbrauch bestimmt. Der Bedarf an elektrischer Energie zum Betrieb einer solchen Anlage wird von verschiedenen Anbietern mit rund 0,2 kWh/m³ Rohbiogas beziffert.

4 Organische Siliziumverbindungen

4.1 Einleitung

Im vorangegangenen DVGW-Forschungsvorhaben G1/07/07 „Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“ wurden im Rohbiogas und im Produktgas teilweise organische Siliziumverbindungen (Siloxane, Silane und Silanole), in signifikanten Konzentrationen ($> 5 \text{ mg (Si)/m}^3$ (NTP)), nachgewiesen (s. Kapitel 5.2.8 und 5.5.7). Das Silizium in organischen Siliziumkomponenten wird in Verbrennungsprozessen zu SiO_2 umgewandelt, das sich als Schicht in Wärmetauschern, Motorventilen, Gasdüsen etc. ablagern und zu Funktionsstörungen bzw. -beeinträchtigungen führen kann. Ferner kann SiO_2 u.a. in Gasmotoren und in Gasturbinen einen erhöhten Verschleiß bzw. Zerstörungen verursachen.

Organische Siliziumverbindungen sind langkettige oder cyclische Moleküle mit der Strukturformel $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ ($\text{X} = \text{H, OH, Cl, ...}$). Sie kommen nicht natürlich in der Natur vor, sondern werden für diverse Anwendungen und Produkte hergestellt, da sie besondere Eigenschaften wie z.B. nicht reizend, hydrophob, Grenzflächenaktiv und temperaturbeständig besitzen. Sie werden beispielsweise in Lebensmitteln, in Kosmetika, als Entschäumern, in Spritzmitteln, zur Imprägnierung, in Farben und Lacken und in Schmier- und Dichtmitteln eingesetzt (s. Abb. 4.1). Die organischen Siliziumverbindungen teilen sich in die drei Gruppen Silane ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), Silanole ($\text{R}_n\text{SiOH}_{4-n}$) mit $n < 4$ und Siloxane $\text{R}_3\text{Si}[\text{O}-\text{SiR}_2]_n\text{O}-\text{SiR}_3$ auf. Insbesondere Siloxane werden in Biogasen gefunden (s. Tab. 4.1). Die physikalischen Eigenschaften der im Biogas hauptsächlich vorkommenden Si-Komponenten sind in Tab. 4.2 zusammengestellt

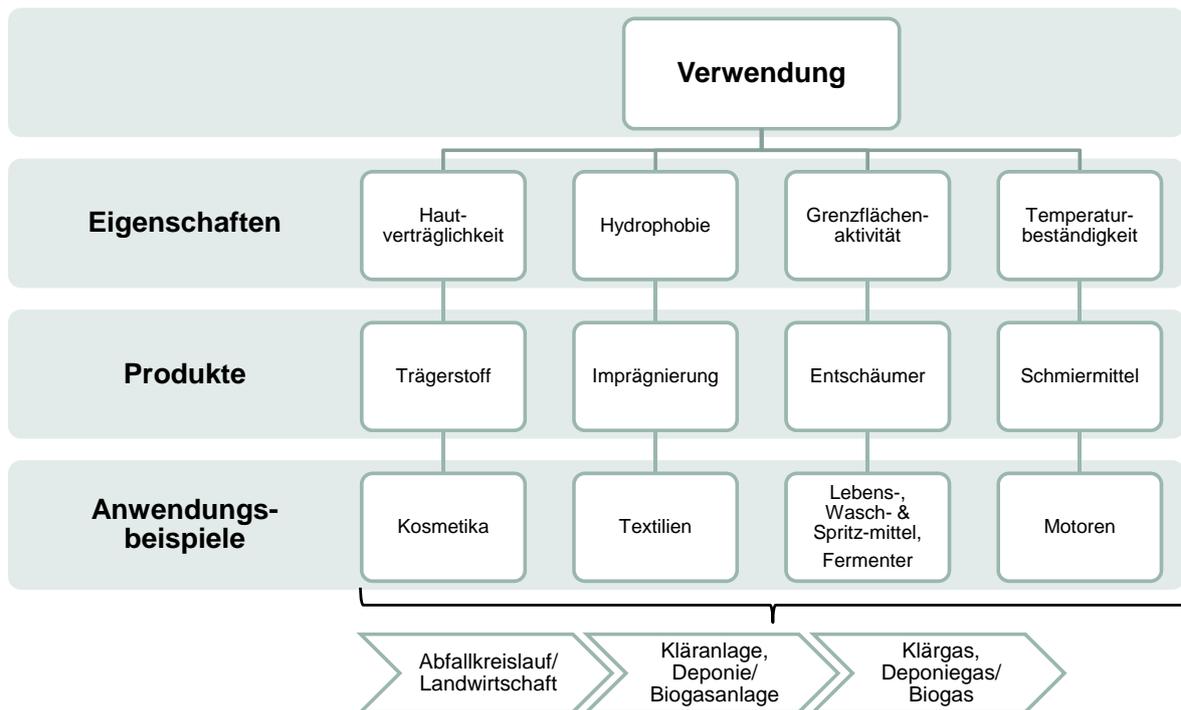


Abb. 4.1: Verwendung Siloxane

Tab. 4.1: Im Biogas identifizierte Siliziumkomponenten

Name	Verbindung
Trimethylsilanol	$C_3H_{10}SiO$
Trimethylsilan	$C_3H_{10}Si$
Dimehtylsilandiol	$C_2H_8O_2Si$
L2 – Hexamethyldisiloxan	$C_6H_{18}Si_2O$
L3 – Octamethyltrisiloxan	$C_8H_{24}Si_3O_2$
L4 – Decamethyltetrasiloxan	$C_{10}H_{30}Si_4O_3$
L5 – Dodecamethylpentasiloxan	$C_{12}H_{36}Si_5O_4$
D3 – Hexamethylcyclotrisiloxan	$C_6H_{18}Si_3O_3$
D4 – Octomethylcyclotetrasiloxan	$C_8H_{24}Si_4O_4$
D5 – Decamethylcyclopentasiloxan	$C_{10}H_{30}Si_5O_5$
D6 – Dodecamethylcyclohexasiloxan	$C_{12}H_{36}Si_6O_6$

Tab. 4.2: Stoffeigenschaften von ausgewählten organischen Siliziumverbindungen [32, 33]

Verbindung	Abkürzungen	Mol-masse	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Dampfdruck bei 37°C
		g/mol	°C	°C	hPa
Hexamethyldisiloxan	L2	162	-59	101	83,1
Hexamethylcyclotrisiloxan	D3	222	63-67	134	14,8
Octamethyltrisiloxan	L3	236	-82	153	9,45
Octamethylcyclotetrasiloxan	D4	297	17,5	175,8	3,59
Decamethyltetrasiloxan	L4	310	-68	194	1,565
Decamethylcyclopentasiloxan	D5	371	-38	210	0,763
Dodecamethylcyclohexasiloxan	D6	445	-3	245	0,069

4.2 Probenahme und Analyse von organischen Siliziumverbindungen

Die in der Praxis verwendeten Probenahme- und Messtechniken sind vielfältig und nicht genormt [33 - 35], so dass zum einen eine Standardmethode zur Probenahme zur Bestimmung von organischen Siliziumverbindungen für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse notwendig erscheint. Zum anderen ist die Quelle der Siliziumeinträge in den Fermenter zu identifizieren.

Für die Probenahmen werden insbesondere adsorptive Methoden sowie das Ziehen von Gasprobe mit Hilfe von geeigneten Behältnissen eingesetzt. Die adsorptive Methoden nutzen Harze (z. B. Tenax und XAD-2), Aktivkohlen oder Silicagel zur Anreicherung der organischen Siliziumverbindungen. Die Desorption erfolgt mit Hilfe von Spülgasen und durch Wärmeeintrag (Thermodesorption).

Bei der adsorptiven Methode werden Flüssigkeiten eingesetzt, die gegenüber organischen Siliziumverbindungen eine hohe Adsorptionsneigung haben und diese somit anreichern. Um die Löslichkeit zu erhöhen, muss bei dieser Methode teilweise zusätzlich eine Kühlung vorgenommen werden. Bei den Verfahren, bei denen direkt eine Gasprobe gezogen wird, wird das zu analysierende Gas in geeignete Sammelgefäße aus Stahl oder Glas oder in geeigneten Gasbeuteln aufgefangen und anschließend analysiert. Wichtig ist bei allen Methoden die Auswahl der Materialien. Verschiedene Materialien adsorbieren organische Siliziumkomponenten. Dies bedeutet, dass lange Vorspülzeiten benötigt werden, um die Materialien zu sättigen. In [36, 37] wird z.B. berichtet, dass Verluste von organischen Siliziumkomponenten bei einer Lagerung bzw. beim Transport in Gasbeutel auftreten. Durch Erhitzen konnten Teile der adsor-

bierten Siliziumverbindungen wieder mobilisiert werden. Zusätzlich wurden in [37, 38] festgestellt, dass an Edelstähle organische Siliziumverbindungen adsorbieren. Empfohlen werden Verbindungsschläuche aus den Materialien PTFE [36] oder Tygon [38], wenn keine ausreichende Spülzeit eingehalten werden kann. Zu beachten sind bei einer Wiederverwendung von Probenahmematerialien, dass diese ausgeheizt oder ausreichend gespült werden müssen, um Restbelastungen zu vermeiden bzw. zu minimieren

In diesem DVGW-Forschungsvorhaben wurden in einem Ringversuch ein adsorptives Verfahren von Fraunhofer Umsicht (s. Kapitel 4.3.1) ein absorptives Verfahren von DVGW-EBI (s. Kapitel 4.3.3) und ein Verfahren mit direkter Probenahme von OGE (s. Kapitel 4.3.2) untersucht und verglichen. In Tab. 4.3 sind die wesentlichen Eigenschaften der eingesetzten Messverfahren aufgelistet. Insbesondere ist auf die unterschiedliche Probenahmezeit hinzuweisen. Nur das absorptive Verfahren ist in der Lage, über einen langen Zeitraum (mehrere Stunden) eine integrale Probe zu nehmen und somit Schwankungen in der Rohgasbeschaffenheit ausgleichen. Auch das adsorptive Verfahren ist in der Lage, eine Probenahme bis ca. 60 min. durchzuführen. Die Gasprobe kann Schwankungen nur durch Mehrfachbeprobung über einen längeren Zeitraum kompensieren. Wie bereits erwähnt, reicht die gasbasierte Messmethode nicht an und liefert einen Si-Summenwert. Mit den beiden anderen Verfahren lassen sich die Einzelkomponenten detektieren. Dies bedeutet jedoch auch, dass kleinste Spuren und nicht kalibrierte Substanzen eventuell nicht detektiert werden. Wichtig sind auch die Einsatzbedingungen. Die Absorption ist grundsätzlich bei allen Bedingungen einsetzbar. Zu beachten ist jedoch bei der Probenahmedurchführung, dass die Waschflüssigkeit nicht zu warm wird. Ansonsten steigt der Dampfdruck an und Waschflüssigkeit kann mit dem durchgeleiteten Biogas ausgetragen werden. Ohne Berücksichtigung können erheblich Fehler auftreten. Für diesen Fall wird eine Kühlung auf mindestens 0°C empfohlen. Bei den Gassammelgefäßen ist der Mindestdruck ausschlaggebend, welche Gasmenge bezogen zur Verfügung steht. OGE gibt z.B. einen Mindestdruck von 2 bar an, da das ICP-OES (Erklärung s. Kapitel 4.3.2) ein Mindestdruck benötigt. Falls dieser Mindestdruck unterschritten wird, muss mit einem Inertgas aufgepresst werden, was zur Folge hat, dass die Probe verdünnt wird und dass die Nachweisgrenze ansteigt.

Tab. 4.3: Eigenschaften Messverfahren

Einfluss	Absorption	Adsorption	Gassammelgefäß
Dauer (PN)	variabel (Stunden)	wenige Minuten bis 60 Minuten	wenige Sekunden
Anreicherung	ja	ja	nein
Einfluss anderer Gaskomponenten	+	- (Kondensation)	- (Kondensation)
Probenahmebedingungen	p, T variabel	p, T variabel	$p > p_U$ $T > \text{Taupunkt}$
Analysevorbereitung	+	-	+/-
Analytik	GC-MS	GC-MS	ICP-OES

GC-MS: Gaschromatographie mit Massenspektrometer

ICP-OES: Induktiv gekoppelte Plasma mit optischer Emissionsspektrometrie

+: gering; -: hoch

4.3 Messmethoden für organische Siliziumkomponenten

Um vergleichbare Ergebnisse in einer definierten Umgebung zu erhalten, wurden in einem ersten Schritt die Messmethoden unter Laborbedingungen mit Prüfgasen untersucht und erst anschließend mit Realgasen aus Biogasanlagen getestet.

4.3.1 Messmethode Fraunhofer Umsicht

Die Probenahme und die anschließende Einzelbestimmung der siliziumorganischen Verbindungen wurde in Anlehnung an [31] durchgeführt. Hierzu wird eine Anreicherungsprobenahme mit Hilfe von Thermodesorptionsröhrchen durchgeführt. Die anschließende Analyse im Labor erfolgt mit einem GC-MS-System über die Gasphase. Für die Bedingungen bei der Messung von organischen Siliziumkomponenten wurden Thermodesorptionsröhrchen (TD-Röhrchen) aus Metall mit Silcosteel-Beschichtung verwendet, die mit 1-Bett (Tenax TA), 2-Bett (Tenax TA/Unicarb) bzw. 3-Bett (Tenax TA/Unicarb/Carboxen 1000) Schüttungen befüllt sind. Die Probenahmezeiten werden je nach Bedarf variiert (z.B. von 30 s bis 10 bzw. 60 Minuten). Die Flüsse der Probenahmepumpe wurden auf 50 bzw. 100 ml/min mit einem elektronischen Durchflussmesser kalibriert.

Vor der Probenahme müssen die TD-Röhrchen im Labor konditioniert werden, d.h.

sie werden im Labor bei Temperaturen von 20 bis 30 K über der eigentlichen Desorptionstemperatur (300°C) ausgeheizt, um evtl. adsorbierte Verbindungen zu entfernen und um somit akzeptable Blindwerte zu erreichen. Ein in dieser Weise vor-konditioniertes TD-Röhrchen wird anschließend vor Ort mit Schläuchen aus Tygon[®] sowohl mit der Entnahmestelle an der Biogasanlage als auch mit einer Probenahmepumpe gasdicht verbunden. Tygon[®]-Schläuche weisen die notwendige Inertheit für die Probenahme auf. Um Wasserdampf abzuscheiden, kann zwischen Entnahmestelle und TD-Röhrchen ein zusätzlich Kondensatabscheider eingebaut werden. Kondensat kann ansonsten den Adsorptionsprozess stören. Bevor das TD-Röhrchen mit der Entnahmestelle verbunden wird, müssen alle gasführenden Leitungen für 10 min mit Biogas gespült werden, um eventuell Adsorptionseffekte an Wandungen zu minimieren. Der exakte Volumenstrom wird bei der Probenahme über einen Durchflussmesser eingestellt. Nach der Probenahme werden die TD-Röhrchen mit Verschlusskappen verschlossen und in einer Kühlbox bis zur Messung im Labor transportiert, um Kontaminierung bzw. Verluste zu vermeiden.

Für die Analyse der Spurkomponenten in Biogasen wurde ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu (Model: QP2010Plus) mit MS-Detektor (GC-MS) und einer Rxi-5MS-Säule benutzt in Kopplung mit einer Thermodesorptionseinheit (TD20) mit einstellbarer Temperatur. Die Proben werden in den Auto-Sampler der TD-Einheit einsortiert und anschließend bei 300 °C desorbiert. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens beträgt, abhängig von der Probenahme und dem verwendeten Adsorptionsmaterials, bis zu 0,1 mg Si / m³.

Kalibrierung

Die Kalibrierung des GC-MS (externer Standard) wurde mit kommerziellen Flüssigstandards (1000 mg/ml) durchgeführt, die für Primärstandards zertifiziert waren. Die Standards wurden mit Methanol bzw. Acetonitril verdünnt, um Verdünnungsproben mit 10 verschiedenen Konzentrationen herzustellen. Durch ein „Calibration Rig“-Gerät bzw. die Probenahmepumpe wurden die TD-Röhrchen mit Standardlösungen beladen (1 ml) und je nach Lösungsmittel mit Stickstoff bzw. Luft für mehrere Minuten gespült. Die beladenen Röhrchen wurden in ähnlicher Form wie bei den Biogasproben desorbiert und analysiert.

4.3.2 Messmethode Open Grid Europe GmbH

Bei diesem Verfahren werden die organischen Siliziumkomponenten als Summenwert mittels optischer Emissionspektroskopie (ICP-OES) bestimmt. Die Gasprobenahme erfolgt mit Hilfe einer Stahlpipette bzw. Druckgasflasche. Zur Durchführung ist ein Überdruck von mindestens 2 bar erforderlich. Das zu analysierende Gas wird im Anschluss an die Probenahme im Labor mittels thermischen Massendurchflussreg-

lers auf einen konstanten Fluss von 25 bis 30 ml/min (NTP) eingeregelt und direkt ins Argon-Plasma des ICP-Spektrometers (ThermoFisher Scientific, Modell IRIS Intrepid II) eingebracht und analysiert. In dem Plasma werden Siliziumionen gebildet. Die Elektronen im Ion werden durch das Plasma angeregt. Sobald die Elektronen wieder in den Grundzustand zurückkehren, strahlen sie in bestimmten Frequenzspektren (Emissionslinie). Anhand der Intensität kann die Menge an Silizium pro Probenmenge berechnet werden. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit Hilfe der Software TEVA, Fa. Thermo.

Dieses Verfahren wurde während dieses Forschungsverfahren weiter verifiziert und optimiert.

Kalibrierung

Die Dreipunkt-Kalibrierung (s. Abb. 4.2) erfolgt mit zertifizierten Kalibriergasen (Fa. Air Liquide) im Bereich von 1 – 10 mg/m³ (s. Tab. 4.4).

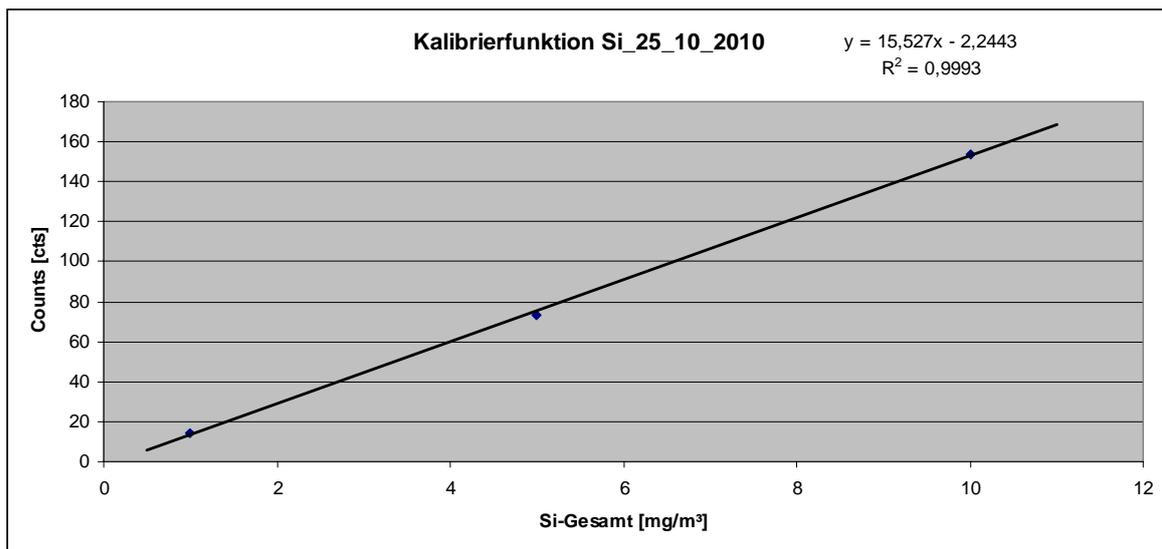


Abb. 4.2: Kalibrierfunktion OGE

Tab. 4.4: Kalibriergase OGE

Gas Nr.	Si-Komponente	Konzentration	Matrix
BW	-	-	Argon 5.0
BW	-	-	Methan 5.5
1	Monosilan (SiH ₄)	1 mg/m ³	Argon
2	Monosilan (SiH ₄)	5 mg/m ³	Argon
3	Monosilan (SiH ₄)	10 mg/m ³	Argon

Falls erforderlich, können die benötigten Konzentrationen auch unter Verwendung einer „Wösthoff-Pumpe“ von einem höher konzentrierten Prüfgas hergestellt werden.

Die notwendigen Korrekturen zur Anpassung der Matrix der Kalibriergase zu den Probegasen werden mittels Untergrundkorrektur in der Software TEVA vorgenommen.

Die Auswertung der Spektren erfolgt anhand mindestens einer ungestörten Silizium-Emissionslinie. Eine Mittelwertbildung aus mehreren ungestörten Silizium-Emissionslinien ist dabei zulässig.

Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens beträgt, abhängig von der verwendeten Emissionslinie, bis zu 0,2 mg Si / m³.

4.3.3 Messmethode DVGW-Forschungsstelle

Die Methode von DVGW-EBI basiert auf einer Anreicherungsprobenahme mittels Absorption mit anschließender GC-MS-Analyse in der Flüssigphase. DVGW-EBI nutzte in früheren Jahren statt der aufwändigen GC-MS-Analyse die einfachere ICP-OES-Analyse. Als Lösungsmittel für organische Siliziumkomponenten wurde ein Wasser-Glycerin-Gemisch verwendet. Hierbei musste jedoch in der Probenvorbereitung ein erheblicher Aufwand erfolgen, um die organische Siliziumkomponenten in anorganisches Silizium umzuwandeln. Insbesondere bei hohen Siliziumgehalten war eine vollständige Umwandlung nicht gewährleistet, so dass die Messung mit Fehlern behaftet war.

Zur Verdeutlichung der Fehler ist in Abb. 4.3 ein beispielhafter Vergleich von Messergebnissen mit einem Prüfgas dargestellt. Abb. 4.3 zeigt deutlich, dass die ICP-OES-Methode deutlich zu hohe Werte liefert. Bei Anwendung der ICP-OES Methode für Flüssigkeiten wird die eingeschleuste Probe durch ein Trägergas zu einem Aerosol zerstäubt, von dem ein Tröpfchenspektrum in das Plasma eingebracht wird. Dort wird das in der Probe enthaltene Silizium zu Si-Ionen umgewandelt. Die Elektronen im Ion werden durch das Plasma angeregt. Sobald die Elektronen wieder in den

Grundzustand zurückfallen, strahlen sie in bestimmten Frequenzspektren (Emissionslinie), welche dann detektiert werden können. Dadurch dass nicht alle Tröpfchen in das Plasma gelangen und nicht wie oben beschrieben alles organische Silizium in anorganisches Silizium bei der Probenaufbereitung überführt werden konnte, gelangen insbesondere leichter flüchtige organische Siliziumverbindungen in das Trägergas. Dies bedeutet, dass zusätzlich zu dem in den Tröpfchen enthaltenen Silizium weiteres aus der Gasphase detektiert wird und somit ein erhöhter Messwert ausgegeben wird. Auch eine Kühlung des Plasmarumes brachte keine befriedigende Verbesserung. Dies bedeutet wiederum, dass dieses Verfahren für Gase unbekannter Zusammensetzung mit hohen Konzentrationen an organischen Siliziumverbindungen (insbesondere leichtflüchtige) ohne eine Umwandlung organischem Siliziums in anorganisches Silizium nicht geeignet ist. Um die Flüchtigkeit organischer Substanzen zu vermeiden, wurde eine vollständige Umsetzung der organischen Siliziumverbindungen vor Einspritzen in den Detektor zu SiO_2 angestrebt. SiO_2 kann durch die ICP-OES-Methode für Flüssigkeiten gut zu detektieren werden. Allerdings konnte mit den am DVGW-EBI vorhandenen Apparaturen keine vollständige Umsetzung erreicht werden, so dass diese Optimierungsmöglichkeit nicht zum Erfolg geführt hat und keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten. Somit wurde beschlossen, dass für die weiteren Untersuchungen eine Einzelbestimmung der organischen Siliziumverbindungen mit der GC-MS-Methode durchgeführt werden soll.

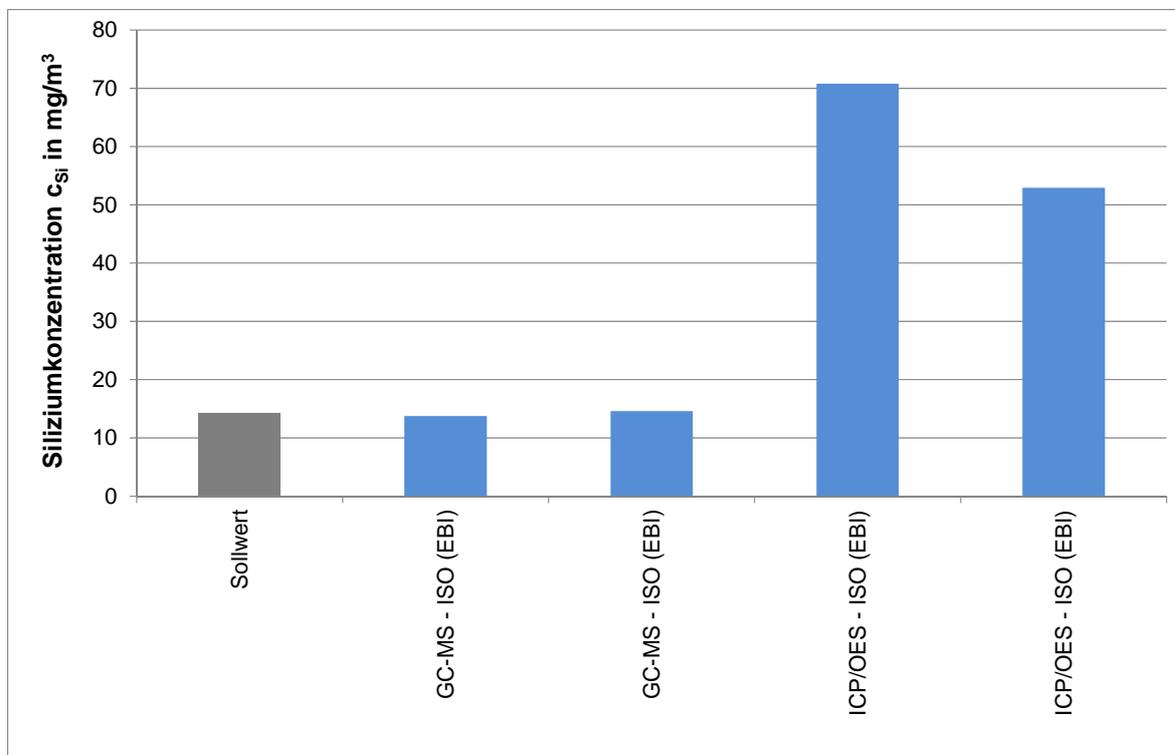


Abb. 4.3: Ergebnisse Prüfgasflasche – Methodenvergleich DVGW-EBI (GC-MS, ICP-OES)

Vorgehensweise

Das Gas (ca. 10 L/h) wird für mehrere Stunden durch fünf in Reihe geschaltete Waschflaschen geleitet. Die Gasmenge wird mit Hilfe einer nassen Gasuhr bestimmt. Falls der Druck im Biogas nicht ausreichend sein sollte, wird eine Pumpe nach den Waschflaschen zwischengeschaltet. Als Waschflüssigkeit wird Isopropanol genutzt. Je nach eingesetzter Waschflüssigkeit und sonstigen Rahmenbedingungen müssen die Waschflaschen während des Sptionsvorgangs gekühlt werden. Die beladene Waschflüssigkeit wird mit einem GC-MS untersucht. Es wird eine HP5MS-Säule verwendet.

Kalibrierung

Da beim verwendeten Analyseverfahren eine Einzelbestimmung der Komponenten erfolgt, muss jede Substanz einzeln kalibriert werden. Hierzu werden die organischen Siliziumkomponenten in Isopropanol in definierter Konzentration gelöst und die erhaltenen Lösungen als Standards verwendet. Diese Standards werden derart verdünnt, dass eine Fünfpunktkalibrierung durchgeführt werden kann.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Laborergebnisse

Um die Verfahren objektiv miteinander vergleichen und die Wiederfindungsrate bestimmen zu können, wurden Laborversuche bei Fraunhofer Umsicht, OGE und DVGW-EBI mit einem Prüfgas durchgeführt. Da kommerziell keine zertifizierten Prüfgase erhältlich sind, wurde das Prüfgas selbst hergestellt. Die Zusammensetzung des Prüfgases ist Tab. 4.5 zu entnehmen. Als Grundgas wurde Methan verwendet.

Tab. 4.5: Zusammensetzung Prüfgasflasche

Verbindung	Komponenten	Konzentration in mg/m ³ (NTP)
Hexamethyldisiloxan	L2	2,1
Hexamethylcyclotrisiloxan	L3	1,9
Octamethyltrisiloxan	L4	1,3
Octamethylcyclotetrasiloxan	D3	1,9
Decamethyltetrasiloxan	D4	1,9
Decamethylcyclopentasiloxan	D5	1,7
Dodecamethylcyclohexasiloxan	D6	1,6
Trimethylsilanol	TMS	1,9
	Summe	14,2

Bei den Laborversuchen wurde die Probenahme identisch zu den Feldversuchen durchgeführt. Es wurden dieselben Probenahmebehälter und -gerätschaften eingesetzt. Ebenfalls wurde immer derselbe Gasdruckminderer verwendet und darauf geachtet, dass dieser mit Siloxanen gesättigt war. Nach Abschluss der Optimierungsphase wurden von DVGW-EBI zwei Gasproben, von OGE eine Gasprobe und von Fraunhofer Umsicht zwei Gasproben mit unterschiedliche Adsorptionsröhrentypen untersucht. Die Auswertung für das Zweibettverfahren erfolgte anschließend auf zwei Arten. Insgesamt wurden drei gemeinsame Messungen durchgeführt, bei denen letzte Optimierungen vorgenommen wurden. Das Ergebnis der optimierten Messung ist in Abb. 4.4 dargestellt. Aus Abb. 4.4 ist zu erkennen, dass bis auf die Adsorption mit TENAX die Ergebnisse der Gesamtsiliziumbestimmung sehr gut mit dem Sollwert übereinstimmen. Dies bedeutet, dass TENAX als alleiniges Adsorptionsmittel für die Bestimmung von organischen Siliziumbestimmungen im Biogas als nicht optimal angesehen werden kann. Die größte Abweichung mit 26 % weist die Adsorption mit dem 2-Bett-Adsorptionsröhrchen mit Berechnung von D3 und D6 (2-Bett 1, s. Tab. 4.6) auf. Ansonsten liegen die Abweichungen vom Sollwert zwischen 3 und 9 % (TENAX nicht betrachtet). Diese Abweichungen können akzeptiert werden. Somit sind die drei Messverfahren „Absorption mit Isopropanol/GC-MS-Analyse“, „Gasprobenahme mit Zylinder/ICP-OES“ und „2-Bett-Adsorptionsröhrchen/GC-MS-Analyse nach Thermodesorption“ grundsätzlich vergleichbar.

Um die Unterschiede bei den einzelnen Messungen bei der adsorptiven Methode zu verstehen, müssen die Einzelwerte betrachtet werden. Tab. 4.6); ist zu entnehmen, dass für das **adsorptive Verfahren** eine Verschiebung der großen Siloxane hin zu kleineren stattfindet. D6 weist eine erheblich niedrigere Konzentration auf als der Sollwert. Dagegen liegen die ermittelten Werte für D4 und D5 deutlich über dem

Sollwert. Ursache sind wahrscheinlich Reaktionen während der Thermodesorption, die bei 300 °C stattfindet. In Abb. 4.5 sind TENAX-, 2-Bett- und 3-Bett-Adsorption miteinander verglichen. Während die Messungen mit 2-Bett- und 3-Bett-Adsorptionsröhrchen für L2 bis L4 vergleichbar zum Sollwert liegen, sind die Abweichungen untereinander bei den Si-Verbindungen D4, D5 und TMS größer (s. Tab. 4.6). Insgesamt werden diese Verbindungen vom 2-Bett-Röhrchen am besten zurückgehalten. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Sandwich-Packung insgesamt eine mittlere Adsorptionsstärke aufweist, bei der die cyclischen Si-Verbindungen und das polare TMS gut adsorbiert und desorbiert werden können, während auf dem 3-Bett-Röhrchen diese Substanzen so stark adsorbiert werden (Chemisorption), dass sie bei der Thermodesorption nicht mehr vollständig desorbieren und in das GC/MS überführt werden können. Es ist daher sinnvoll, bei Probenahmen neben TENAX-Röhrchen verstärkt 2-Bett-Röhrchen gefüllt mit TENAX/Unicarb einzusetzen, um cyclische und polare Si-Verbindungen besser zu erfassen.

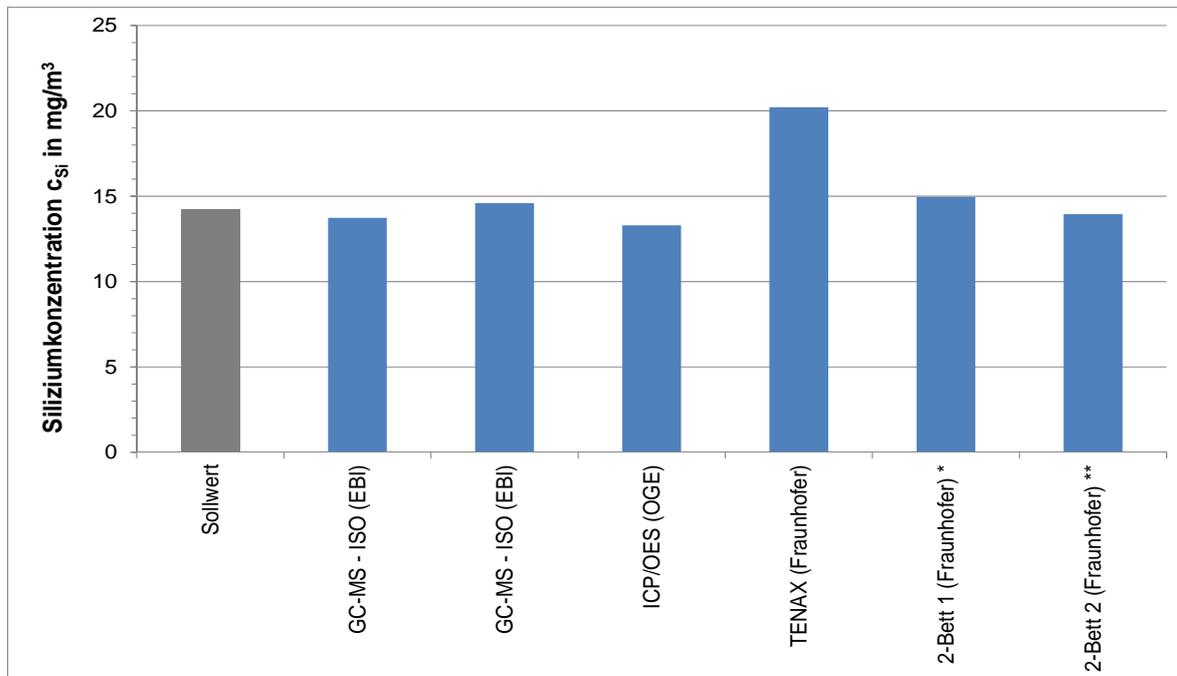


Abb. 4.4: Ergebnisse bei der Probenahme aus der Prüfgasflasche unter Laborbedingungen

*mit Berechnung von D3 und D6 (Messung 2 in Tab. 4.6);

** ohne Berechnung von D3 und D6 (Messung 3 in Tab. 4.6)

Tab. 4.6: Ergebnisse Bestimmung der Einzelkomponenten des Prüfgases bei Probenahme mit dem Adsorptionsverfahren von Fraunhofer Umsicht

Si	Einheit	Messung 1 Tenax	Messung 2 2-Bett 1 ^a	Messung 3 2-Bett 2 ^a	Prüfgas Soll
L2	mg/m ³	8,52	2,99	2,95	2,1
L3	mg/m ³	2,97	2,13	2,17	1,9
L4	mg/m ³	0,32	0,57	0,65	1,3
D3	mg/m ³	0	1,92	0	1,9
D4	mg/m ³	3,99	3,59	3,87	1,9
D5	mg/m ³	1,18	3,4	4,01	1,7
D6	mg/m ³	0	0,23 ^b	0	1,6
TMS	mg/m ³	3,47	0,34	0,47	1,9

a: Summe der Konzentrationen der Röhrchen vorne, hinten und nach der Konditionierung.

b: Berechnete Werte aus den TIC-Flächen mit Siloxan L2 als Basis.

2-Bett 1: mit Berechnung von D3 und D6, 2-Bett 2: ohne Berechnung von D3 und D6

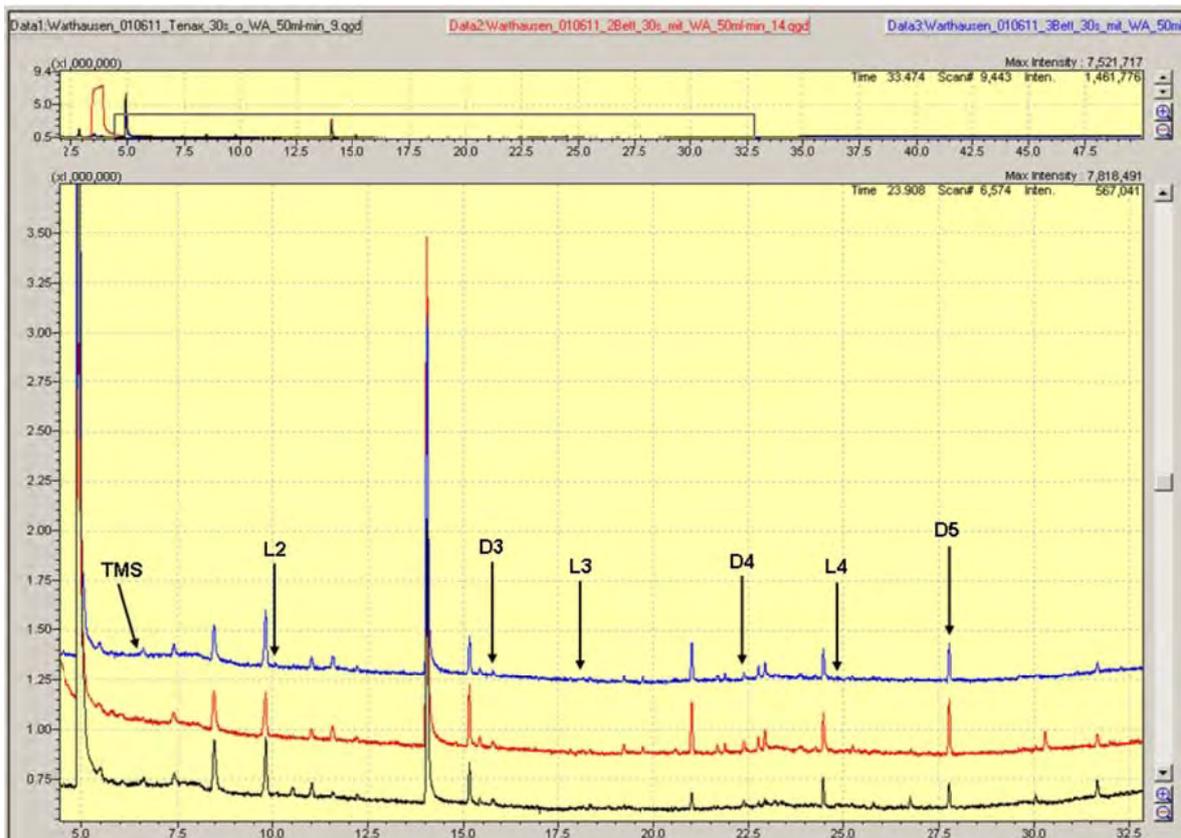


Abb. 4.5: Vergleich Ergebnisse Adsorption mit TENAX (schwarz), 2-Bett (rot) und 3-Bett (blau)

4.4.2 Einflussfaktoren auf die Messung

Da die Laborversuche mit einem trockenen Gas durchgeführt wurden, wohingegen insbesondere Biorohgas zusätzlich große Anteile an CO_2 und Wasserdampf enthalten, wurden Untersuchungen zum Einfluss von CO_2 und Feuchte auf die Messung/Probenahme durchgeführt.

Die adsorptive Methode kann durch Feuchte und CO_2 negativ beeinflusst werden, wenn die Beladungsfläche zu klein gewählt wird. Eine Auswirkung auf die Ergebnisse konnte bei den untersuchten Probenahmebedingungen nicht identifiziert werden.

Die Methode mit einem Gaszylinder als Sammelgefäß kann durch Kondensationseffekte beeinträchtigt werden, so dass auf den Taupunkt geachtet werden muss. Ansonsten bestehen keine Beeinträchtigungen durch Feuchte und CO_2 .

Die absorptive Methode kann durch Feuchte und CO_2 beeinflusst werden, da die Feuchte auskondensiert und somit die Waschflüssigkeit verdünnt und sich damit die Matrix verändert. Ebenfalls kann das CO_2 in der Matrix gelöst werden und die Löslichkeit von organischen Siliziumverbindungen beeinflussen. Um den Einfluss zu bewerten zu können, wurden die bei der Messung in Reihen geschalteten 5 Waschflaschen einzeln untersucht. Zu beachten ist, dass die hier gezeigten Messungen bei einer fast leeren Prüfgasflasche durchgeführt wurde, so dass die Konzentration an organischen Siliziumverbindungen nicht mit anderen Versuchen verglichen werden können. Die einzelnen Vergleiche erfolgten jedoch parallel an einem aufgeteiltem Prüfgasstrom. In Abb. 4.6 ist zu erkennen, dass im trockenen Gas die organischen Siliziumverbindungen im Wesentlichen in der erste und der zweiten Waschflasche zu finden sind. Die organischen Siliziumverbindungen wurden dagegen bei feuchtem Gas in Spuren noch in Waschflasche 3 aufgefangen. Dies bedeutet, dass der Einfluss von Feuchte, wie sie in Rohbiogasen auftreten kann, gering ist. Dennoch sind mehrere Waschflaschen in Reihe zu empfehlen. Eine Verdünnung der Proben durch kondensiertes Wasser verursacht nur einen vernachlässigbaren Fehler.

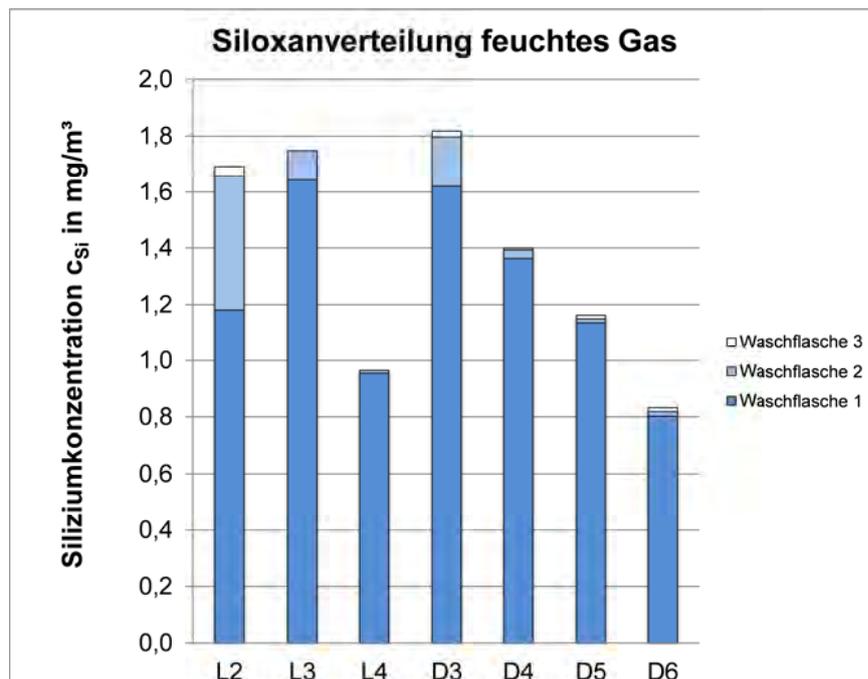
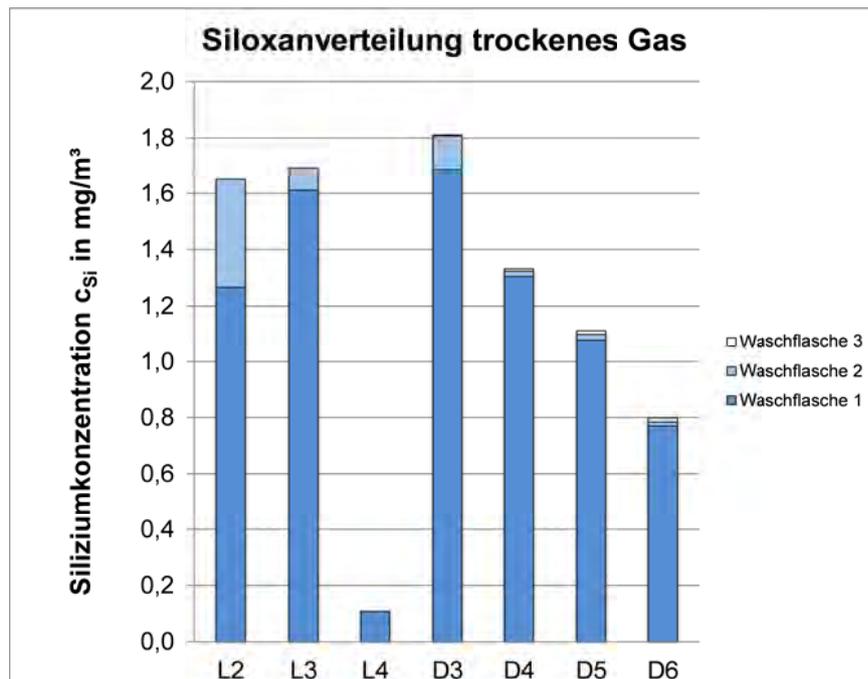


Abb. 4.6: Einfluss Feuchte auf die Verteilung der Siliziumverbindungen in den Waschflaschen bei der absorptiven Probenahme

Der Einfluss von CO₂ wurde ebenfalls untersucht. In Abb. 4.7 ist deutlich eine Verschiebung in der Anreicherung der organischen Siliziumverbindungen zu den hinteren Waschflaschen zu erkennen. Da die Verschiebung nur bis in die vierte Waschflasche stattfand, reichen ebenfalls die fünf genutzten Waschflaschen aus.

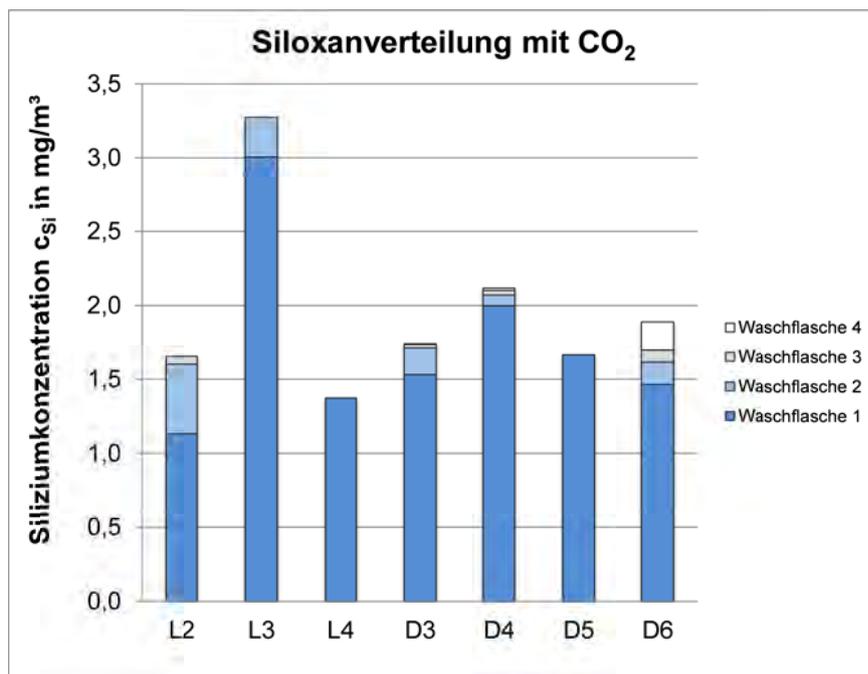
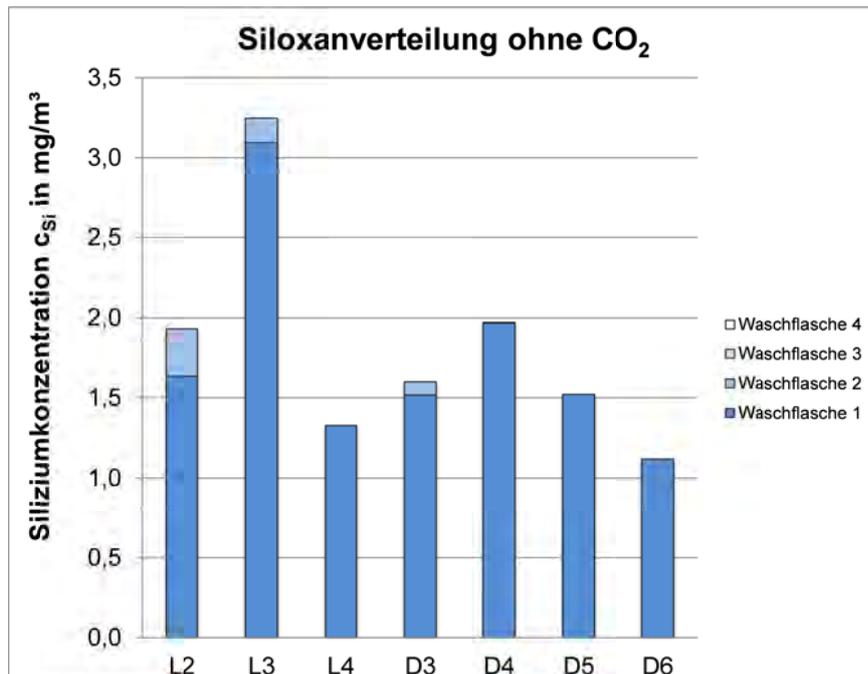


Abb. 4.7: Einfluss CO₂ auf die Verteilung der Siliziumverbindungen in den Waschflaschen bei der absorptiven Probenahme

4.4.3 Vergleich der Verfahren bei Realgasmessungen

Es wurden drei Vergleichsmessungen in Realgasen durchgeführt. Die ausgewählten Anlagen wiesen in vorherigen Stichproben höhere Siliziumkonzentrationen auf. Zwei Versuche zeigten aufgrund von zu niedrigen Siliziumkonzentrationen keine Ergebnisse. Der dritte Versuch im Realgas wurde an einer Kläranlage im drucklosen Gasstrom durchgeführt. Die Methoden wurden parallel angewendet. Insgesamt wurden zwei Messserien an dieser Anlage durchgeführt. Messserie 1 erfolgte vormittags, Messserie 2 erfolgte nachmittags. Vormittags wurden alle drei Methoden angewendet und nachmittags nur noch die absorptive und die Methode mit dem Gaszylinder. Die adsorptive und die Methode mit dem Gaszylinder wiesen Probenahmezeiten kleiner 2 Minuten auf. Bei der absorptiven Methode wurde dagegen eine Probenahmezeit von ca. 2 h eingehalten. Diese Unterschiede bei Probenahmezeiten können grundsätzlich zu Unterschieden bei der Messung führen, da Schwankungen der Gaszusammensetzungen innerhalb der Messperiode auftreten können. In Abb. 4.8 sind die Ergebnisse dargestellt und es ist deutlich zu erkennen, dass die Ergebnisse der Methode mit dem Gaszylinder in der ersten Messserie deutlich unter den anderen Werten liegen. Mögliche Ursache ist, dass die Probenahme bei Umgebungsdruck erfolgt ist. Um nun den zur Analyse benötigten Druck im Zylinder zu erreichen, wird der Zylinder mit Stickstoff auf ca. 2 bar Überdruck aufgepresst und somit das Probegas weiter verdünnt. Dies kann eventuell dazu führen, dass zu geringe Werte gemessen werden. In der zweiten Messserie fällt auf, dass das Ergebnis der absorptiven Methode deutlich von dem Ergebnis der ersten Messserie abweicht. Eine eindeutige Erklärung konnte nicht gefunden werden. Jedoch können aufgrund von schwankenden Gaszusammensetzungen im Realgas sehr unterschiedliche Konzentrationen ermittelt werden. Insgesamt kann festgestellt werden, dass bei Realgasmessungen noch weiterer Untersuchungsbedarf besteht, da die Ursachen für die Abweichungen nicht klar zu identifizieren sind.

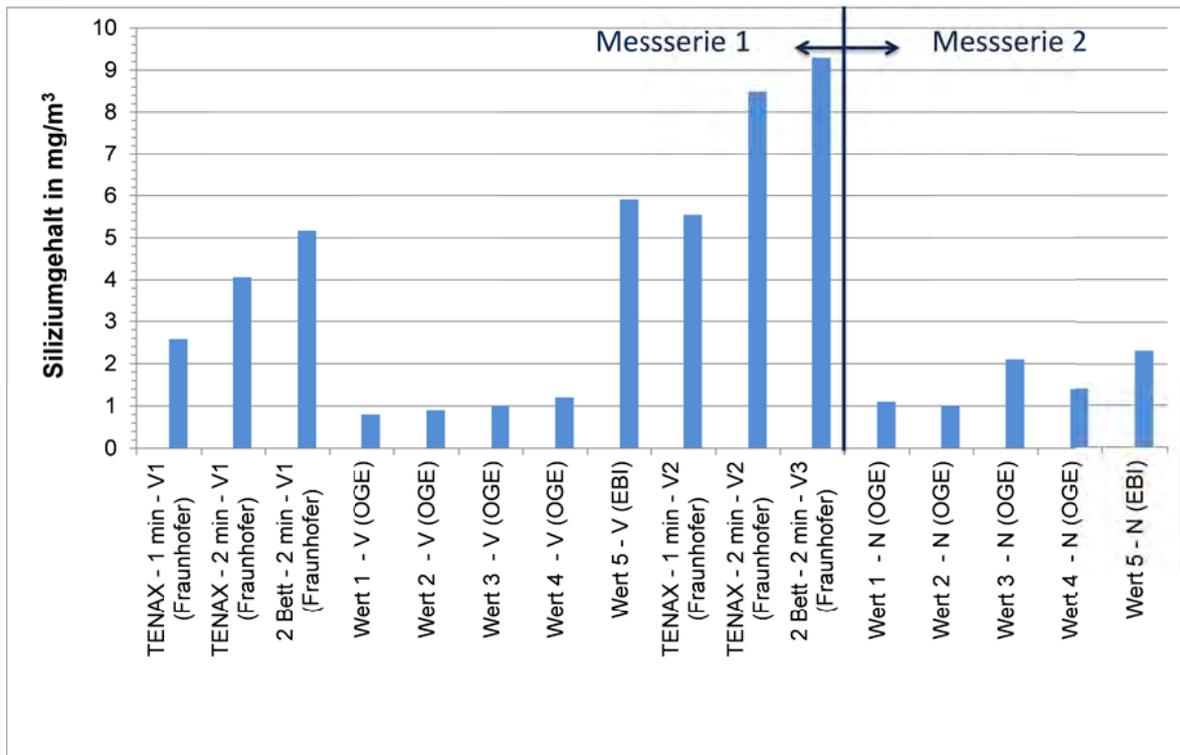


Abb. 4.8: Ergebnisse Siliziummessungen bei Realgasversuchen

4.4.4 Fazit Probenahme und Analyse von organischen Siliziumverbindungen

Für die Probenahme und Analyse von siliziumorganischen Verbindungen existieren viele unterschiedliche Messverfahren und Probenahmemethoden, die alle nicht standardisiert sind. Aufgrund von diversen Einflussfaktoren wie z.B. Materialien, Betriebsbedingungen, Analysebedingungen und Kalibriermöglichkeiten können nicht vergleichbare Ergebnisse erzeugt werden. Im Rahmen dieses DVGW-Forschungsprojekt wurden drei Si-Messverfahren (Methode mit Gaszylinder, adsorptives und absorptives Verfahren) verglichen. In Labormessungen mit einem Prüfgas konnten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Bei den Realgasmessungen lagen dagegen größere Abweichungen zwischen den Verfahren vor, die auf folgende Aspekte zurückgeführt werden könnten:

- Langzeitmessung mit integralem Wert können im Gegensatz zu punktuellen Stichproben aufgrund von Konzentrationsschwankungen zu deutlich unterschiedlichen Werten führen. Dies bedeutet, dass Messungen über einen längeren Zeitraum oder mehrere Messungen mit ausreichendem Zeitabstand immer notwendig sind, um klare Aussagen treffen zu können

- Die Methode mit Gaszylinder benötigt einen Mindestdruck und ist somit nicht für drucklose Gasströme geeignet.
- Summenwerte können verglichen werden. Allerdings werden beim adsorptiven System verschiedene Komponenten berechnet, so dass erhöhte Werte erzeugt werden können.

5 Monitoring Aufbereitungsverfahren

5.1 Messaufbau und Messprogramm

5.1.1 Messstellen

Abb. 5.9 zeigt schematisch die örtliche Zuordnung der Messstellen auf den Biogasanlagen. Die aufbereiteten Biogase wurden vor der Konditionierung und die Rohbiogase nach der Grobentschwefelung analysiert. Die Abgase wurden nach der Schwachgasbehandlung beprobt.

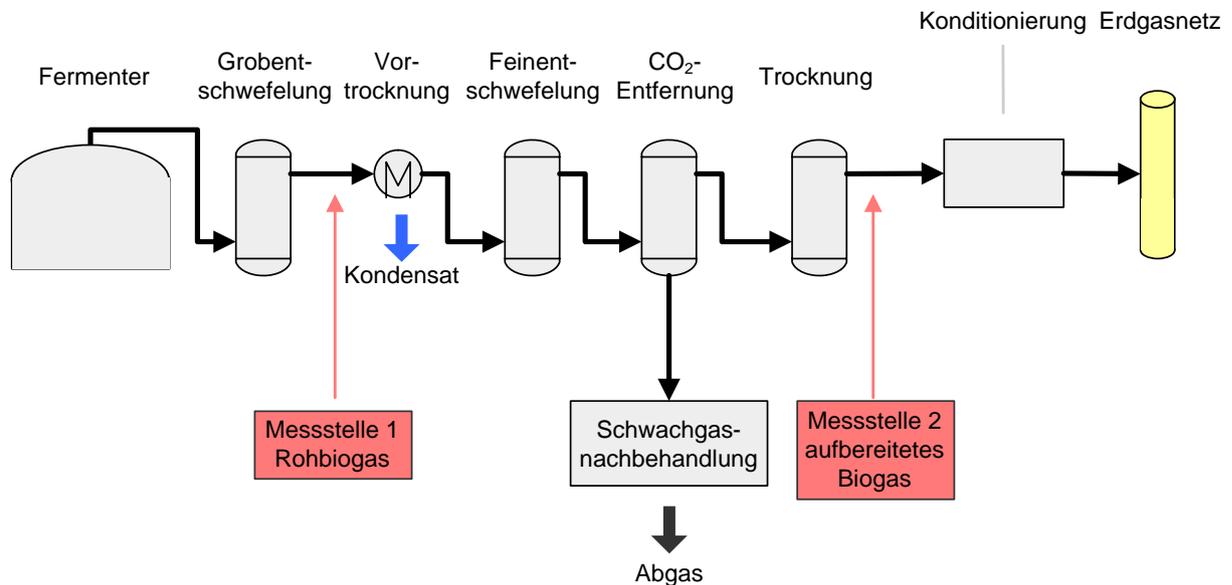


Abb. 5.9: Messstellen Gaskomponenten Rohbiogas und aufbereitetes Biogas

5.1.2 Messaufbau und Messprogramm

Im Rahmen des Messprogramms wurden insgesamt 6 Einspeiseanlagen beprobt. Diese Anlagen setzen als Aufbereitungstechnologien die beim vorangegangenen Messprogramm nicht zur Verfügung stehenden chemischen Wäschen (Amin und Puratreat[®] R+) und ein Membranverfahren ein. Bei zwei Anlagen werden nachwachsenden Rohstoffe als Substrat eingesetzt. Eine Anlage verwendet nachwachsende Rohstoffen und Gülle, eine Anlage Lebensmittelreste und zwei Anlagen biogene Reststoffe und Gülle.

DVGW-EBI führte Messungen an zwei Anlagen (Membran und Aminwäsche) durch. DBI-GTI beprobte drei Anlagen (Amin- und Puratreat[®] R+ - Wäsche), E.ON NBT eine Anlage mit Aminwäsche. Die Beprobungen der Anlagen wurden als Stichproben-

messungen und mehrtägige kontinuierliche Messungen ausgeführt. Analysiert wurden das Rohbiogas und das aufbereitete Gas .

Folgenden Komponenten wurden analysiert:

- gasförmige Hauptbestandteile (CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2 , O_2)
- korrosive Bestandteile: Schwefelwasserstoff (H_2S), Ammoniak (NH_3)
- Chlor- und Fluorverbindungen (Summenwert)
- Silizium (Summenwert, berechnet aus Einzelwerten)
- Kohlenwasserstoffe bis C_6 und aromatische Verbindungen (BTEX)
- organische Säuren (z. B. Essigsäure) und Alkohole und weitere Kohlenwasserstoffe
- Gasfeuchte

Die kontinuierlichen Messungen wurden mit Sensormesssystemen ausgeführt, die Stichprobenmessungen als Vor-Ort-Probenahmen mit anschließender Laboranalytik.

5.1.3 Kontinuierliche Messungen

Für die kontinuierliche Messung wurden das INCA Bio 04 der Firma Union Instruments GmbH, das SR 2 Bio der Firma Sewerin GmbH sowie ein Messsystem der Firma ABB Automation GmbH eingesetzt (Tab. 5.7). Bei der quasi-kontinuierlichen Messung erfolgte je nach Messgerät alle 10 s bis 16 min eine Probenahme für die Komponenten Methan und Kohlenstoffdioxid und alle 10 s bis 64 min. für die Komponenten Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Stickstoff wurde rechnerisch ermittelt.

Tab. 5.7: Eingesetzte Messtechnik für kontinuierliche Messungen

Komponente	Messgerät	Messbereich	Auflösung	Fehler	Sensor
CH ₄	INCA Bio 04	0 – 100 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
CO ₂	INCA Bio 04	0 – 100 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
O ₂	INCA Bio 04	0 – 21 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±3% v. MBEW	EC
H ₂ S	INCA Bio 04	0 - 5000 ppm	1 ppm	±3% v. MBEW*	EC
H ₂	INCA Bio 04	0 - 5000 ppm	1 ppm	±3% v. MBEW*	EC
CH ₄	SR 2 Bio	0 – 100 Vol.-%	1 Vol.-%*	±3% v. MBEW	WLD
CO ₂	SR 2 Bio	0 – 100 Vol.-%	1 Vol.-%*	±3% v. MBEW	WLD
O ₂	SR 2 Bio	0 – 25 Vol.-%	0,1 Vol.-%	±3% bei 20,9 Vol.-%	EC
H ₂ S	SR 2 Bio	4 - 2000 ppm	2 ppm*	±10% bei 40 ppm	EC
NH ₃	SR 2 Bio	2 - 5100 ppm	1 ppm	±6% bei 50 ppm	EC
CH ₄	Uras	0 – 100 Vol.-%	0,4 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
CO ₂	Uras	0 – 100 Vol.-%	0,4 Vol.-%	±1% v. MBEW	NDIR
O ₂	Magnos	0 – 100 Vol.-%	50 ppm	±2% v. MBEW	paramagnetisch
H ₂ S	Limas	0 – 3000 ppm	2,5 ppm	±1% v. MBEW	UV
H ₂	Caldos	0 – 10 Vol.-%	100 ppm	±2% v. MBEW	WLD

v. MBEW = vom Messbereichsendwert
 WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor
 EC = Elektrochemischer Sensor

5.1.4 Stichprobenmessungen

Die folgenden Komponenten wurden vor Ort beprobt und im Labor bestimmt:

- Gasförmige Hauptbestandteile (CH₄, H₂, CO₂, N₂, O₂)
- Korrosive Bestandteile: Schwefelwasserstoff (H₂S), Ammoniak (NH₃), Mercaptane, COS
- Gesamtschwefel
- Chlor-, Fluor, Brom- und Jodverbindungen, gesamt
- Silizium, gesamt
- Kohlenwasserstoffe bis C₆ und aromatische Verbindungen (BTEX)
- organische Säuren (z. B. Essigsäure) und Alkohole

Die Stichprobenmessungen erfolgten mit den in Tab. 5.8 und Tab. 5.9 beschriebenen Messmethoden. Zur Probenahme der verschiedenen Spurenkomponenten wurden

an den jeweiligen Messstellen entweder Gaszylinder gefüllt oder das Messgas in einer flüssigen Lösung oder in einem Adsorptions-Röhrchen angereichert und anschließend im Labor analysiert. Soweit möglich wurden standardisierte Verfahren verwendet. Für zahlreiche Spurenstoffe wie Siloxane oder höhere Kohlenwasserstoffe existieren keine standardisierten Probenahme- und Analyseverfahren.

Tab. 5.8: Eingesetzte Verfahren für die Stichprobenmessungen (Teil 1)

Stoffgruppe Laborbestimmung	Bestimmungsgrenze (inkl. Probenahme)	Untersuchungsverfahren
Permanentgase, Kwst bis C ₆	0,05 Vol.-% (PG) 0,05 Vol.-% (Kwst)	GC-FID/WLD ohne Anreicherung DIN 51 872-4, DIN EN ISO 6974-3
H ₂	10 ppm	GC-WLD
H ₂ S, COS, Mercaptane	< 0,2 mg/m ³	Absorption in 35 % KOH, potentiometrische Titration mit Ag ⁺ , DIN 51855-6
H ₂ S, COS, Mercaptane	< 0,2 mg/m ³	GC-PFPD, DIN51855-8
Gesamt-S	1 mg/m ³ (S)	UV-Fluoreszenz DIN EN ISO 20846
Gesamt-S, Cl, F, J, Br	7 mg/m ³ (S) 14 mg/m ³ (Cl) 4 mg/m ³ (F) 14 mg/m ³ (Br) 14 mg/m ³ (J)	Gasprobenahmebeutel, Wickbold: DIN EN 24 260 IC: DIN EN ISO 10304-1
Alkohole (bis C ₄), qualitativ	qualitativ	GC-MS ohne Anreicherung in Anlehnung an DIN 51405
Org. Säuren (bis C ₄)	< 30 mg/m ³	dest. H ₂ O - Adsorptionslösung IC-UV, GC-FID
Sonstige Kohlenwasserstoffe	< 0,1 mg/m ³	KW-Index (berechnet als Hexan), GC-MS (EBI- Hausmethode)
Ammoniak	< 0,02 mg/m ³	0,01 m H ₂ SO ₄ -Adsorptionslösung, Photometrischer Küvettest nach DIN 38406 E5-1
Ammoniak	< 0,02 mg/m ³	0,01 m H ₂ SO ₄ -Adsorptionslösung, Titration nach DIN 38406-E5-2
Organische Siliziumverbindungen	< 0,1 mg/m ³	Absorptionsprobenahme (EBI-Hausmethode), GC- MS (EBI-Hausmethode)
Organische Siliziumverbindungen	< 0,1 mg/m ³	Adsorptionsmethode (Fraunhofer Hausmethode), GC-MS (Fraunhofer Hausmethode) basierend auf DIN EN ISO 16017-1
Organische Siliziumverbindungen	< 0,2 mg/m ³	Probenahme mit Stahldruckflasche (OGE Hausmethode), ICP-OES (OGE Hausmethode)
Gesamt-Si	< 0,1 mg/m ³	Absorptionsprobenahme (EBI-Hausmethode), GC- MS (EBI-Hausmethode)

Tab. 5.9: Eingesetzte Verfahren für die Stichprobenmessungen(Teil 2)

Stoffgruppe Vor-Ort-Bestimmung	Bestimmungsgrenze (inkl. Probenahme)	Untersuchungsverfahren
CH ₄ , CO ₂	0,1 Vol.-%	NDIR
O ₂	0,1 Vol.-%	paramagnetische Sauerstoffmessung
H ₂ S	1 mg/m ³	UV- Absorption
Relative Feuchte	± 2,5 %rF ± 0,5 °C	Kapazitive Feuchtemessung Temperatur
Taupunkt	± 1 °C	Metalloxid Feuchtesensor

5.1.5 Beprobte Anlagen

Die im DVGW-Forschungsvorhaben G 1/03/10 untersuchten Biogasanlagen sind alles Einspeiseanlagen, die in H-Gas-Netze einspeisen. Insgesamt wurden 6 Langzeitmessungen mit einer Messdauer von 8 bis 34 Tagen und 22 Stichprobenmessungen und durchgeführt (s. Tab. 5.1). Anlage 5 konnte viermal für jeweils einen Tag beprobt werden. An Anlage 6 konnte nur eine Stichprobenmessung durchgeführt werden.

Bei der Ergebnisdarstellung wurden auch die Daten der DVGW-Forschungsvorhaben G1/07/07 „Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“ [39] und G1/03/10 „Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung“ [40] hinzugefügt. Bei diesen Forschungsvorhaben wurden vom Rohbiogas insgesamt 60 Stichproben und 24 Langzeitmessungen zwischen 6 und 34 Tagen an Biogasanlagen mit und ohne Einspeisung durchgeführt (s. Tab. 5.2).

In diesem Bericht werden die Messungen den folgenden Substraten zugeordnet.

- NawaRo nachwachsende Rohstoffe
- Gülle Wirtschaftsdünger
- Reststoffe Nicht über die Biotonne eingesammelte Biomasse wie z. B. Reste aus der Lebens- und Futtermittelherstellung, Reste aus der Verarbeitung landwirtschaftlicher Rohstoffe, Garten- und Parkabfälle
- Bioabfälle Biotonne
- Kläranlage kommunale Abwasserreinigung

Tab. 5.1: Messungen Biogasanlagen Biogas Monitoring II

Anlage	CO ₂ -Abtrennverfahren	Hauptsubstrat	Anzahl Stichproben	Dauermessung 1 in d	Dauermessung 2 in d
1	DEA	NawaRo	2	13	-
2	DEA	NawaRo	4	10	8
3	DEA	NawaRo/Gülle	4	34	-
4	Membran	Reststoffe	4	13	8
5	Chem. Wäsche	Reststoffe	7	4x1	-
6	Chem. Wäsche	Reststoffe	1	-	-

Tab. 5.2: Messungen Biogasanlagen andere DVGW-Messprogramme

Aufbereitung	Substrat	Anzahl Stichproben	Anzahl kontinuierliche Messung (Dauer in d)
DWA	NawaRo	9	4 (9, 9, 6, 6)
DWW	NawaRo	8	4 (15, 7, 8, 10)
DEA	NawaRo	6	3 (10, 8, 13)
-	NawaRo	6	2 (22, 11)
Genoserb	NawaRo	4	2 (8, 10)
-	Gülle	6	2 (22, 11)
DWW	NawaRo/Gülle	4	1 (22)
DEA	NawaRo/Gülle	4	1 (34)
-	NaWaRo/Gülle	5	2 (15, 15)
DWA	Reststoffe	6	1 (7)
Chemische Wäsche	Reststoffe	8	4 (1, 1, 1, 1)
Membran	Reststoffe	4	2 (13, 8)
-	Reststoffe	11	3 (6, 6, 14)
-	Bioabfall	16	4 (8, 7, 6, 5)
-	Kläranlage	6	1 (30)

5.1.6 Grundlagen zur Auswertung

Die aus den Stichproben- und Dauermessungen erhaltene Datenmenge (im Weiteren Stichprobenmenge genannt) wurde in diesem Bericht nach statistischen Methoden aufbereitet und im Wesentlichen in Diagrammen dargestellt. Um die Auswertung der Stichprobenmenge anschaulich zu gestalten, wurden folgende Größen verwendet:

- Mittelwert
- Standardabweichung
- Median

- gestutztes Mittel
- Quintil
- Minimumwert (Min)
- Maximumwert (Max)

Durch die Angabe dieser Werte können nun der maximale Schwankungsbereich inklusive der Extremwerte, der extremwertebereinigte Bereich und ein mittlerer Anhaltswert sowie die Streuung abgelesen werden. Zur Darstellung in Diagrammen wurden der Median, die Quintile und die Minimum- bzw. Maximumwerte aller Stichprobenmengen der beprobten Biogasanlagen auf die Substrate aufgeschlüsselt zusammengefasst und aufgetragen.

Mittelwert

Das arithmetische Mittel gibt den Durchschnitt einer Stichprobenmenge wieder und berechnet sich wie folgt

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Der Mittelwert erfasst alle Werte der Stichprobe inklusive der Extremwerte/Ausreißer und dient als Basis für die Medianwertberechnung.

Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung. In diesem Bericht erfasst die Standardabweichung alle Werte der Stichprobenmenge und gibt die Streuung des arithmetischen Mittelwerts wieder. Sie berechnet sich wie folgt:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

Median

Der Median gibt den Wert wieder, der die Stichprobenmenge halbiert. Dieser Median wird durch Ausreißer geringer beeinflusst als das arithmetische Mittel. Der Median berechnet sich wie folgt und bezieht sich auf die Mittelwerte der einzelnen Stichproben und Dauermessungen inklusive der Extremwerte/Ausreißer:

$$\bar{x} = x_{\frac{n+1}{2}} \quad \text{für eine ungerade Anzahl von Stichproben}$$

$$\bar{x} = x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1} \quad \text{für eine gerade Anzahl von Stichproben}$$

Gestutztes Mittel

Das gestutzte Mittel ist der Mittelwert einer um einen prozentualen Anteil der höchsten bzw. niedrigsten Stichproben reduzierten Stichprobenmenge. In diesem Bericht werden die höchsten und die niedrigsten 20 % der Stichprobenmenge von der Gesamtmenge entfernt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass das gestutzte Mittel den Bereich widerspiegelt, in dem die Biogaszusammensetzungen sich zumeist bewegen und die Schwankungen aufgrund von Extremwerten nicht berücksichtigt werden. Da das gestutzte Mittel nur geringfügig vom Mittelwert abweicht, wird das gestutzte Mittel im Bericht nicht weiter untersucht.

Quintil

Durch die Quintil wird die Stichprobenmenge, die im Vorfeld der Größe nach steigend angeordnet wird, in fünf gleiche Teile aufgeteilt. In diesem Bericht werden die Quintilen 2, 3 und 4 in den Diagrammen als Bereich angegeben.

Minimum- und Maximumwerte

Die Minimum- und Maximumwerte geben den höchsten und den niedrigsten Wert der Stichprobenmenge wider. Sie sind ein Maß für die maximale Schwankungsbreite.

Datenaufbereitung

Die aufgenommenen Daten eines Substrats werden in einem ersten Schritt entsprechend Tab. 5.1 aufbereitet. können die für diesen Bericht relevanten Daten entnommen werden. Aus den Datensätzen (Stichprobe 1 bis 5) werden die Daten für das Diagramm berechnet und für alle Substrate entsprechend Tab. 5.2 in einer Tabelle zusammengefasst und als Diagramm entsprechend Abb. 5.1 dargestellt.

Tab. 5.1: Beispieltabelle aller Stichproben für ein Substrat und eine Komponente i

	Mittelwert	Standard- abweichung.	gestutztes Mittel = 80 % der Messwerte	Median	Median berechnet
Stichprobe 1	53,4	0,5	53,3	53,3	
Stichprobe 2	52,9	0,1	52,9	52,9	
Stichprobe 3	52,2	0,1	52,2	52,2	
Stichprobe 4	53,8	0,8	53,9	53,8	
Stichprobe 5	52,7	0,2	52,7	52,6	
Diagramm					52,9
	QUINTIL (80%)	Minimum	Maximum	QUINTIL (20%)	Anmerkung
Stichprobe 1		52,1	63,0		
Stichprobe 2		51,7	53,5		
Stichprobe 3		51,8	53,1		
Stichprobe 4		45,2	56,2		
Stichprobe 5		52,1	53,7		
Diagramm	53,4	51,7	56,2	52,7	

Tab. 5.2: Beispieldatentabelle für Abb. 5.1

	Median	QUINTIL (80%)	Minimum	Maximum	QUINTIL (20%)
Substrat 1	52,9	53,7	45,2	63,0	51,9
Substrat 2	54,6	56,5	50,0	58,0	53,6
Substrat 3	51,8	53,7	47,8	54,1	50,4
Substrat 4	63,5	64,6	58,0	67,4	62,2

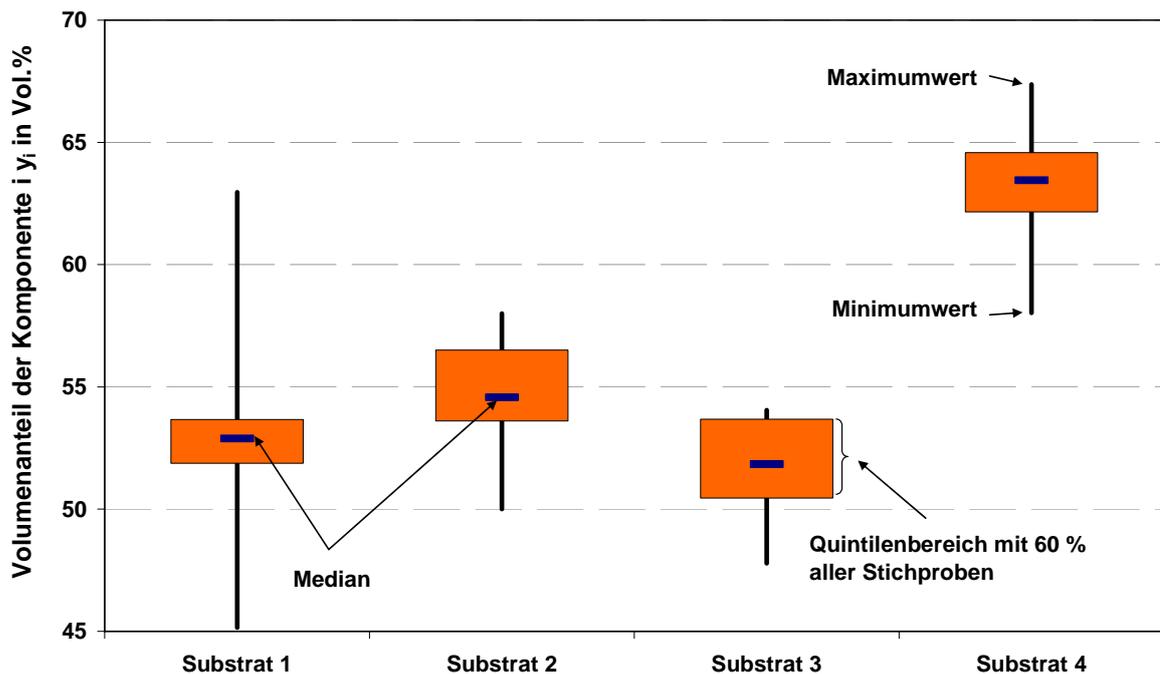


Abb. 5.1: Beispiel der grafischen Auswertung mit statistischen Methoden

Substrat 1 weist weit auseinander liegenden Minimum- und Maximumwerte auf und der Quintilenbereich ist klein. Diese Konstellation weist darauf hin, dass die Biogasanlagen bei Substrat 1 ein Biogas mit geringen Konzentrationsschwankungen und einer größeren Anzahl an Ausreißern erzeugt. Solche Schwankungen können z. B. aufgrund von Rühraktivitäten und Fütterungen entstehen. Substrat 3 dagegen weist einen größeren Quintilenbereich bei gleichzeitig eng beieinander liegenden Minimum- und Maximumwerten auf. Diese Konstellation lässt eine stabile Biogasanlage vermuten, die weder Ausreißer noch auffallend große Schwankungen aufweist.

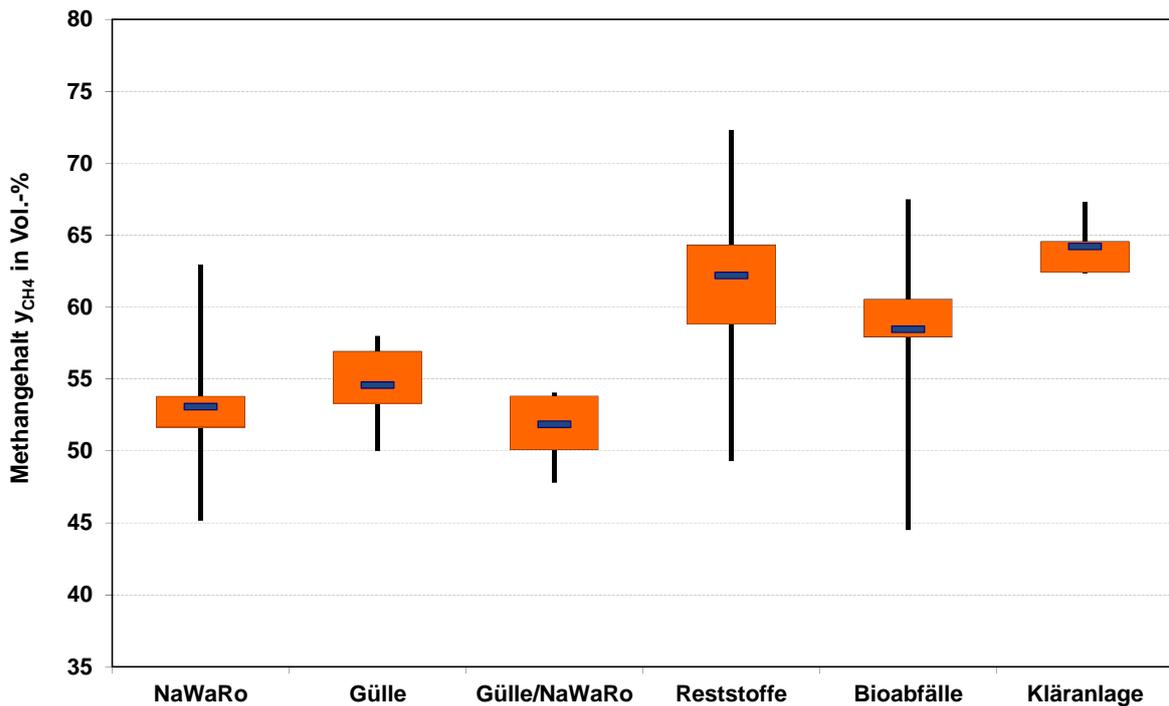
Der Median zeigt innerhalb des Quintilenbereich, ob Schwankungen eher in Richtung höhere oder niedrigere Konzentrationen/Gehalte weisen.

5.2 Stichprobenanalysen Rohbiogas

5.2.1 Methan

Wie in Abb. 5.1 zu erkennen ist, weisen NawaRo-Anlagen den niedrigsten Methangehalt mit durchschnittlich 52 - 53 Vol.-% auf. Im Vergleich dazu können Reststoff- und Abfallanlagen Methangehalte deutlich höhere Gehalte zwischen 65- und 75 Vol.-% erreichen. Diese hohen Gehalte können z. B. durch Einbringung von Proteinen

und Fetten erzeugt werden. Im Mittel liegen die Gehalte jedoch zwischen 58 und 65 Vol.-%, wobei Anlagen mit Reststoffe im Allgemeinen höhere Methangehalte erzeugen als Bioabfallanlagen. Auffällig sind die großen Spannweiten bei den NawaRo-, den Reststoff- und Bioabfall-Anlagen mit teilweise über 20 Vol.-%. Bei den Reststoff- und Bioabfallanlagen können diese Spannweiten bei einer Anlage auftreten, da die eingesetzten Substrate sehr unterschiedlichen in der Zusammensetzung sein können. Bei den NawaRo-Anlagen sind die Spannweiten einer Anlage üblicherweise bedeutend geringer, da der Methangehalt im Wesentlichen durch die Substrate und die Fahrweise bedingt werden und diese bei NawaRo-Anlagen gegenüber z. B. Reststoffen sehr gleichmäßig ist.



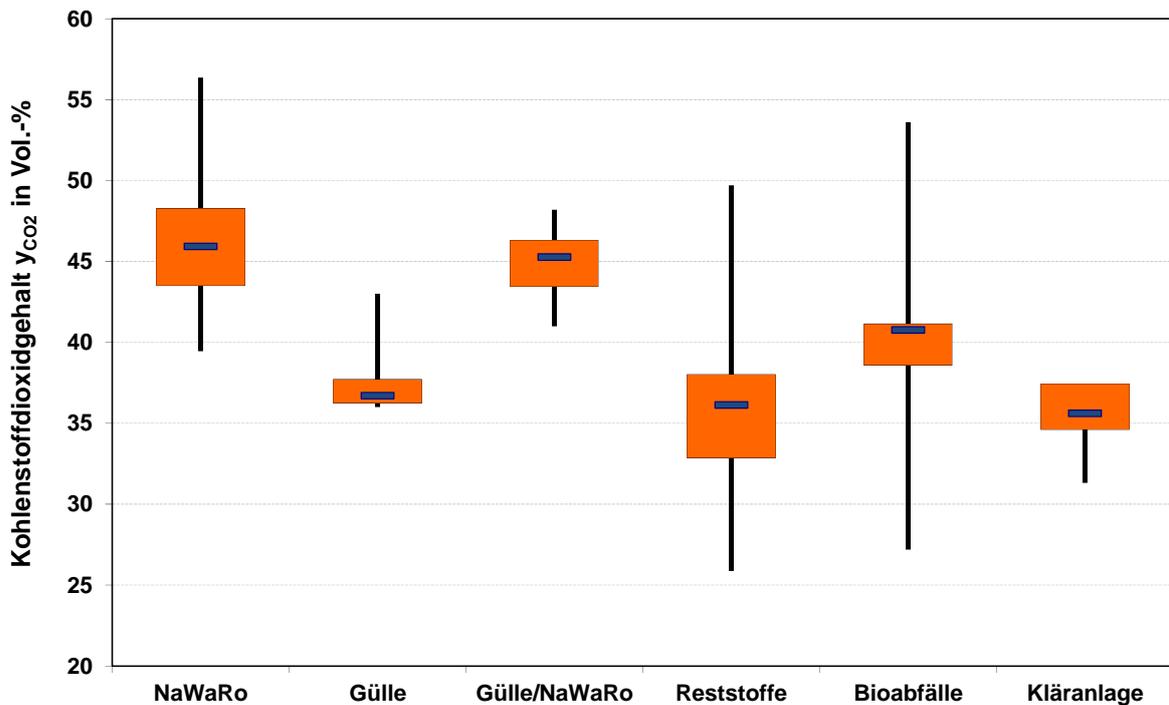
NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	26
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	12
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	18
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	-

Abb. 5.1: CH₄-Gehalte

5.2.2 Kohlenstoffdioxid

Einsatzsubstrate mit hohen Methananteilen (Reststoffe, Bioabfälle, Kläranlagen) weisen einen niedrigeren Kohlenstoffdioxidanteil auf als Substrate mit geringeren Methananteilen. Wie Abb. 5.2 zu entnehmen ist, variieren die Kohlenstoffdioxidanteile bei den einzelnen NaWaRo-Anlagen recht stark (bis 17 Vol.-%). Bei Reststoff- und

Abfall-Anlagen sind äquivalent wie bei den Methangehalten große Spannweiten von bis zu 25 Vol.-% zu beobachten. Bedingt durch hohe Luftbeimischraten lag der durchschnittlich gemessene Kohlenstoffdioxidanteil bei Gülle-Biogasanlagen nur bei ca. 37 Vol.-%. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei gleichen Luftzumischraten auch der Kohlenstoffdioxidanteil annähernd gleich ist wie bei NaWaRo- und NaWaRo/Gülle-Anlagen.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	26
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	12
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	18
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	-

Abb. 5.2: CO₂-Gehalte im Rohbiogas

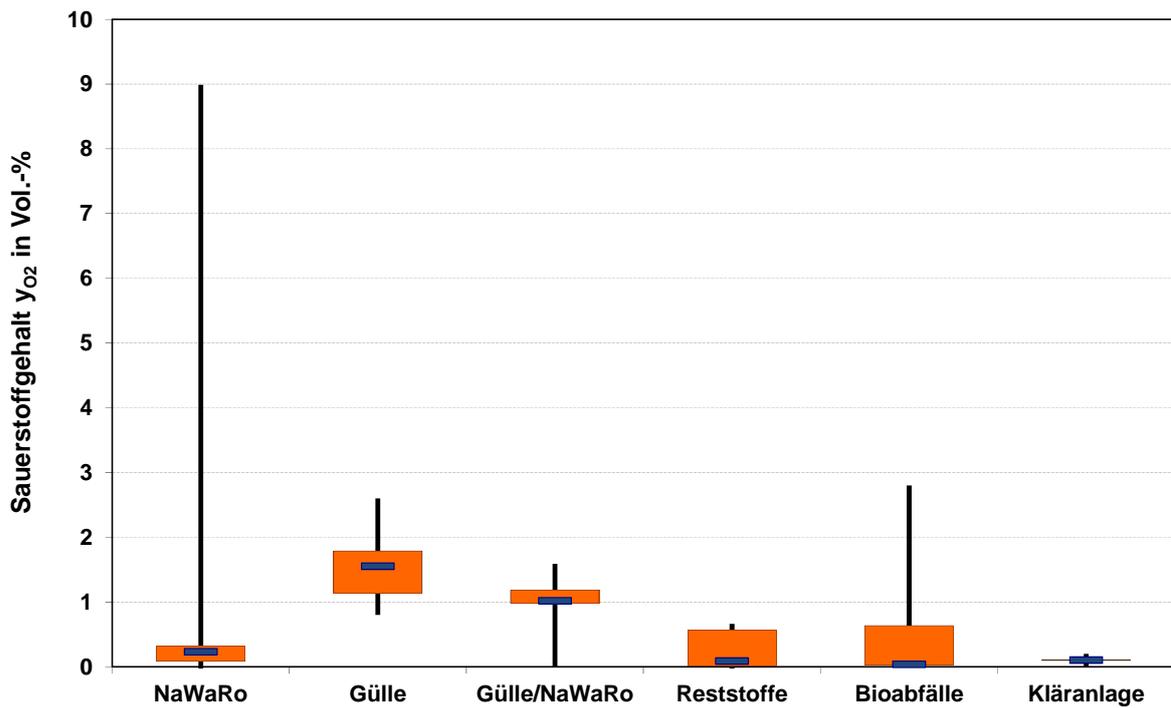
5.2.3 Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelkomponenten

Sauerstoff und Stickstoff gelangen hauptsächlich durch Einblasen von Luft für die Entschwefelung und bei der Substratzugabe (z.B. innerhalb der Hohlräume im Substrat) in den Fermenter und somit in das Rohbiogas [41]. Der in den Fermenter eingebrachte Sauerstoff wird dabei teilweise bis komplett bei der Biogasentschwefelung verbraucht (biologische Entschwefelung). Aus diesem Grund finden sich bei allen Biogasanlagen, welche eine biologische Entschwefelung im Fermenter mit Luft betreiben, meist Sauerstoff- und immer Stickstoffanteile im Rohbiogas. Bei Anlagen ohne biologische Entschwefelung (z.B. Entschwefelung mit Eisenhydroxid) wird ebenfalls häufig Sauerstoff, aber zumindest Stickstoff gefunden, welcher durch die Substratzufuhr eingebracht wird und nicht komplett durch Mikroorganismen abgebaut wird. Der dabei nachgewiesene Anteil ist jedoch sehr klein und liegt in einer Größenordnung unter 0,5 Vol.-%. Sauerstoff. Der Sauerstoffabbaugrad wird durch die Siedlungsfläche für die Mikroorganismen bestimmt, der gerade bei Anlagen ohne Grobentschwefelung mit Luft/Sauerstoff meist gering ist.

Ein Überblick über die gemessenen Sauerstoff- und Stickstoffanteile ist in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 dargestellt. Auffällig ist, dass bei zwei vermessenen NaWaRo-Anlagen kurzzeitig während einer Dauermessung auch sehr hohe Sauerstoffanteile (bis zu 9 Vol.-%) nachgewiesen wurden. Da bei Dauermessungen Stickstoff nicht direkt gemessen werden konnte, ist keine Aussage über die Qualität der Messung zu machen. Dies bedeutet, dass kurzfristige Lufteinbrüche in der Anlage detektiert wurden oder dass ein Messfehler vorlag. Allerdings erscheinen diese Ausreißer bei Betrachtung des Medianes und des Quintilenbereichs nicht problematisch. Zusätzlich ist in einer nachgeschalteten Aufbereitungsanlagen im Allgemeinen eine Vergleichmäßigung der Gasschwankungen zu beobachten, so dass kurzfristige Schwankungen keine Auswirkungen auf die Qualität des Biogases H/L haben.

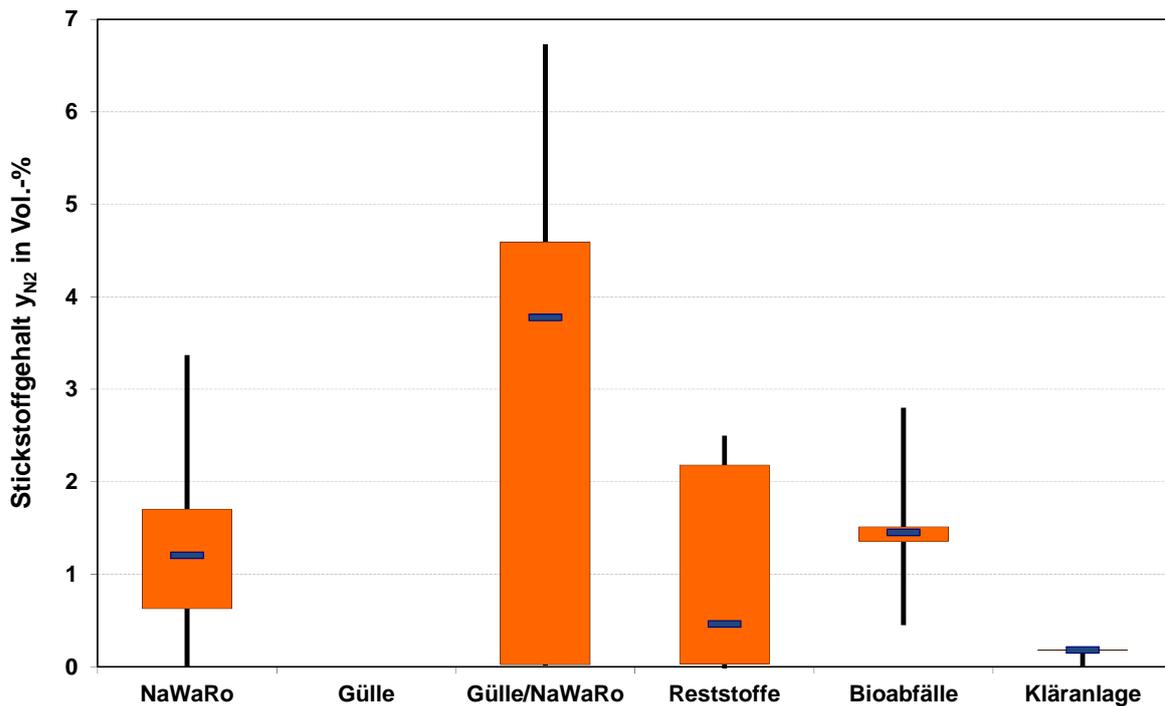
Die durchschnittlich höchsten Sauerstoff- und Stickstoffanteile wurden bei Güllebasierten Anlagen sowie bei Anlagen, welche Reststoffe und Bioabfälle einsetzen, registriert. Aufgrund der bei diesen Substraten auftretenden hohen Schwefelwasserstoffbeladungen wurde entsprechend viel Luft zu Entschwefelung zugegeben.

Im Durchschnitt wurden die geringsten Luftanteile bei einspeisenden Anlagen (Nawaro und Reststoffe) gefunden, da diese häufig nicht mit Luft im Fermenter entschwefeln. Die geringen Luftanteile bei Kläranlagen sind auf die geringeren Schwefelwasserstoffanteile bei der Biogasentstehung zurückzuführen.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	25
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	14
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	7

Abb. 5.3: O₂-Gehalte im Rohbiogas

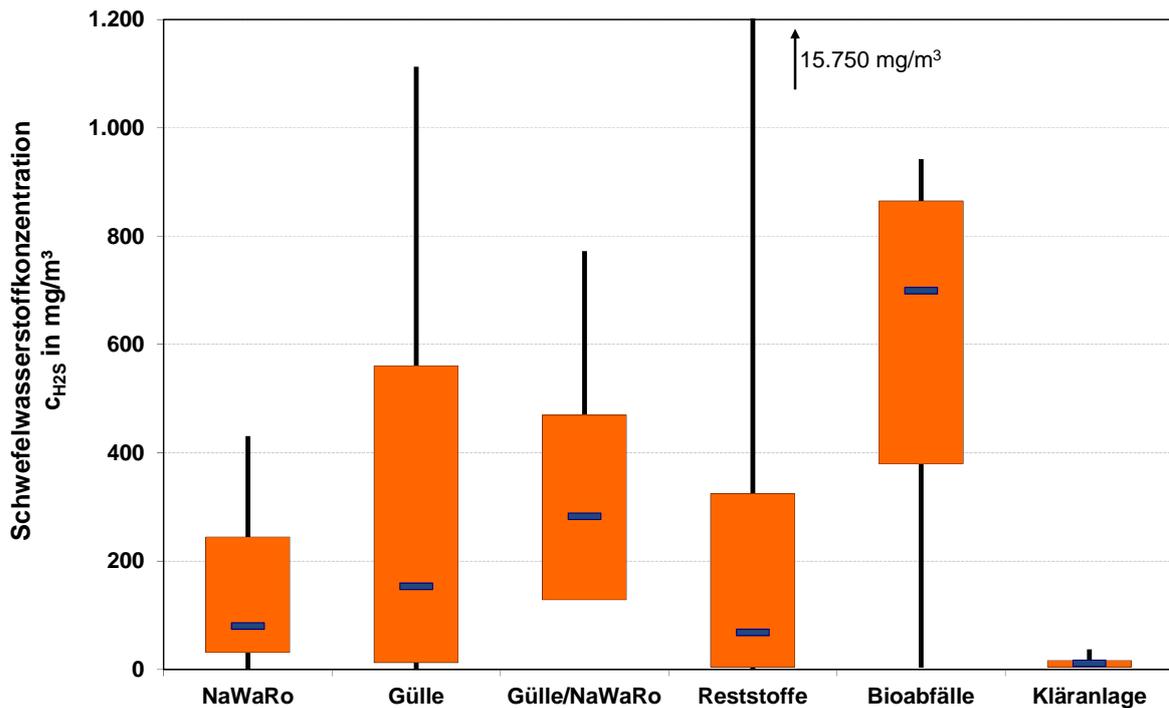


NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	25
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	14
	< BGR	-
Bioabfälle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	7

Abb. 5.4: N₂-Gehalte im Rohbiogas

Aufgrund der Tatsache, dass die meisten untersuchten Anlagen bereits im Fermenter eine Entschwefelung mittels Luft bzw. Eisensalz durchführen, ist eine Betrachtung bezüglich der tatsächlich entstehenden Anteile an Schwefelwasserstoff nur eingeschränkt möglich. Bei einer Betrachtung der einzelnen Substratklassen ist auffällig (s. Abb. 5.5, dass Biogase aus Kläranlagen sehr geringe Schwefelwasserstoffanteile (< 40 mg/m³) beinhalten. Die höchsten mittleren Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden bei Bioabfallanlagen gemessen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass über den Biomüll viel Schwefel eingetragen wird und nur begrenzt Besiedlungsfläche für

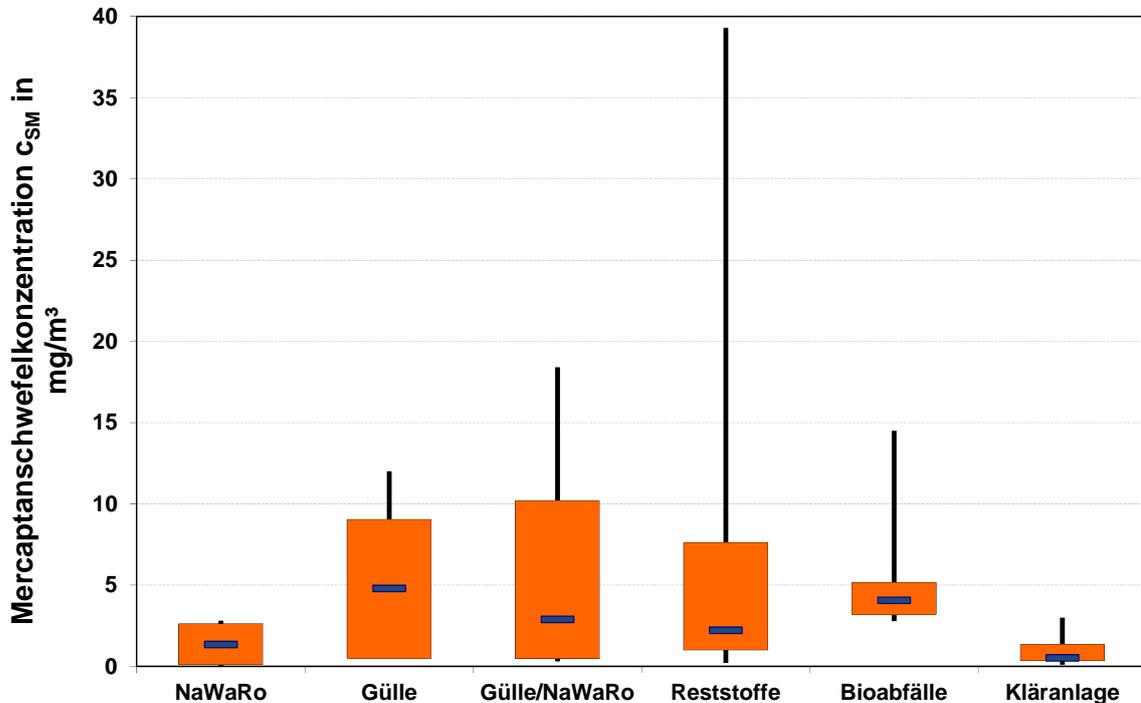
die Grobentschwefelung mit Luft zur Verfügung steht. Insgesamt höhere mittlere Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden bei Anlagen mit Gülle gefunden, obwohl diese zur Entschwefelung mit hohen Luftzugaben arbeiten. Die höchsten ermittelten Schwefelwasserstoffkonzentrationen von bis zu 15.750 mg/m³ bei einer Reststoffanlage ist darauf zurückzuführen, dass diese Anlage eine externe Entschwefelung betreibt und nicht im Fermenter vorentschwefelt, so dass am Messpunkt ein Biogas zur Verfügung stand, das noch nicht grobentschwefelt war.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	28
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	8
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	12
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	25
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	-

Abb. 5.5: H₂S-Konzentrationen im Rohbiogas

Neben Schwefelwasserstoff werden im Rohbiogas auch Mercaptane nachgewiesen. Die höchsten mittleren Mercaptanschwefelkonzentration konnten in Gülle-Anlage und Bioabfallanlagen nachgewiesen werden (s. Abb. 5.6). Diese betragen in der Regel bis zu 5 mg/m³. Deutlich niedriger lagen die durchschnittlichen Mercaptanschwefelkonzentrationen in Reststoff-, Kläranlagen und NaWaRo-Anlagen.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	3
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	3
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	1
Bioabfälle	als definierter Messwert	15
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	2

Abb. 5.6: Mercaptan-Konzentrationen im Rohbiogas

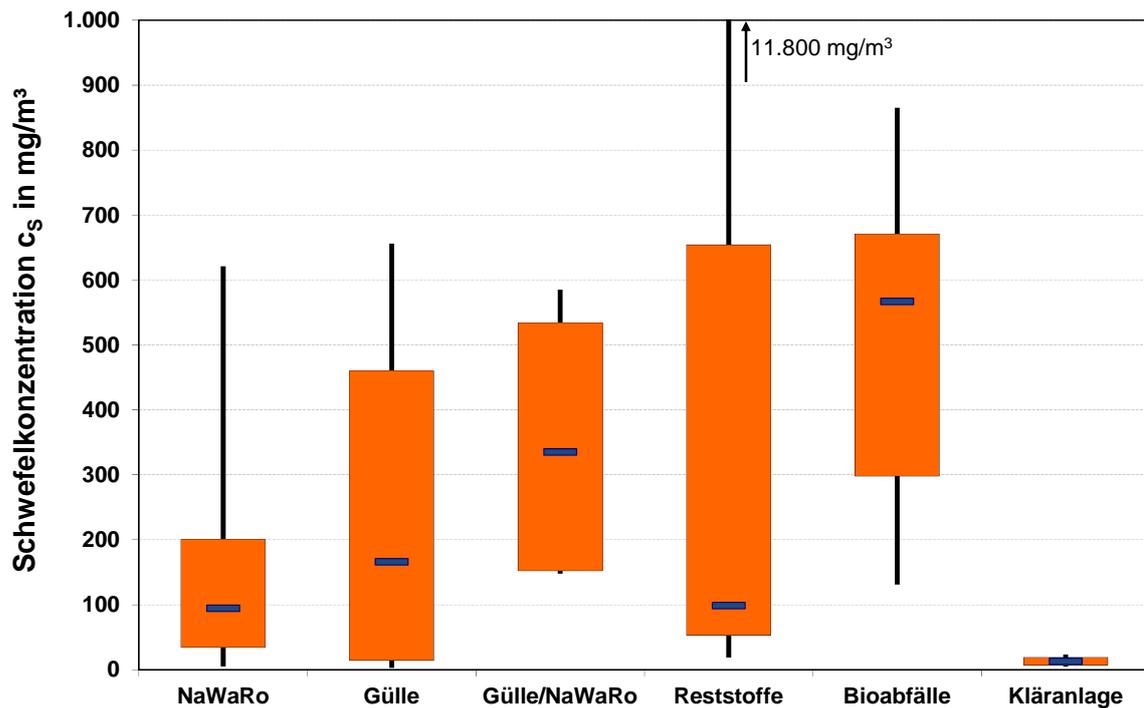
Bei den betrachteten Biogasanlagen lagen die Carbonylsulfid-Konzentrationen (COS) häufig unterhalb der Nachweisgrenze (s. Tab. 5.3). Bei den Reststoffanlagen konnte einmalig eine Konzentration von 0,6 mg/m³ gemessen werden. Die weiteren 4 Messungen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die maximal feststellbare

COS-Konzentration bei den betrachteten Kläranlagen betrug 0,4 mg/m³, 0,3 mg/m³ und 0,1 mg/m³ sowie 7,9 mg/m³, 2,1 mg/m³ und 0,7 mg/m³ bei NaWaRo/Gülle-Anlagen.

Tab. 5.3: Anzahl Stichproben COS-Messungen

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	7
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	6
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	4
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	2

Eine ähnliche Konzentrationsverteilung wie beim Schwefelwasserstoff ist bei einer Betrachtung des Gesamtschwefelgehaltes festzustellen. Die im Durchschnitt geringsten Gesamtschwefelgehalte wurden in NaWaRo- und Kläranlagen mit < 100 mg/m³ festgestellt (s. Abb. 5.7). Rohbiogase aus Reststoffanlagen weisen im Mittel Gesamtschwefelkonzentrationen von ca. 100 mg/m³ auf. Jedoch haben verschiedene Anlagen höhere Gesamtschwefelkonzentrationen von bis zu 650 mg/m³ gemessen. Die parallel gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration lag bei ca. 550 mg/m³. Vereinzelt können entsprechend der H₂S-Konzentration sehr hohe Konzentrationen auftreten wie z. B. 11.800 mg/m³. Zu beachten ist, dass die Proben für die Bestimmung der Gesamtschwefelkonzentration und die Messung des Schwefelwasserstoffs nacheinander erfolgte, was bei den starken Schwankungen des Schwefelwasserstoffs zu größeren Konzentrationsunterschieden führen kann. Mercaptane wurden zwar nachgewiesen, können den hohen Gesamtschwefelkonzentrationen aber nicht einwandfrei zugeordnet werden.



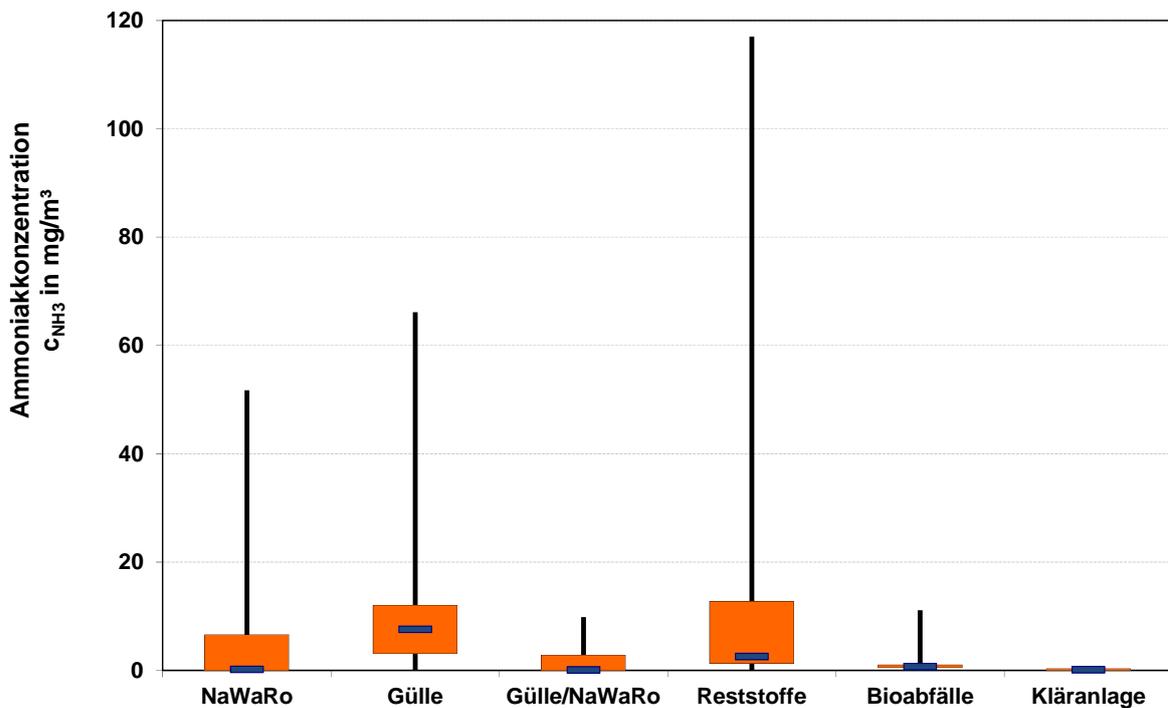
NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	1
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	9
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	20
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-

Abb. 5.7: Gesamtschwefelkonzentrationen im Rohbiogas

5.2.4 Ammoniak

Ammoniak konnte sowohl in den NawaRo- als auch in den Kläranlagen nur in geringen Mengen nachgewiesen werden (s. Kapitel 4). Die maximale Ammoniak-Konzentration betrug bei NawaRo-Anlagen 51,7 mg/m³, wobei durchschnittlich 0,2 mg/m³ festgestellt wurden (s. Abb. 5.8). Ähnliches gilt für Gülle- und Reststoffanlagen. Reine Gülleanlagen erreichten mittlere Konzentrationen von 7,6 mg/m³ und Spitzen bis zu 66 mg/m³. Gülle/NaWaRo-Anlagen weisen ein sehr weites Spektrum

auf, was sicherlich an der unterschiedlichen Güllemengenzugabe liegt. Bei Reststoffanlagen konnten Werte über 117 mg/m^3 und ein Durchschnitt von $2,5 \text{ mg/m}^3$ gemessen werden. Bei den betrachteten Kläranlagen wurden nur geringe Konzentrationen gemessen (max: $1,6 \text{ mg/m}^3$, durchschnittlich: $0,1 \text{ mg/m}^3$). Trotz der doch teilweise hohen Konzentrationen kann insgesamt festgehalten werden, dass Ammoniak üblicherweise kein Problem bei Biogasanlagen darstellt.

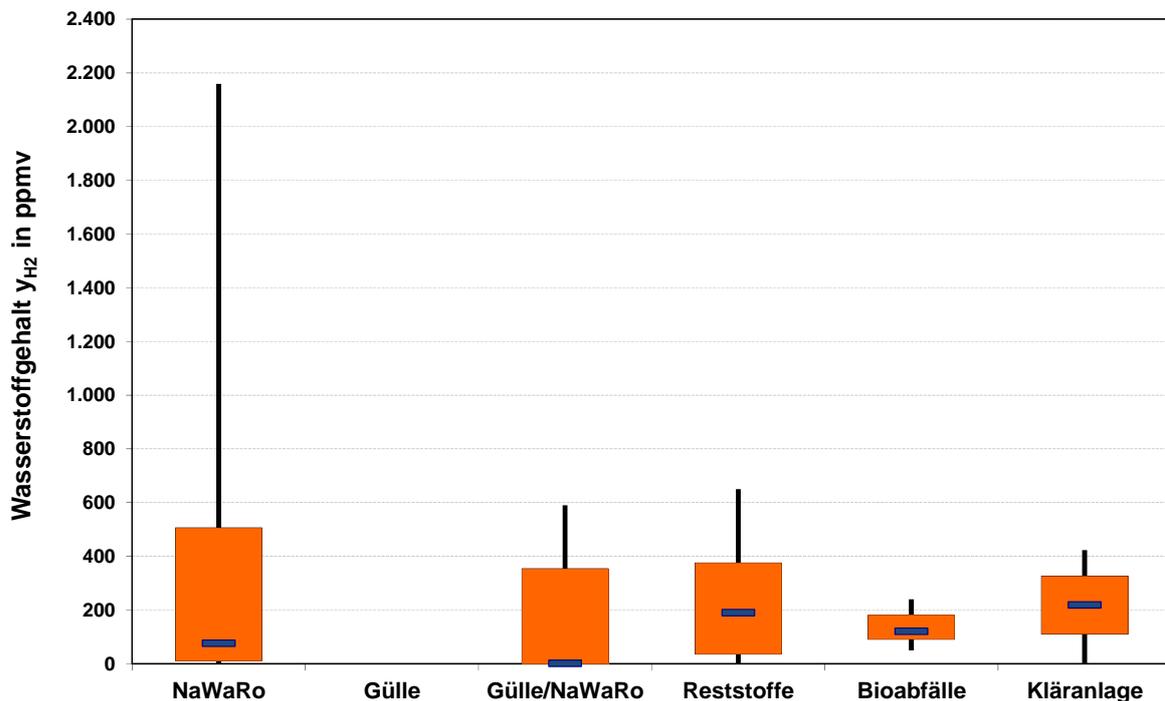


NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	23
	< BGR	2
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	6
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	10
	< BGR	2
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	19
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	1

Abb. 5.8: NH_3 - Konzentrationen im Rohbiogas

5.2.5 Wasserstoff

Der Wasserstoffgehalt im Biogas hängt stark vom eingesetzten Substrat ab. Wurden bei NawaRo-Anlagen bis zu 2.200 ppm H₂ gemessen, lagen die Werte bei Gülle-Anlagen unterhalb der Nachweisgrenze. Für Gülle/NaWaRo-Anlagen wurde einmalig eine Konzentration von 590 ppm gemessen. Bei 11 weiteren Messungen lagen unterhalb die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für die anderen betrachteten Substratklassen lag der Wasserstoffanteil in der Regel unterhalb von 400 ppm, wobei NawaRo-Anlagen im Durchschnitt 75 ppm, Reststoffanlagen 190 ppm, Bioabfallanlagen 120 ppm und Kläranlagen 220 ppm aufwiesen (s. Abb. 5.9).



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	9
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	7
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	2
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	5

Abb. 5.9: H₂-Gehalte im Rohbiogas

5.2.6 Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) konnten in allen Anlagen nachgewiesen werden. Die Anzahl der Stichproben kann Tab. 5.4 bis Tab. 5.7 entnommen werden. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei in Kläranlagen nachgewiesen. Jedoch fand sich bei Kläranlagen (5 Stichproben) ausschließlich Toluol in Konzentrationen von 6,7 bis 41 mg/m³. Der Median lag bei 28,5 mg/m³. Die anderen Komponenten konnten nicht nachgewiesen werden.

Tab. 5.4: Anzahl Stichproben Benzol

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	13
	< BGR	9
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-

Tab. 5.5: Anzahl Stichproben Toluol

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	24
	< BGR	-
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	19
	< BGR	5
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-

Tab. 5.6: Anzahl Stichproben Ethylbenzol

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	20
	< BGR	4
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	13
	< BGR	11
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

Tab. 5.7: Anzahl Stichproben o-, m-, p-Xylol

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	21
	< BGR	3
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	6
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	9
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

Aus Abb. 5.10 ist zu erkennen, dass insbesondere bei Reststoffe und Kläranlagen BTEX auftreten. Bei den Kläranlagen wurde in höheren Konzentrationen nur Toluol gefunden. Benzol, Ethylbenzol und die Xylole lagen sonst alle unterhalb der Bestimmungsgrenze.

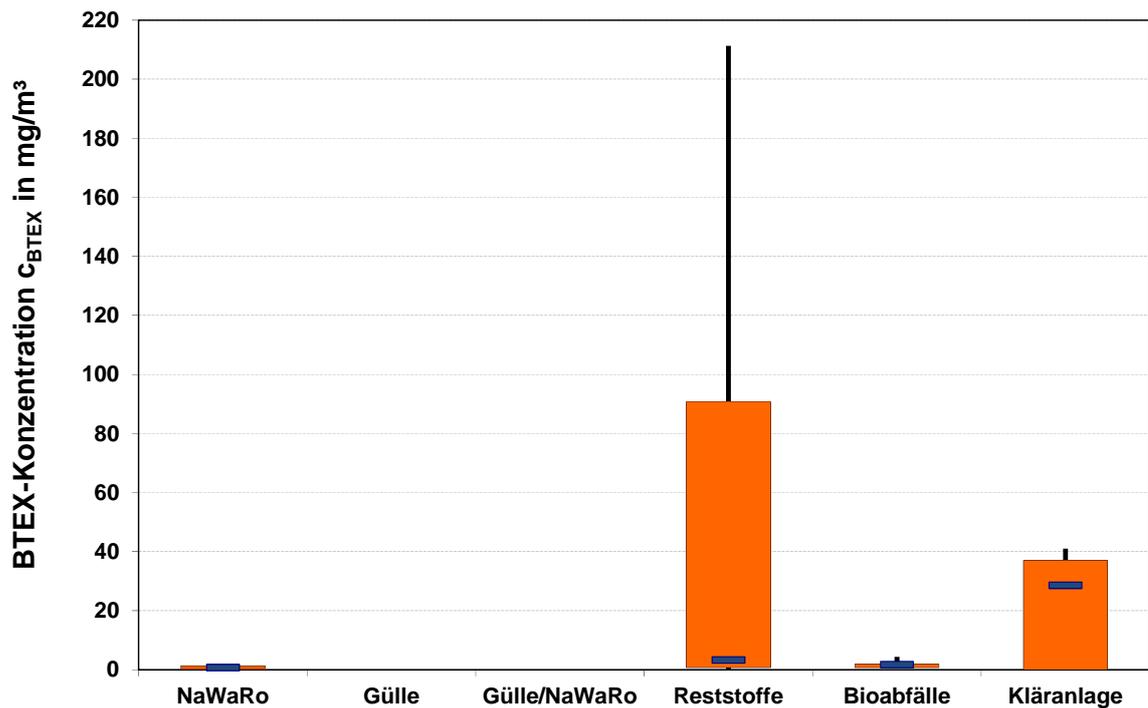


Abb. 5.10: Streuung BTEX- Konzentrationen

Bei einer Betrachtung der Messergebnisse für Reststoffanlagen (s. Abb. 5.11) ist das Bild nicht einheitlich. Bei 16 der untersuchten Stichproben konnte BTEX nur in geringen Mengen nachgewiesen werden, bei acht weiteren Stichproben erhöhte Konzentrationen bis zu $211 \text{ mg}/\text{m}^3$. Insbesondere Toluol und die Xylole tragen zu den hohen Konzentrationen bei. Die großen Schwankungen sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Menge sind auf die zugeführte Substratqualität zurückzuführen. Diese kann bei den eingesetzten Lebensmittelabfällen täglich schwanken.

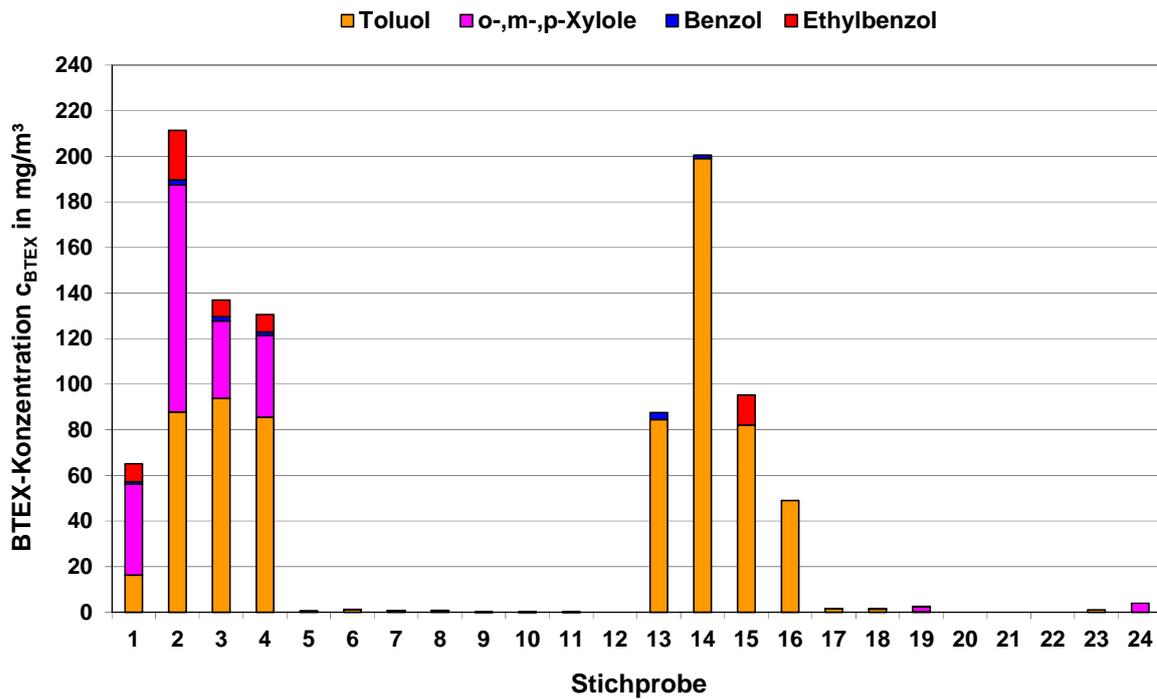


Abb. 5.11: BTEX- Konzentrationen im Rohbiogas mit Reststoff als Substrat

Bei NaWaRo-Biogasanlagen (s. Abb. 5.12) wurden in der Regel für alle 24 Stichproben sowohl Benzol als auch Toluol, Ethylbenzol und Xylol nachgewiesen. Die maximalen Konzentrationen sind dabei für Toluol (bis zu 1,2 mg/m³) gefolgt vom Xylol (bis zu 0,75 mg/m³) zu verzeichnen. Benzol und Ethylbenzol sind nur in geringen Konzentrationen (in der Regel kleiner 0,1 mg/m³) enthalten. Abb. 5.10 zeigt, dass die Konzentrationen BTEX als sehr gering und somit unproblematisch zu betrachten sind.

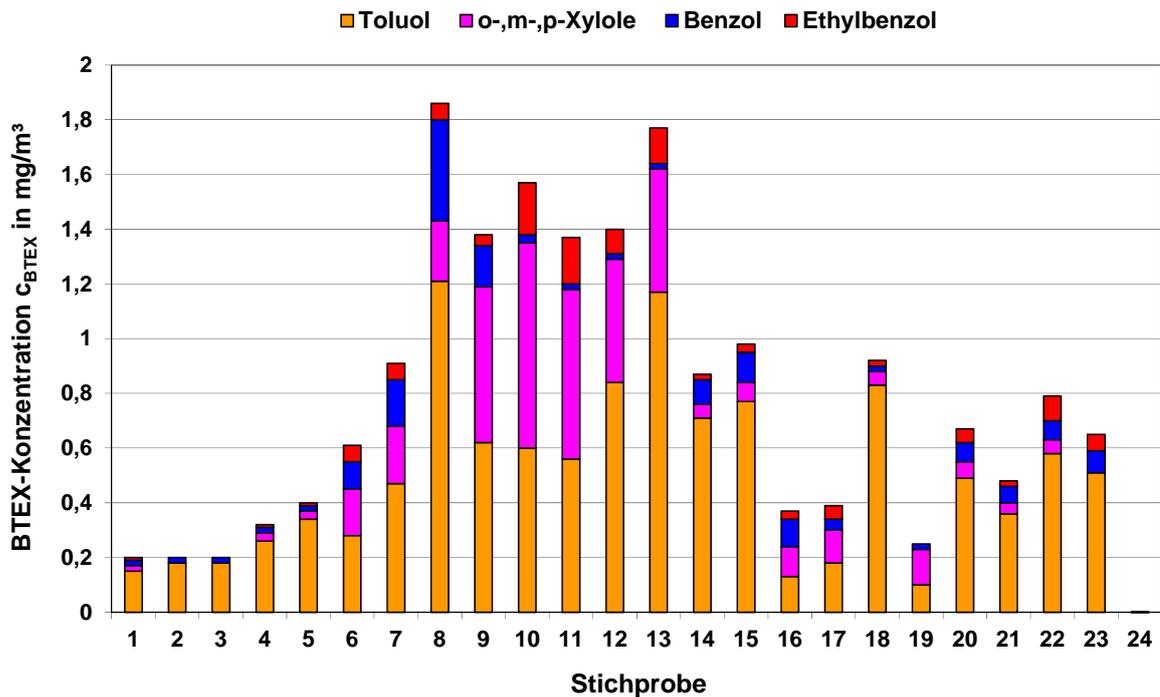


Abb. 5.12: BTEX- Konzentrationen im Rohbiogas mit NaWaRo als Substrat

In Gülle- bzw. Gülle/NaWaRo-Anlagen konnte bis auf eine einzige Ausnahme keine BTEX-Konzentration ermittelt werden, da für die anderen Messungen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Dieser Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze ist einer Gülle/NaWaRo-Anlage zuzuordnen und ergab für o-,m-,p-Xylole einen Wert von 1,12 mg/m³.

5.2.7 Kohlenwasserstoffe

Restkohlenwasserstoffe (> C6 ohne BTEX) konnten sowohl in NaWaRo-Biogasanlagen als auch in Reststoff- und Bioabfallanlagen nachgewiesen werden (s. Tab. 5.8). Für Biogasanlagen mit anderen Substraten konnten keine verwertbaren Stichproben ermittelt werden. Bei NawaRo-Anlagen lag der Median bei 14,2 mg/m³ Restkohlenwasserstoffe. Allerdings wurden auch erhöhte Konzentrationen an einer Anlage bis 90,3 mg/m³ gefunden. Bei allen anderen Anlagen lagen die Konzentrationen im Allgemeinen unter 17,4 mg/m³ lagen.

Bei Reststoff- und Bioabfallanlagen lagen die nachgewiesenen Restkohlenwasserstoff-Konzentrationen mit Werten bis zu 11.026 mg/m³ deutlich höher als bei NawaRo-Biogasanlagen. Diese hohen Werte sind auf flüchtige Kohlenwasserstoffe wie z. B. ätherische Öle zurückzuführen. In den Tab. 5.9 und Tab. 5.10 findet sich eine Übersicht zu den nachgewiesenen Verbindungen. Insbesondere Cumol (Methyl-(1-

Methylethyl)-Benzol), Limonen, Diethylphtalat, Dimethylphtalat wurden teilweise in sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen.

Tab. 5.8: Anzahl Stichproben Kohlenwasserstoffe > C4 ohne BTEX

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	17
	< BGR	7
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	2
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-

Tab. 5.9: Weitere im Biogas identifizierte Kohlenwasserstoffe (Teil I, rot markierte Substanzen kommen häufig vor)

Kohlenwasserstoff	NawaRo	Reststoffe	Abfall
(+)-4-Caren	X	X	X
1,2,3-Trimethylbenzol		X	
1,3-Dimethylbenzol		X	
1-Ethyl-2-Methyl-Benzol		X	
1,2,4,5-Tetramethylbenzol			X
1-Methyl-4-methylethyldien-cyclohexan		X	X
2,6-Dimethyl-3-octen			X
2-Butanol			X
2-Caren		X	
2-Ethylenoxyethanol	X	X	
2-Methyl-5-(1-Methylethyl)-bicyclohexen			X
2-Pentyl-Furan	X		
3,7-Dimethyl-2-octen			X
3-Caren	X	X	X
3-Hydroxybutanal	X	X	
3-Methyl-2-Butanol		X	X
alpha-Pinen	X	X	
Benzendicarboxylsäure, butylethylhexylester		X	
Camphen		X	X
Caryophyllen		X	X
Dibutylphthalat	X	X	

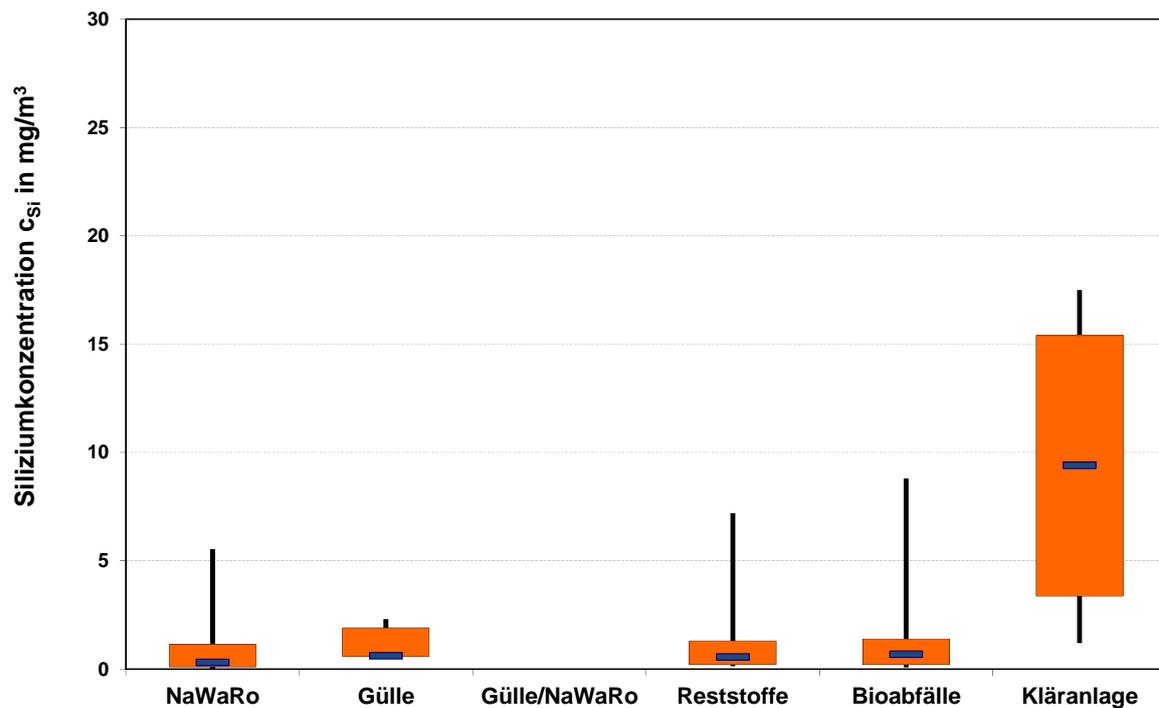
Tab. 5.10: Weitere im Biogas identifizierte Kohlenwasserstoffe (Teil I, rot markierte Substanzen kommen häufig vor)

Kohlenwasserstoff	NawaRo	Reststoffe	Abfall
Didodecylphthalat	X	✗	
Diethylphthalat	✗	✗	✗
Dimethylphthalat	✗	✗	X
Dioctylphenylamin			X
Dodecan		X	
Eucalyptol	X		
Fenchon			X
Heptan	X	X	
2-Heptanon	X		
Indan		X	
Isopropylpalmitat		X	
Limonen	✗	✗	✗
Methyl-(1-Methylethyl)-Benzol (Cumol)	X	✗	✗
Propylbenzol		X	
p-Xylol		X	
β-Phellandren		X	X
β-Pinen	X	X	X
Styrol	X	X	
Toluol	X	X	
Trimethyldodecan		X	
β-Mycen		X	

5.2.8 Gesamt-Silizium

In allen Biogasanlagentypen konnte Silizium im Rohbiogas nachgewiesen werden (s. Abb. 5.13). In NaWaRo/Gülle-Biogasanlagen lagen die Siliziumkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Tab. 4.1 sind die überwiegend detektierten Verbindungen dargestellt. In den betrachteten Gülle-Anlagen wurden geringe Siliziumkonzentrationen kleiner $0,6 \text{ mg/m}^3$ nachgewiesen. Die höchsten Siliziumkonzentrationen wurden in Biogas aus Kläranlagen festgestellt. Siliziumkonzentrationen von bis zu 18 mg/m^3 traten bei diesen Biogasen auf, wobei durchschnittlich ca. $9,5 \text{ mg/m}^3$ enthalten waren. Im Allgemeinen kann festgestellt werden,

dass die gemessenen Siliziumkonzentrationen unter 5 mg/m^3 lagen. Auch ist auffällig, dass die Siliziumkonzentrationen stark schwanken. Da organische Siliziumkomponenten wahrscheinlich nicht durch Mikroorganismen erzeugt, sondern von außen eingetragen werden, ist die Konzentration von den Substraten und Zusätzen abhängig. Denkbare Quellen können Entschäumer, Stallreinigungsmittel, Spritzmittel, Lebensmittel und Schmiermittel sein.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	11
	< BGR	5
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Bioabfälle	als definierter Messwert	16
	< BGR	-
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	-

Abb. 5.13: $\text{Si}_{\text{Gesamt}}$ -Konzentrationen im Rohbiogas

5.2.9 Gesamt-Chlor und -Fluor

In Gülle-Anlagen wurden teilweise hohe Gesamt-Chlor-Konzentrationen (bis zu ca. 37 mg/m³) und Gesamt-Fluor-Konzentrationen (bis zu ca. 28 mg/m³) nachgewiesen. Bei den vermessenen Gülle-Biogasanlagen wurden die durchschnittlich höchsten Gesamt-Chlorkonzentrationen gemessen. Der höchste Wert von ca. 75 mg/m³ wurde jedoch bei einer Reststoff-Biogasanlage festgestellt. In welcher Form Chlor im Biogas vorliegt, wurde im Rahmen der Messungen nicht untersucht. Es wurden lediglich Summenwerte gemessen. Rohbiogase aus NawaRo-Biogasanlagen wiesen im Allgemeinen sehr geringe Gesamtchlorkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Weder bei den vermessenen Gülle/NawaRo-Anlagen noch bei den Kläranlagen konnte Chlor nachgewiesen werden. Brom und Jod konnten nicht nachgewiesen werden.

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	24
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	5
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	19
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	< BGR	16
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

Abb. 5.14: Cl-Konzentrationen im Rohbiogas

Tab. 5.11: Anzahl Stichproben Fluor

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	18
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	5
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	20
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	< BGR	16
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5

5.2.10 Alkohole und Carbonsäuren

Alkohole konnten im Rohbiogas selten nachgewiesen werden, lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. Tab. 5.12 und Tab. 5.13). Insbesondere bei Gülle-Anlagen mit 218 und 151 mg/m³ sowie bei NaWaRo/Gülle-Anlagen mit 48 und 36 mg/m³ konnten signifikante Konzentrationen an Carbonsäuren detektiert werden. Bei Reststoffanlagen lag der einzige Wert oberhalb der Bestimmungsgrenze bei 44 mg/m³.

Tab. 5.12: Anzahl Stichproben Alkohole

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	19
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	6
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	9
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR (nicht nachgewiesen)	6 (17)
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	16
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	5

Tab. 5.13: Anzahl Stichproben Carbonsäuren

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	19
Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	4
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	7
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR (nicht nachgewiesen)	2 (11)
Bioabfälle	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	14
Kläranlage (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	5

5.3 Langzeitmessungen Rohbiogas

Alle betrachteten Biogasanlagen wurden mindestens einmal, größtenteils zweimal, innerhalb des Untersuchungszeitraums für jeweils 1 bis 34 Tage vermessen. Hierbei erfolgte alle 10 s bis alle 16 min eine Messung der Komponenten Methan, Kohlenstoffdioxid. Die Komponente Sauerstoff wurde ebenfalls je nach Messgerät alle 10 s bis alle 64 min mitbestimmt. Der Stickstoff wurde als Rest einer Differenzbildung zu 100 % gebildet und wird daher in diesem Kapitel nicht näher betrachtet. Für die in diesem Forschungsvorhaben betrachteten CO₂-Abscheidetechnologien sind beispielhafte zeitliche Verläufe für die Komponenten im Rohbiogas in Abb. 5.15 bis Abb. 5.17 abgebildet. Das Rohbiogas, welches einer Aminwäsche zugeführt wird (s. Abb. 5.15), stammt aus einer NawaRo-Anlage und weist entsprechend geringe Schwankungen auf, da die zugegebenen Substrate relativ konstant in der Zusammensetzung sind. Schwankungen können durch z.B. Rührvorgänge, Fütterungen oder durch Überlastung verursacht werden. Sie sind jedoch im Allgemeinen eher sehr kurzfristig bzw. durch die Fahrweise beeinflussbar.

Bei Rohbiogasen aus Reststoffanlagen, können größere Schwankungen auftreten (s. Abb. 5.16), da die Substratzusammensetzung sehr inhomogen sein kann. Hier können Schwankungen von über 10 Vol.-% auftreten. Bei Anlagen die zwar Reststoffe verarbeiten aber die Zusammensetzung der Reststoffe relativ konstant (s. Abb. 5.17) sind, kann ein ähnliches Verhalten wie bei NawaRo-Anlagen beobachtet werden.

Die Langzeitmessung bestätigt den Sauerstoffgehalt in Abb. 5.3 (Kapitel 5.2.3). Deutlich wird auch gezeigt, dass die einspeisenden Anlagen einen kaum schwankenden Sauerstoffanteil aufweisen.

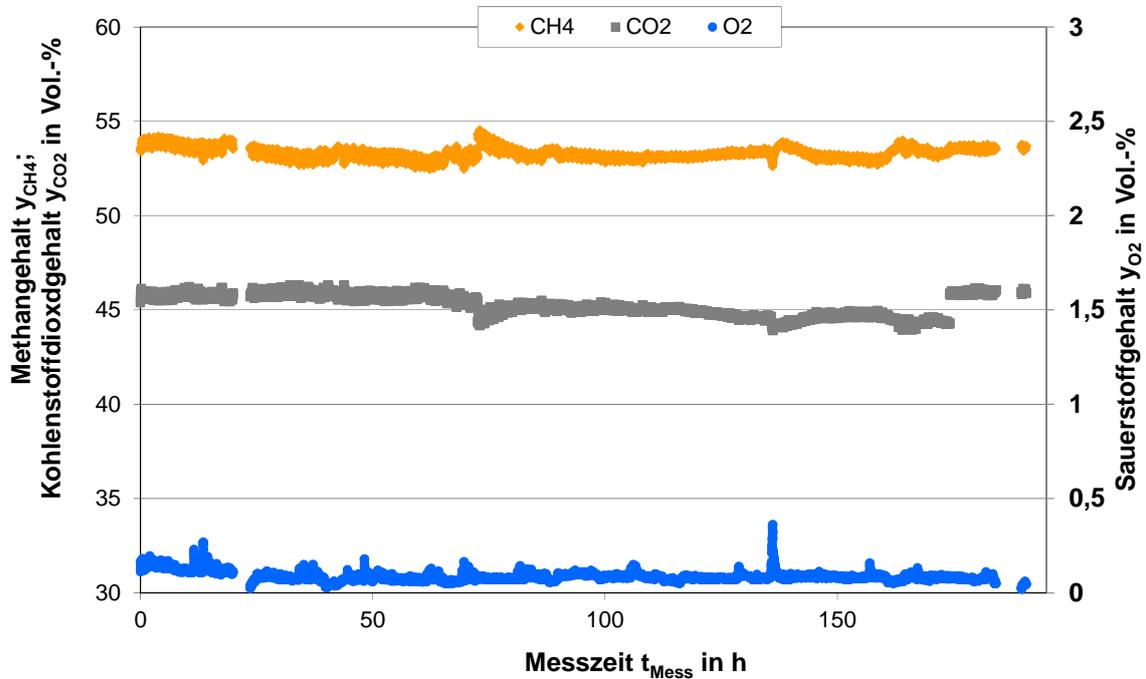


Abb. 5.15: Langzeitmessung Rohbiogas an einer Amin-Wäsche

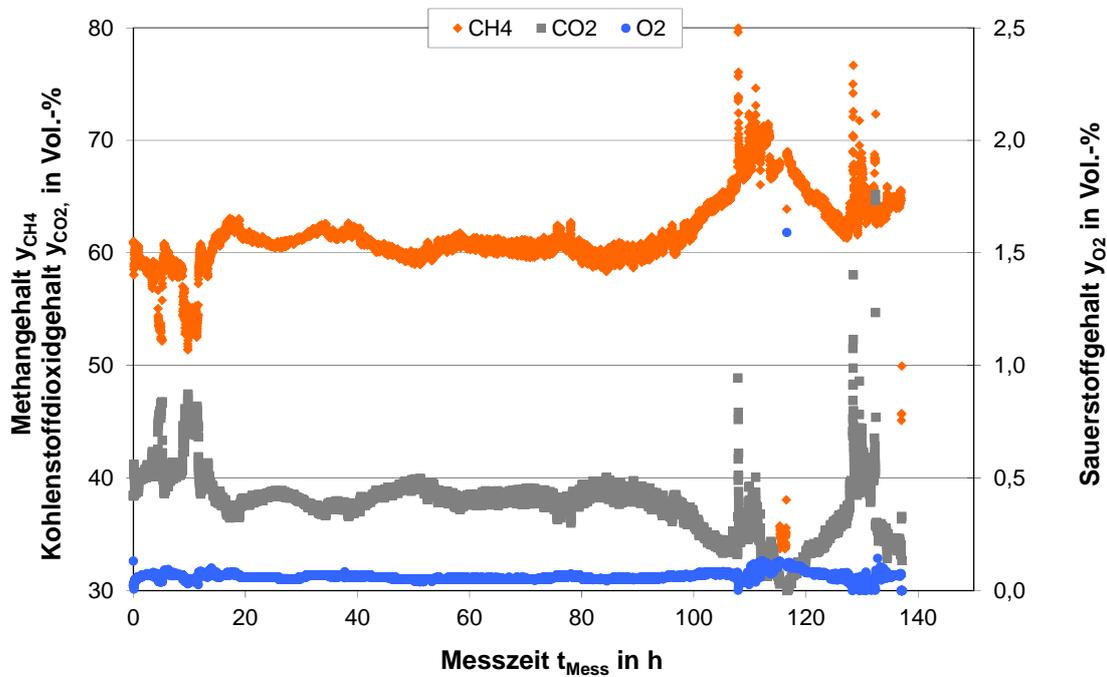


Abb. 5.16: Langzeitmessung Rohbiogas an einer Membran-Anlage

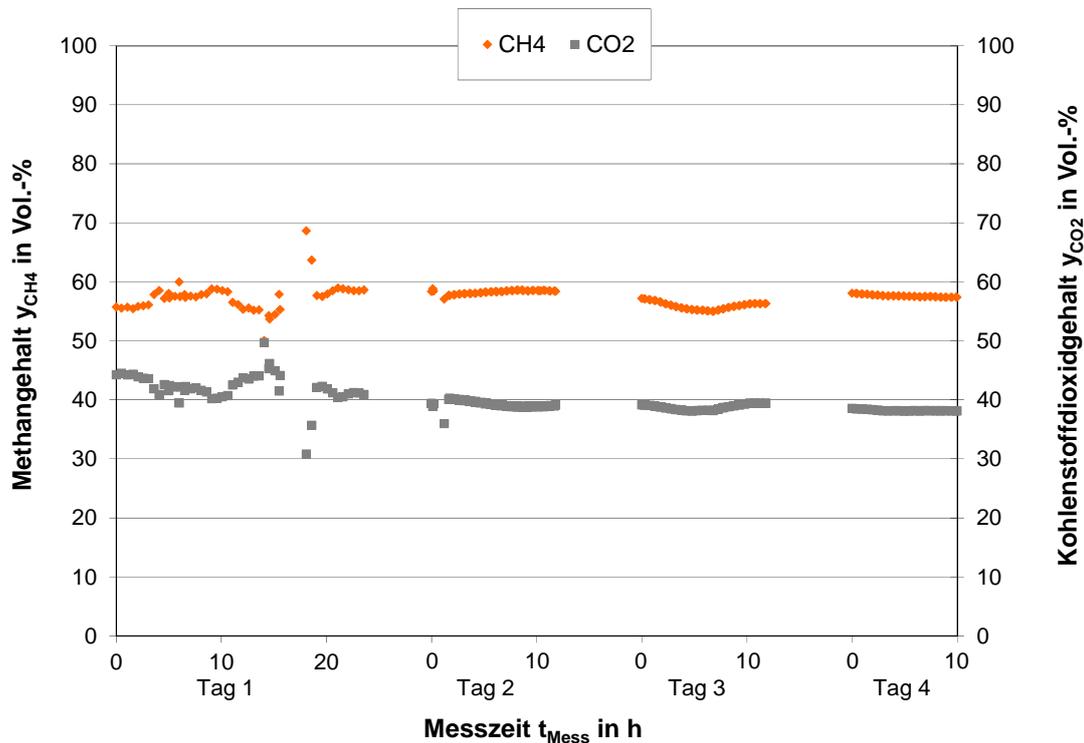


Abb. 5.17: Langzeitmessung Rohbiogas an einer Chemischen Wäsche

5.4 Zusammenfassung der Rohbiogas-Messergebnisse

In Tab. 5.14 sind die durchschnittlichen Gehalte der Rohbiogasbestandteile zusammengefasst. Die Methankonzentrationen liegen bei Reststoff- und Klär-Anlagen um ca. 10 Vol.-% höher als bei Gülle- und NawaRo-Anlagen. Bioabfallanlagen liegen dazwischen. Dem gegenüber ist der Kohlenstoffdioxidanteil bei Anlagen mit hohem Methangehalt entsprechend geringer.

Luft wird in den vielen Biogasanlagen zu Grobentschwefelung eingesetzt. Darüber hinaus kann Luft durch das Substrat in den Fermenter gelangen. Sauerstoff und Stickstoff sind somit in der Regel im Rohbiogas zu finden. Der Sauerstoffverbrauch bei der biologischen Entschwefelung im Fermenter ist stark vom Fermenter abhängig. Modernere Fermenter, welche große, biologisch aktive Oberflächen (Besiedelungsflächen für die Schwefelbakterien) bereitstellen, erzielen höhere Entschwefelungsleistungen und somit höhere spezifische Sauerstoffverbräuche als ältere Fermentertypen. Dies spiegelt sich im Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis im Rohbiogas wider. Bei älteren Fermentern liegt dieses bei ca. 1:4 (ähnlich wie bei Luft). Optimierte Fermenter weisen hingegen ein Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnis bis zu 1:6 auf. Im Verhältnis wird deutlich mehr Sauerstoff verbraucht. In Folge wird weniger Luft zur

Durchführung der Grobentschwefelung benötigt, wodurch der spezifische Stickstoffeintrag gesenkt wird.

Tab. 5.14: Durchschnittlich gemessene Konzentrationen der Biogashauptkomponenten (n.b. = nicht bestimmt; die Mittelwerte aus unterschiedlichen Messungen ergeben nicht zwangsweise 100 %)

Biogasanlagentyp	Methan in Vol.-%	CO ₂ in Vol.-%	O ₂ in Vol.-%	N ₂ in Vol.-%
NaWaRo	53,1	45,9	0,23	1,2
Gülle	54,6	36,7	1,55	n. b.
Gülle/NaWaRo	51,8	45,3	1,02	3,8
Reststoff	62,2	36,1	0,08	0,5
Bioabfall	58,5	40,8	0,04	1,45
Kläranlage	64,2	35,6	0,10	0,2

Schwefelverbindungen waren in allen Rohbiogasen zu finden. Besonders niedrige Schwefelanteile wurden bei den untersuchten Kläranlagen festgestellt (Gesamtschwefelgehalt kleiner 25 mg/m³). Aufgrund der schon im Fermenter eingesetzten Grobentschwefelungsverfahren (Luft, Eisensalz) ist eine genaue Aussage bezüglich der tatsächlich entstehenden Schwefelkonzentrationen nicht möglich. Grundsätzlich ist jedoch festzuhalten, dass in der Regel

1. die niedrigsten Schwefelkonzentrationen bei NawaRo- und Kläranlagen auftreten
2. kleine Schwankungsbreiten bei NawaRo- und Kläranlagen zu erwarten sind
3. NawaRo-Biogasanlagen Gesamtschwefelgehalte im Mittel kleiner 100 mg/m³ aufweisen
4. die Mercaptanschwefelkonzentration bei Gülle basierten und Bioabfallanlagen deutlich höher ist als bei Klär-, NawaRo- und Reststoffanlagen
5. der Carbonylsulfid-Anteil (deutlich) unter 1 mg/m³ liegt.

Die gemessenen Ammoniakkonzentrationen lagen bei den betrachteten Anlagentypen auf geringem Niveau unterhalb von 10 mg/m³. Die geringsten Ammoniakanteile wiesen NaWaRo-, Bioabfall- und Klärgasanlagen auf, die höchsten analog zum Schwefelwasserstoff die Gülle-basierten Anlagen sowie die Reststoffanlagen.

Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen lagen in der Regel unter 450 ppm, wobei auch deutlich höhere Anteile festgestellt wurden (bis zu 2.200 ppm). Eine direkte Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat ist dabei nicht festzustellen. Vermutlich spielen bei der Wasserstofffreisetzung andere betriebsbedingte Faktoren wie z. B. die Fermenterraumbeladung eine entscheidende Rolle.

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) konnten bei allen Substratklassen nachgewiesen werden. Die höchsten Konzentrationen fanden sich bei Kläranlagen (bis zu

41 mg/m³ Toluol). Bei NaWaRo- bzw. Abfallanlagen wurden Konzentrationen von bis zu 2 mg/m³ bzw. 4,5 mg/m³ festgestellt. Gülle- und NaWaRo/Gülle-Anlagen lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Reststoffanlagen wiesen teilweise sehr hohe Konzentrationen von bis zu 211 mg/m³ auf.

Kohlenwasserstoffverbindungen im Bereich C2 bis C4 konnten bei keiner Biogasanlage nachgewiesen werden. Weitere Kohlenwasserstoffe (> C4) konnten jedoch in NawaRo- und Reststoff- und Bioabfallanlagen festgestellt werden, wobei deutlich höhere Konzentrationen bei Reststoff- und Abfallanlagen (bis zu ca. 11.000 mg/m³) zu finden waren. NawaRo-Anlagen wiesen in der Regel einen Restkohlenwasserstoffgehalt von unter 15 mg/m³ auf. Einzelne Anlagen können jedoch auch höhere Konzentrationen zeigen.

Niedrigsten Silizium-Gehalte wiesen alle Anlagen (in der Regel < 5 mg/m³) bis auf Kläranlagen auf. Diese enthielten im Durchschnitt 10 mg/m³ und max. 18 mg/m³.

Der Gesamt-Chlor- und Gesamt-Fluor-Gehalt lag in der Regel für NaWaRo-, NaWaRo/Gülle-, Lebensmittel- und Kläranlagen auf geringem Niveau bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze. In Gülle-Anlagen wurden teilweise hohe Gesamt-Chlor-Konzentrationen (bis zu ca. 37 mg/m³) und Gesamt-Fluor-Konzentrationen (bis zu ca. 28 mg/m³) nachgewiesen.

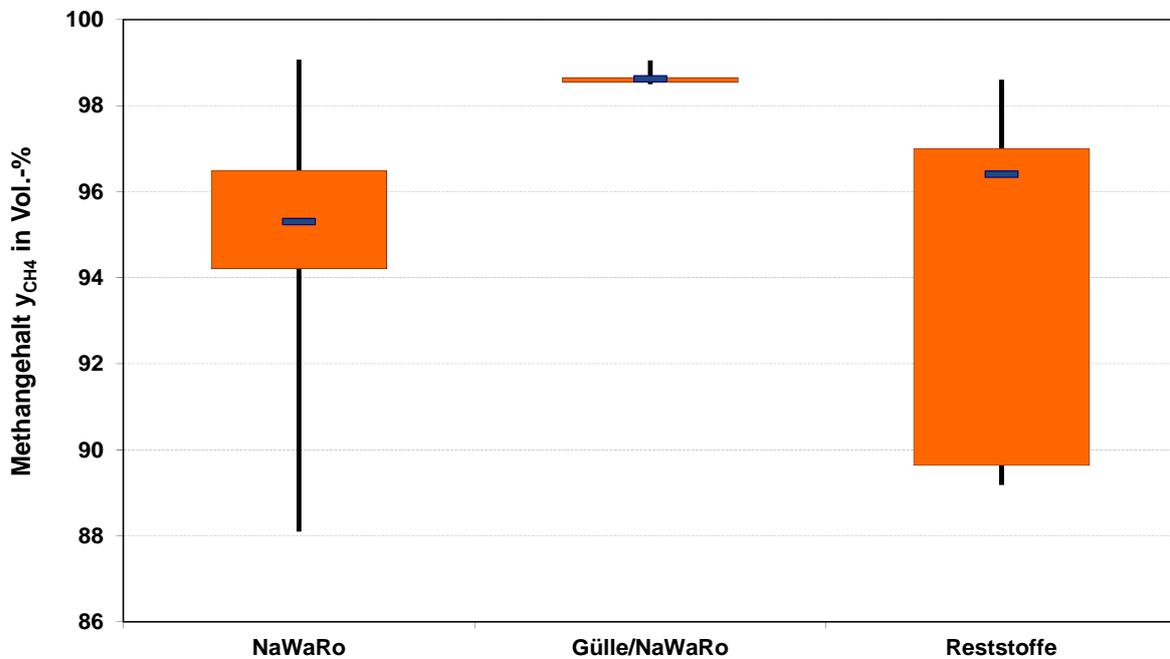
Alkohole konnten im Rohbiogas nachgewiesen werden, lagen jedoch unter der Bestimmungsgrenze. Carbonsäuren konnten in signifikanter Höhe bei Gülle- (bis 218 mg/m³) und Gülle/NaWaRo-Anlagen (bis 48 mg/m³) sowie in Lebensmittel-Anlagen (bis 44 mg/m³) nachgewiesen werden.

5.5 Stichprobenanalysen aufbereitetes Biogas

5.5.1 Methan und Kohlenstoffdioxid

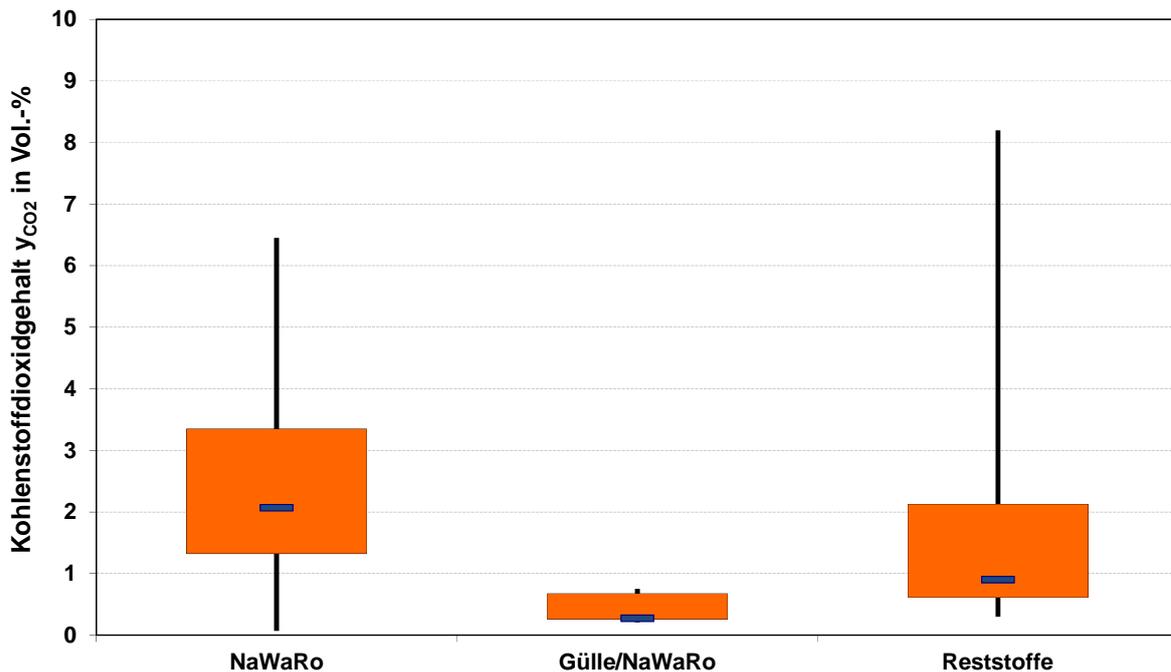
Im Allgemeinen werden die Aufbereitungsanlagen aus Gründen der Wirtschaftlichkeit so eingestellt, dass sie mindestens 96 Vol.-% Methan in ein H-Gas-Netz einspeisen. Anlagen, die in L-Gas-Netze einspeisen, erreichen unabhängig von der Aufbereitungstechnik Methangehalte von 88 - 92 Vol.-%. Chemische Wäschen weisen häufig einen Methangehalt bis 99 Vol.-% auf. In Abb. 5.1 werden alle Anlagen zusammengefasst dargestellt.

Die CO₂-Gehalte liegen üblicherweise zwischen 1 und 3 Vol.-% (s. Abb. 5.2). Sowohl die CH₄-Gehalte als auch die CO₂-Gehalte liegen in den von den Herstellern angegebenen Bereichen.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	27
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	0
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	0

Abb. 5.1: CH₄-Gehalte im Biogas H/L



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	27
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	-

Abb. 5.2: CO₂-Gehalte im Biogas H/L

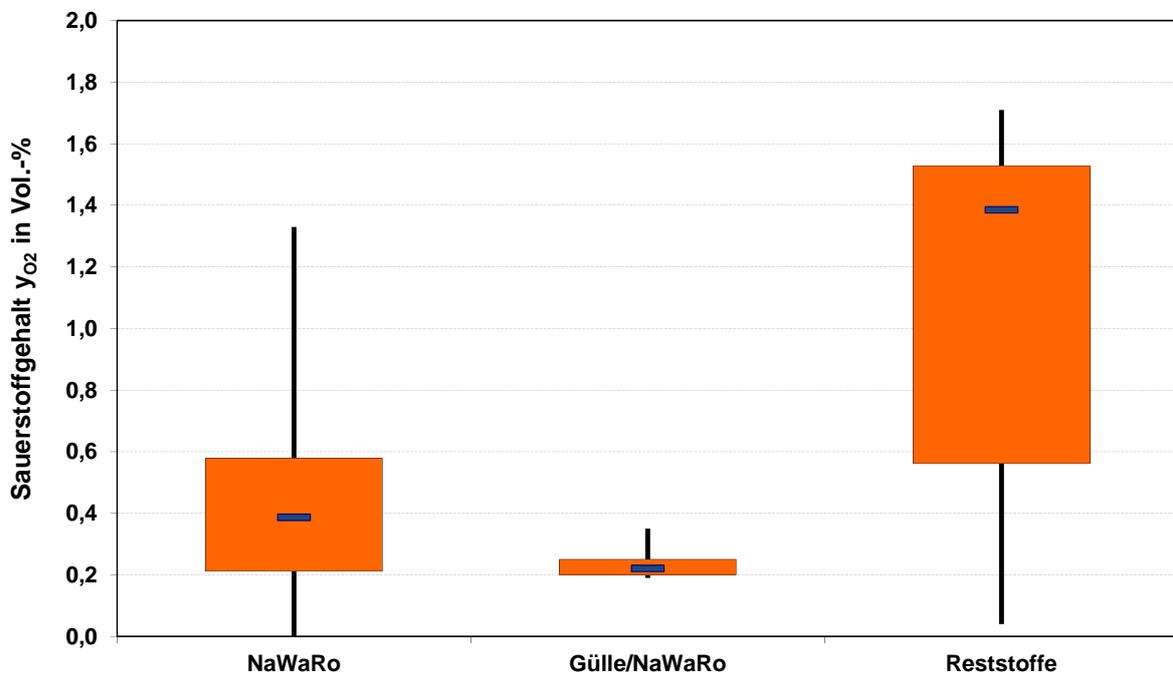
5.5.2 Sauerstoff und Stickstoff

Der Sauerstoffgehalt im Biogas H/L liegt im Rahmen des in der G 260 für trockene Gasnetze angegebenen Grenzwertes, von 3 Vol.-% (s. Abb. 5.3). Für NaWaRo-Anlagen lagen die Sauerstoffgehalte am Median bei etwa 0,4 Vol.-%. Bei den Reststoffanlagen wurden höhere Werte gemessen. Bei physikalischen Wäschen mit Wasser und organischen Flüssigkeiten als Waschmittel kann ein Eintrag von Sauerstoff über die Regenerierung in das Biogas H/L erfolgen. Sauerstoff und Stickstoff wird vom Waschmittel aus der für die Regenerierung benötigten Strippluft absorbiert (s. Kapitel 3.2 und 3.3). Die in der Waschflüssigkeit gelösten Komponenten Sauerstoff und Stickstoff treten dann bei der Aufnahme von CO₂ in das Biogas über. Bei Anlagen mit Druckwasserwäsche konnte bis zu 0,3 Vol.-% Sauerstoff im Produktgas gefunden werden. In derselben Größenordnung liegt der Sauerstoffeintrag bei der Genosorb-Wäsche (s. Tab. 5.1). Tab. 5.1 zeigt, dass die bessere Löslichkeit von Sauerstoff in Genosorb gegenüber Wasser durch den höheren Waschmittelumlauf-

strom bei der Druckwasserwäsche kompensiert wird. Der Stickstoffgehalt ist in der Regel um den Faktor von ca. 4,4 bis 6 höher als der Sauerstoffgehalt.

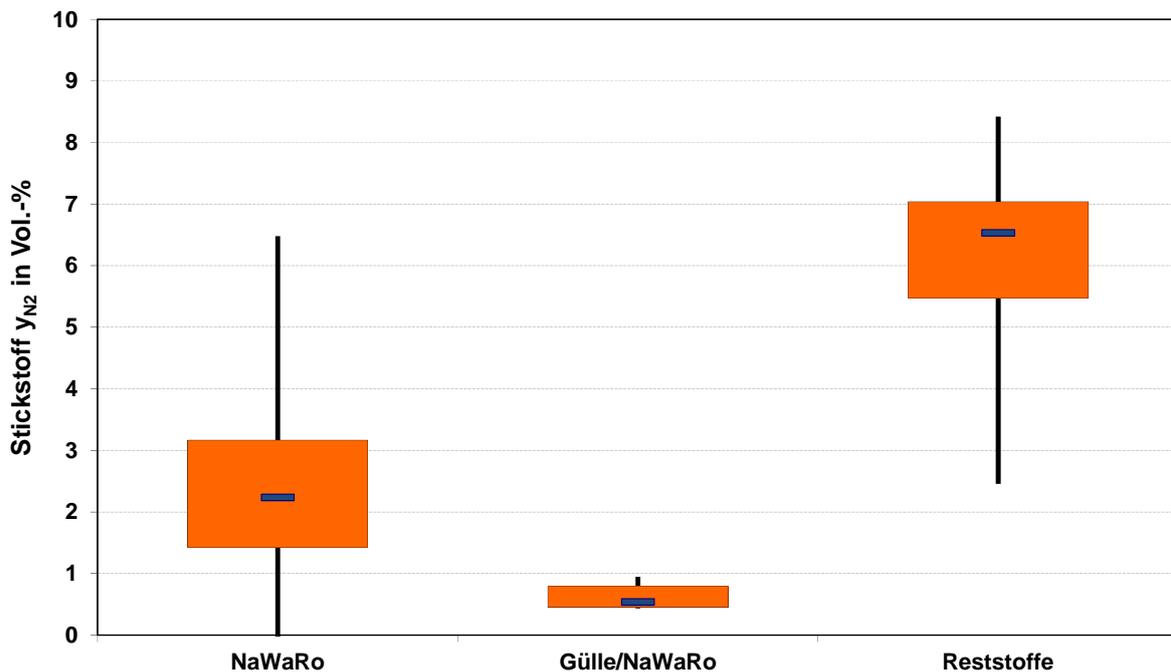
Tab. 5.1: Bunsenscher Absorptionskoeffizient für Sauerstoff in Wasser und Genosorb® 1753 bei 25 °C im Vergleich mit Waschmittelstrom [23, 24]

	λ_{O_2} in $m^3/(m^3 \text{ bar})$	Verhältnis $\lambda_{O_2,G}/\lambda_{O_2,W}$	Spezifischer Waschmittelvolumenstrom v_W in m^3/m^3 Waschmittel/Rohbiogas	Verhältnis $v_{W,G}/v_{W-W}$
Wasser	0,029	7,1	0,2 - 0,3 (10 °C) 0,3 - 0,5 (30 °C)	0,06 - 0,25
Genosorb	0,206		0,03 - 0,08 (25 °C)	



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	27
	< BGR	0
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	0
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	6
	< BGR	0

Abb. 5.3: O₂-Gehalte im Biogas H/L



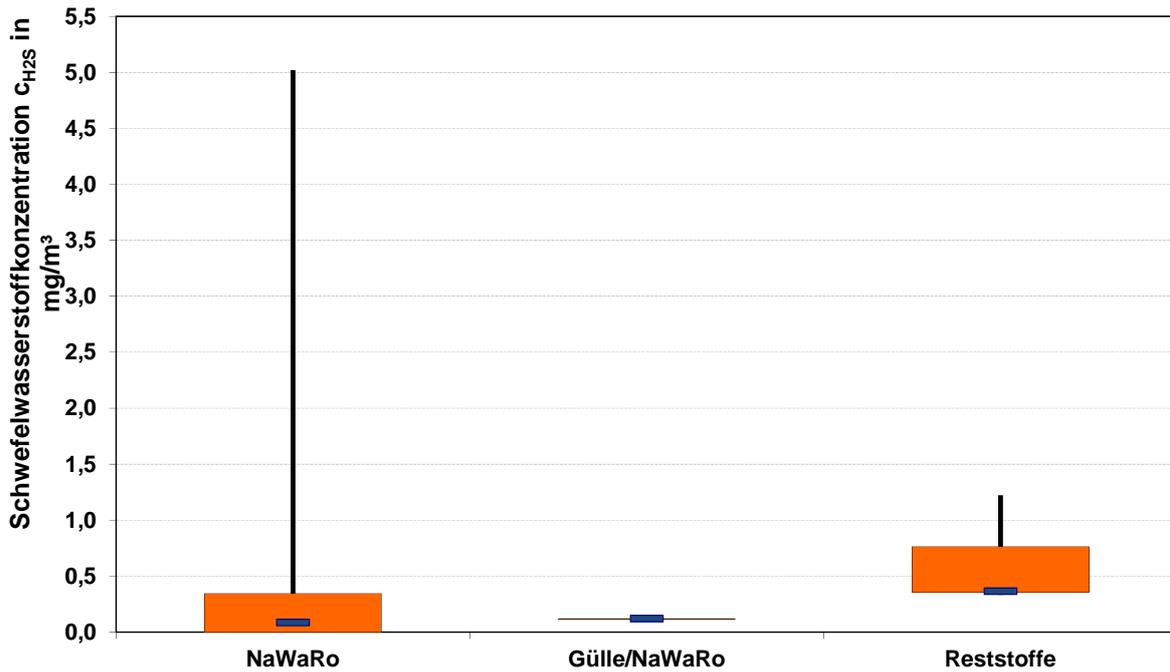
NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	22
	< BGR	0
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	0
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	0

Abb. 5.4: N₂-Gehalte im Biogas H/L

5.5.3 Gesamtschwefel, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und COS

Der H₂S-Gehalt liegt im Biogas H/L für alle Aufbereitungsanlagen unter 1 mg/m³ (s. Abb. 5.5). Der Maximalwert bei NaWaRo-Anlagen von knapp 5 mg/m³ (s. Abb. 5.5) kann als Ausreißer bezeichnet werden.

Mercaptane konnten im Biogas H/L als Spuren nachgewiesen werden. Die Konzentrationen lagen meist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei einer Stichprobe konnte 1,7 mg/m³ quantifiziert werden. Alleine bei Membran-Anlagen können höhere Werte auftreten, wenn diese nicht im Vorfeld aus dem Gasstrom entfernt werden, da die Membran keine Kohlenwasserstoffe und Mercaptane abscheidet. Verschiedene Stichproben wurden nur qualitativ untersucht, so dass keine Zahlenwerte angegeben werden können. Bei diesen Proben wurden nur vereinzelt Mercaptane nachgewiesen.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	15
	< BGR	7
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	4

Abb. 5.5: H₂S- Konzentrationen im Biogas H/L

Tab. 5.2: Anzahl Stichproben Mercaptane

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	2
	< BGR	2
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	4
	< BGR	4

Die COS-Konzentrationen lagen bei 8 Proben (s.

Tab. 5.3) bis auf eine Probe mit 0,67 mg/m³ nach einer Druckwechseladsorptionsanlage alle unter der Bestimmungsgrenze. Dies lässt darauf schließen, dass COS mit den untersuchten Aufbereitungsverfahren nahezu vollständig abgeschieden wird.

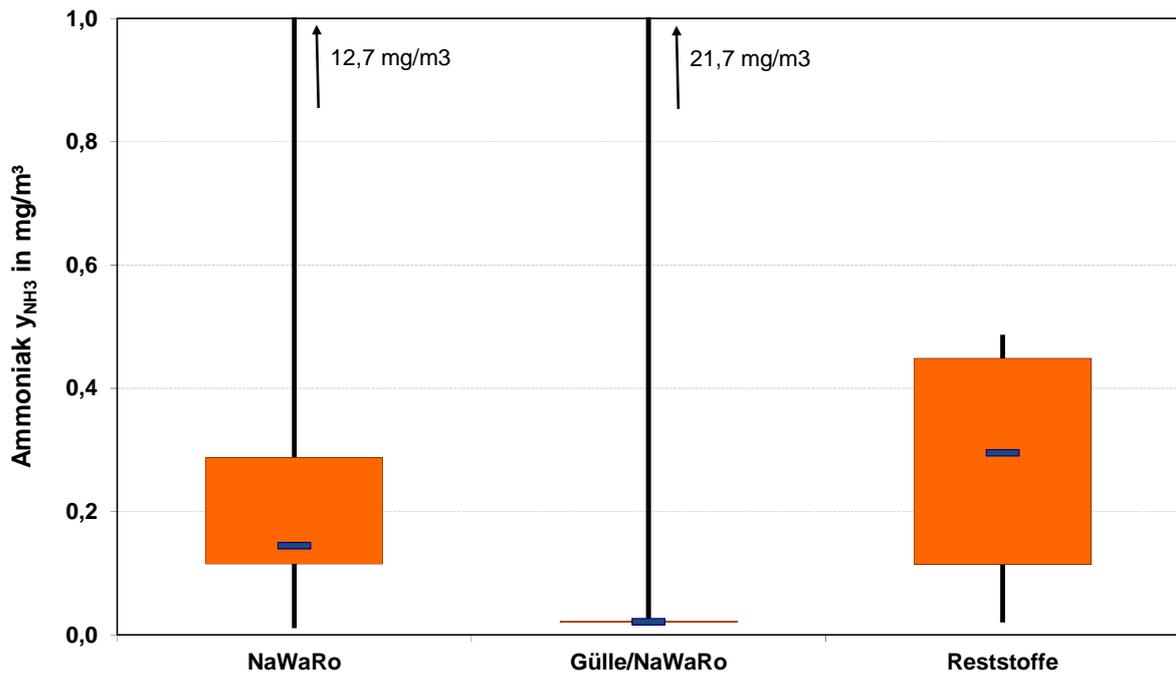
Tab. 5.3: Anzahl Stichproben COS

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	3

Die Gesamtschwefelgehalte korrespondieren mit den Mercaptan- und H₂S-Konzentrationen: Eine Messung an einer Reststoffanlage ergab einen Wert über 27 mg/m³. Grund hierfür war eine nicht optimal funktionierende Feinentschwefelung. Bei zwei Messungen lag die Konzentration bei knapp 9 mg/m³, bei 25 weiteren Messungen zwischen Bestimmungsgrenze und 6,6 mg/m³ und bei 10 Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Insgesamt werden die in G 260 vorgegebenen Grenzwerte für Gesamtschwefel, Mercaptane und Schwefelwasserstoff im Biogas H/L eingehalten.

5.5.4 Ammoniak

Die Ammoniakkonzentration lag bei allen 38 Stichproben unterhalb von 0,5 mg/m³ (s. Abb. 5.6). Die niedrigen Werte sind darauf zurückzuführen, dass der Wasserdampf teilweise über Kondensation aus dem Rohbiogas entfernt wird. In den Kondensaten scheidet sich das Ammoniak aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit ab. 2 Stichproben zeigten relativ hohe Konzentrationen. Diese können vermutlich, da sie bei Aminwäschen aufgetreten sind, als Aminabbauprodukte betrachtet. Eine eindeutige Klärung konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht durchgeführt werden. Hier besteht daher noch Untersuchungsbedarf.

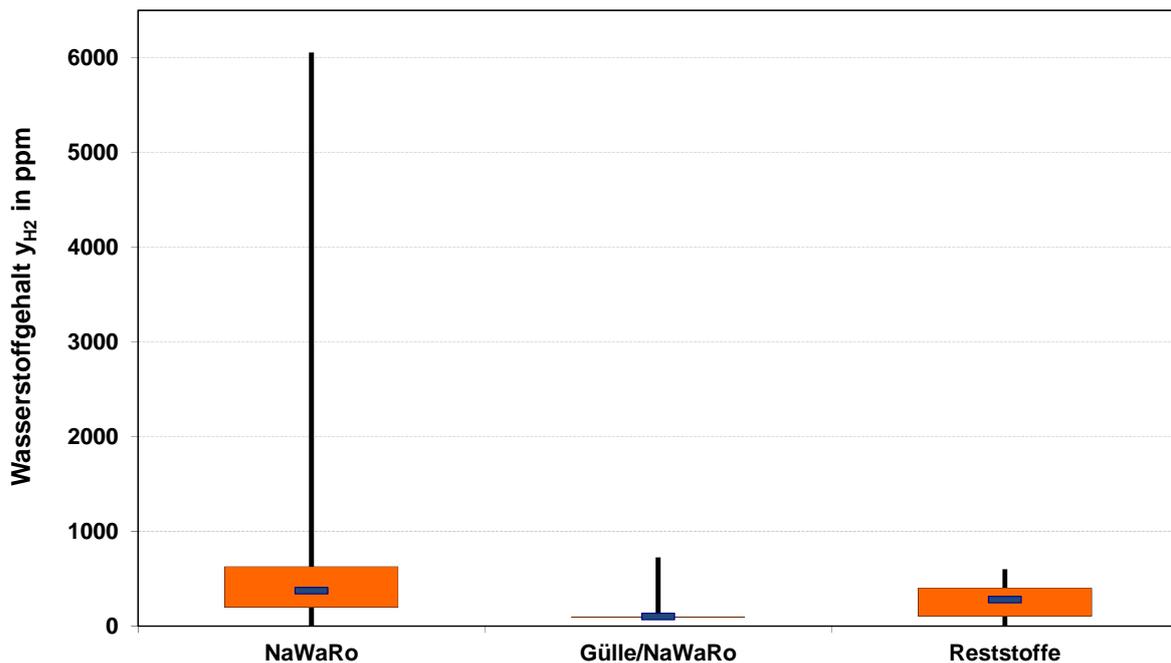


NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	20
	< BGR	5
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	2
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	3

Abb. 5.6: NH_3 -Gehalte im Biogas H/L

5.5.5 Wasserstoff

Wasserstoff wird durch keine der untersuchten Aufbereitungstechniken zurückgehalten. Die bisher in der Branche getätigte Aussage, dass hohe Wasserstoffgehalte nur bei Biogasanlagen auftreten, die eine Störung bei der Fermentation und somit auch einen geringeren Biogasvolumenstrom aufweisen, konnte nicht bestätigt werden. Bei einer Anlage wurde ein signifikant hoher Wasserstoffgehalt (s. Abb. 5.7) im Biogas H/L gemessen, so dass eine entsprechend dem PTB-Positionspapier G 14 geforderte Wasserstoffmessung erforderlich ist. Im Allgemeinen liegen die Wasserstoffgehalte niedriger als 500 ppm (s. Abb. 5.7) und sind daher als unproblematisch zu betrachten. Im Zuge einer weiteren Prozessintensivierung bei der Biogaserzeugung ist jedoch zukünftig mit höheren H_2 -Gehalten zu rechnen.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	9
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	5
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	10
	< BGR	1

Abb. 5.7: H₂-Gehalte im Biogas H/L

5.5.6 BTEX und Kohlenwasserstoffe (> C4 ohne BTEX)

Es konnten teilweise geringe Mengen kleiner 1 mg/m³ an BTEX im Produktgas nachgewiesen werden. Meist lagen die Konzentrationen jedoch unter der Bestimmungsgrenze (s. Tab. 5.4). Nur bei Membran-anlagen können höhere Konzentrationen auftreten, da diese durch die Membran nicht abgeschieden werden. Die BTEX-Konzentrationen stellen für eine Einspeisung keinen Problemstoff dar.

Tab. 5.4: Anzahl Stichproben BTEX-Messung

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	10
	< BGR	13
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	4
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	5

Weitere Kohlenwasserstoffe (> C4 ohne BTEX) konnten im aufbereiteten Biogas teilweise in erhöhten Konzentrationen bis zu ca. 600 mg/m³ insbesondere bei Reststoffanlagen nachgewiesen werden. Im Einzelfall muss bei derartig hohen Konzentrationen geprüft werden, ob die eingesetzte Aufbereitungstechnologie ergänzt bzw. modifiziert werden muss. Insbesondere bei Reststoffanlagen können Stoffe wie Limonen mit ausgetragen werden. Neben Kondensationseffekten kann es bei geruchsintensiven Stoffen auch zu Beeinträchtigungen bei der Odorierung kommen. Die meisten Stichproben lagen jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. Tab. 5.5).

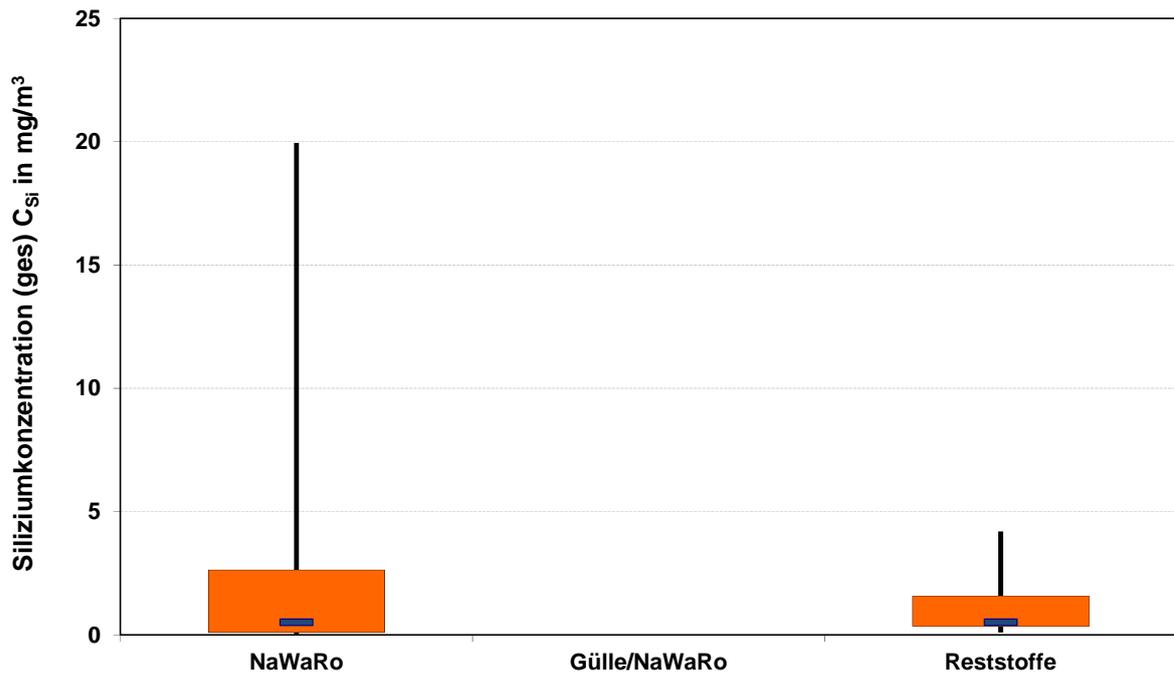
Tab. 5.5: Anzahl Stichproben Kohlenwasserstoff-Messung

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	3
	< BGR	20
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR	-
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	7
	< BGR	-

5.5.7 Gesamt-Silizium

Die im Rohbiogas gefundenen Siliziumgehalte in Form organischer Siliziumverbindungen konnten ebenfalls im Biogas H/L nachgewiesen werden. Der Gesamt-Siliziumgehalt lag bei einem Großteil der Proben auf einem niedrigen Niveau kleiner 5 mg/m³ (s. Abb. 5.8). Vereinzelt wurden auch höhere Werte gefunden.

Das Silizium kann bei Biogasanlagen aus unterschiedlichen antropogene Quellen stammen wie z. B. Entschäumer, Spritzmittel und Betriebsstoffe.



NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	11
	< BGR	-
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	11
	< BGR	-

Abb. 5.8: Si-Konzentration in Biogas H/L

5.5.8 Gesamt-Chlor und -Fluor

Im Produkt konnten Chlor- und Fluorverbindungen nachgewiesen werden. Alle Werte lagen unter der Bestimmungsgrenze (s. Tab. 5.6 und Tab. 5.7).

Tab. 5.6: Anzahl Stichproben Chlor-Messung

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	23
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	11

Tab. 5.7: Anzahl Stichproben Fluor-Messung

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	23
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	11

5.5.9 Alkohole und Carbonsäuren

Alkohole konnten in nur wenigen Stichprobe nachgewiesen werden (s. Tab. 5.8). Carbonsäuren sind in geringen Konzentrationen in den meisten Anlagen kleiner der Bestimmungsgrenze zu finden (s. Tab. 5.9). In einer Anlage wurden 33 mg/m³ nachgewiesen.

Tab. 5.8: Anzahl Stichproben Alkohol-Messung

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	19
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	nicht nachgewiesen	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	12

Tab. 5.9: Anzahl Stichproben Carbonsäure-Messung

NaWaRo (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	18
NaWaRo/Gülle (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	-
	< BGR und nicht nachgewiesen	5
Reststoffe (Stichprobenanzahl)	als definierter Messwert	1
	< BGR und nicht nachgewiesen	11

5.5.10 Taupunkt

Der Taupunkt der untersuchten aufbereiteten Biogase lag je nach Einspeisedruck zwischen 14 und 130 mg/m³ H₂O und genügt somit den Anforderungen des aktuell gültigen DVGW-Arbeitsblatts G 262.

5.6 Langzeitmessungen aufbereitetes Biogas

In Abb. 5.9 bis Abb. 5.11 sind für die Aufbereitungstechniken Amin-Wäsche, Membran-Anlage und Chemische Wäsche beispielhafte zeitliche Verläufe der Hauptkomponenten aufgezeigt. Zu erkennen ist, dass die Schwankungen der Gaskonzentrationen für alle Anlagen im ähnlichen Bereich liegen. Die Schwankungen liegen für Methan bei allen Anlagen zwischen 1 und 2 Vol.-%. Die Langzeitmessung der Sauerstoffgehalte bestätigen die Werte der Stichproben.

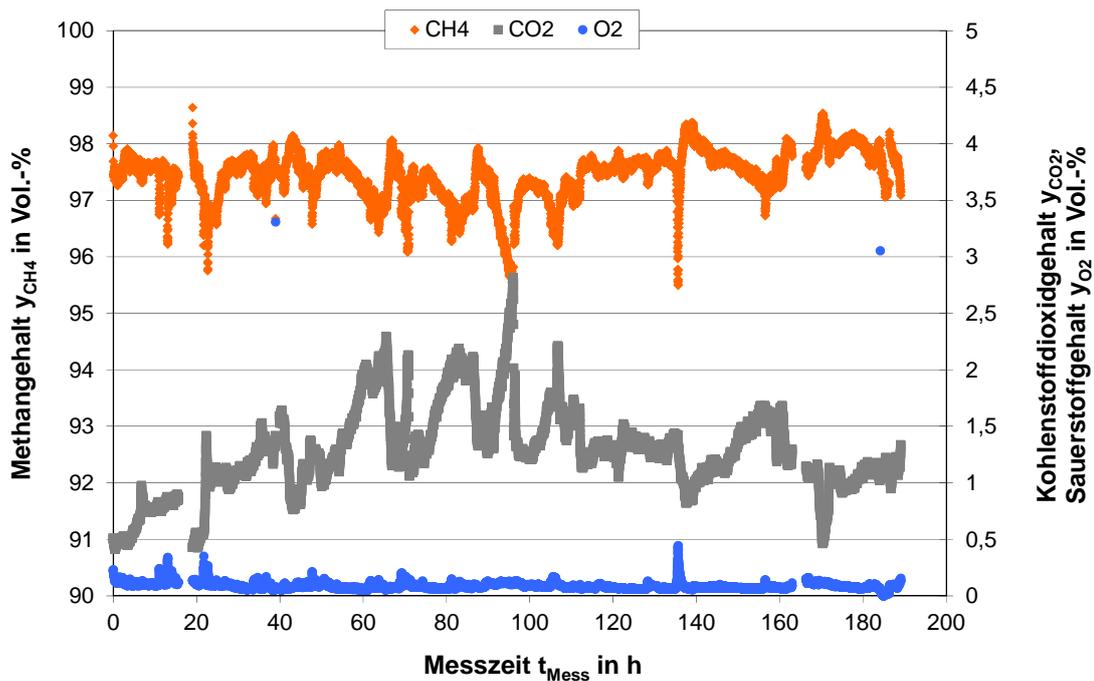


Abb. 5.9: Langzeitmessung aufbereitetes Biogas an einer Amin-Wäsche

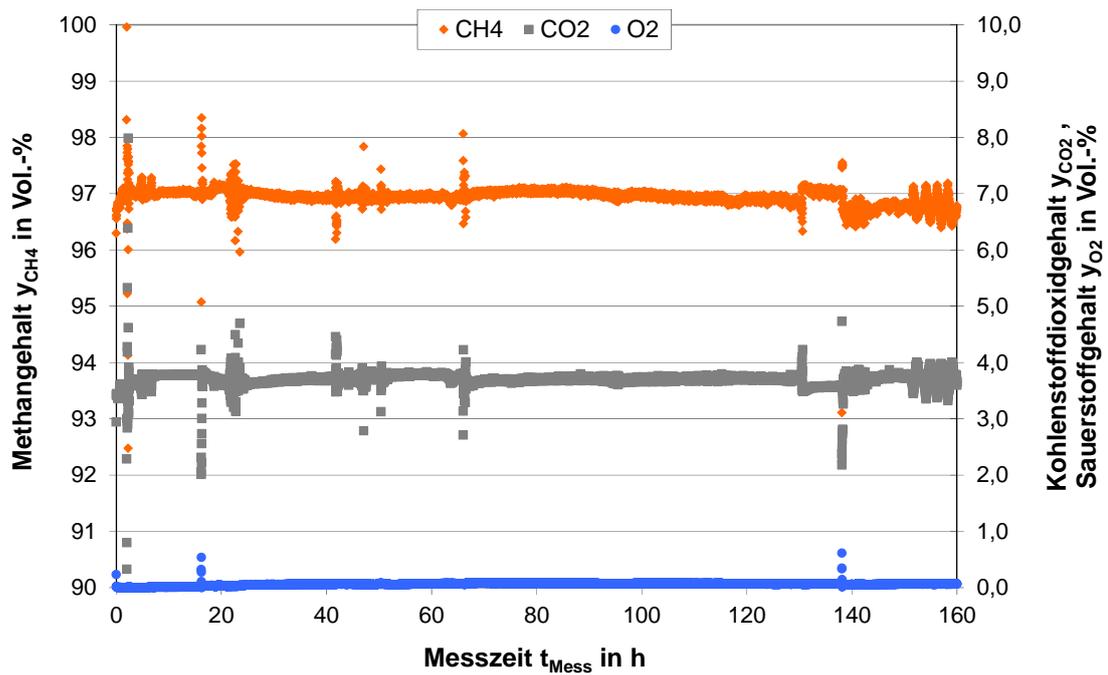


Abb. 5.10: Langzeitmessung aufbereitetes Biogas an einer Membran-Anlage

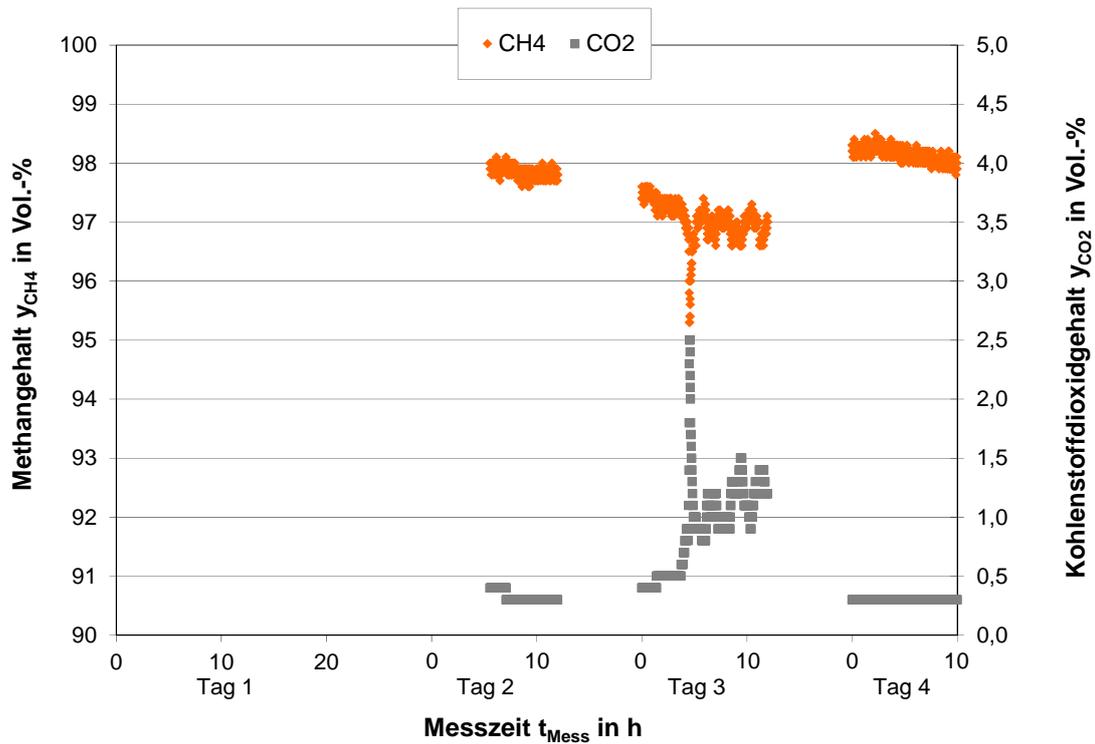


Abb. 5.11: Langzeitmessung aufbereitetes Biogas an einer Chemischen Wäsche.

5.7 Zusammenfassung Monitoring Biogasanlagen

Für die Abscheidung der Haupt- und Nebenprodukte konnten die Herstellerangaben bestätigt werden. Die Schwankungsbreiten für CO_2 und CH_4 im durch Membran und Amin aufbereiteten Biogas (Sauerstoff und Stickstoff enthalten) beträgt im Regelfall maximal 2 Vol.-%. In einzelnen Fällen können auch kurzfristige Schwankungen insbesondere bei den Wäschen über 5 Vol.-% auftreten.

Der Spurenstoff H_2S wird durch die untersuchte Aufbereitungstechnik (Grob- und Feinentschwefelung bzw. kombinierte Abscheidung CO_2 und H_2S bei Wäschen) sicher entfernt. Die Gesamtsiliziumgehalte (Stichproben) bei derselben Anlage können schwanken, da die organischen Siliziumkomponenten von außen in den Fermenter eingebracht werden.

Als weiterer relevanter Spurenstoff im aufbereiteten Biogas konnte Wasserstoff identifiziert werden. Die Schwankungen werden durch die Aufbereitungstechnik nicht gedämpft. Üblicherweise liegen die H_2 -Gehalte jedoch in dem von der PTB im Positionspapier vorgegebenen Rahmen von kleiner 2.000 ppm.

Weitere Spurenstoffe wurden zwar detektiert, liegen aber meist unter kritischen Werten. Allerdings besteht insbesondere bei der Membranaufbereitung die Gefahr, dass größere Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen und Merkaptanen ins Gasnetz gelangen und dort zu Problemen führen können (z. B. Auskondensieren in CNG, Geruchsüberdeckung etc.)

6 Monitoring Schwachgasnachbehandlung

6.1 Einleitung

Laut GasNZV §36 [42] darf maximal 0,2 % der in der Biogasanlage erzeugten Methanmenge über das Schwachgas/Abgas in die Atmosphäre (Methanschluß) abgegeben werden. Ziel ist es, eine positive CO₂-Emission bei der Biogaseinspeisung zu gewährleisten. Dieser in der GasNZV verankerte Grenzwert ist nicht Bestandteil der TA-Luft [43], die für Anlagen gültig ist, die nach dem Bundesimmissionsgesetz genehmigt wurden. Er ist daher wenn nur über den dort verankerten TOC-Grenzwert (total organic carbonate) zu beachten. Für den Nachweis ist der Biogasanlagenbetreiber im Rahmen des Genehmigungsverfahrens verantwortlich. Der Nachweis muss von einer staatlich anerkannten Stelle geprüft werden. Der Nachweis ist dem Gasnetzbetreiber vorzulegen, gilt jedoch bei Nichteinhaltung nicht als Ablehnungsgrund für die Einspeisung [44, 45].

Da bis auf die chemische Wäsche alle anderen am Markt verfügbaren Biogasaufbereitungstechnologien die Forderung der GasNZV nicht einhalten können, ist eine Schwachgasnachbehandlung zwingend notwendig. Bisher sind jedoch keine Erfahrungswerte über die langfristige Funktionalität bekannt, so dass eine Einschätzung bzgl. der dauerhaften Einhaltung nicht gegeben ist. Um nun die Anforderungen der GasNZV stichprobenhaft zu überprüfen und Indizien für die langfristige Funktionalität zu erhalten, wurden im Rahmen dieses Projektes Abgasmessungen an vier Biogasanlagen durchgeführt.

6.2 Gesetzliche Regelungen

Biogasaufbereitungsanlagen, in denen mehr als 1,2 Mio. m³ Rohbiogas im Jahr produziert bzw. aufbereitet werden, sind genehmigungsbedürftige Anlagen nach der 4. BImSchV [46]. Ein Großteil der in Deutschland betriebenen Anlagen sind genehmigungsbedürftig. Für Altanlagen gelten die Festlegungen im jeweiligen Genehmigungsbescheid. Unabhängig von der Genehmigung nach BImSchV oder Baurecht gilt für alle Anlagen das Gebot der Emissionsminderung/-vermeidung gefährlicher bzw. umweltschädlicher Stoffe entsprechend dem BImSchG.

Für Biogasanlagen gelten ferner die allgemeinen Grenzwerte der TA Luft [43]. Die für Biogasanlagen relevanten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 6.10 Für alle Biogasanlagen zutreffende allgemeine Grenzwerte der TA Luft (für Abgase aus thermischen oder katalytischen Nachverbrennungseinrichtungen)

Parameter / Begrenzung TA Luft	Massenstrom	Massenstromkonzentration
Nr. 5.2.5		
Formaldehyd (org. Stoffe der Klasse I)	0,10 kg/h	20 mg/m ³
Organische Stoffe (TOC)	0,50 kg/h	50 mg/m ³
Nr. 5.2.4 Gasförmige anorganische Stoffe		
Schwefelwasserstoff	15 g/h	3 mg/m ³
Ammoniak	0,15 kg/h	30 mg/m ³
Schwefeloxide als SO ₂	1,8 kg/h	0,35 g/m ³
Stickoxide (NO, NO ₂) als NO ₂	1,8 kg/h	0,35 g/m ³
Formaldehyd (org. Stoffe der Klasse I)	0,10 kg/h	20 mg/m ³
Organische Stoffe (TOC)	0,50 kg/h	50 mg/m ³
Nr. 5.2.4 Gasförmige anorganische Stoffe		
Schwefelwasserstoff	15 g/h	3 mg/m ³
Ammoniak	0,15 kg/h	30 mg/m ³
Schwefeloxide als SO ₂	1,8 kg/h	0,35 g/m ³
Kohlenstoffmonoxid	-	0,10 g/m ³
Stickoxide (NO, NO ₂) als NO ₂	-	0,10 g/m ³
Stickoxide (NO, NO ₂) als NO ₂ , höchste zulässige Werte im Rahmen einer Einzelfallentscheidung	1,8 kg/h	0,35 g/m ³

Die Schwachgasbehandlung wird in der TA Luft, Nr. 5.2.4 gesondert geregelt. Die Stickoxide werden stärker limitiert und zusätzlich ein Kohlenstoffmonoxidgrenzwert 0,10 g/m³ festgelegt [43]. Jedoch dürfen die Emissionen an Stickoxiden die Grenzwerte in Tab. 6.10 nicht überschreiten. Für Kohlenstoffmonoxid ist in Nr. 5.2.4 keine Massenstrombegrenzung enthalten. Damit gelten die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Werte.

Die Massenstrombegrenzungen nach Nr. 5.2.5 sind immer summarisch zu betrachten. Wenn außer Formaldehyd andere organische Stoffe der Klasse I, z. B. Monoethanolamin oder Mercaptane enthalten sind, dürfen Konzentration und Massenstrom in Summe 20 mg/m³ und 0,10 kg/h nicht überschreiten. Der Kohlenstoffanteil dieser Verbindungen geht in die Messgröße „Organische Stoffe“, gemessen als Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) ein.

Der erhöhte Grenzwert 40 mg/m³ für Formaldehyd gilt ausschließlich für mit Biogas betriebene BHKW!

6.3 Nachbehandlungsverfahren

Für die Nachbehandlung von Schwachgasen werden üblicherweise Floxbrenner, rekuperative Nachverbrennungen, Mikroreaktoren und katalytische Brenner eingesetzt. Eine andere Variante ist der Abbau über Mikroorganismen in einem Biofilter, wobei Abbauraten mit ca. 85 % [47] und die Flexibilität als zu gering angesehen werden müssen und somit diese Technik nicht als sinnvoll erscheint. Kommerziell erhältliche Floxbrenner benötigen ca. 4 Vol.-% Methananteil im Abgas für eine stabile Verbrennung [48].

Benötigt werden nach einer überschlägigen Rechnung des Instituts für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am Forschungszentrum Karlsruhe ca. 6 Vol.-% Methan, um die minimale Reaktionstemperatur von ca. 700 °C zu erreichen [49]. Für den Ausgleich der Verlustwärmern werden dagegen lediglich ca. 0,2 Vol.-% Methan benötigt.

Die rekuperativen Nachverbrennungen können ab einem Methangehalt von 0,3 Vol.-% autotherm betrieben werden [50]. Eine Ausschleusung von thermischer Energie z. B. zur Beheizung des Fermenters ist dann nicht möglich.

Für die Schwachgasverbrennung mit Hilfe eines katalytischen Brenners wird für einen autothermen Betrieb ein Methananteil von ca. 0,3 Vol.-% benötigt [51]. Eine Ausschleusung von thermischer Energie z. B. zur Beheizung des Fermenters ist dann ebenfalls nicht möglich.

Die Auswahl des Schwachgasnachbehandlungsverfahrens wird im Wesentlichen vom Aufbereitungsverfahren der Biogasanlage bestimmt, da die verfahrensbedingte Methankonzentration im Schwachgas das wesentliche Auswahlkriterium darstellt.

Bei geringem Methanschlupf wie z. B. bei den chemischen Wäschen sowie bei starker Verdünnung durch Strippluft wie z. B. bei den physikalischen Wäschen (Druckwasser- und Genosorbwäschen) kann nur eine Regenerative thermische Oxidation (RTO) eingesetzt werden. Diese RTO können ab ca. 2 g Methan /m³ (0,3 Vol.-%) autotherm betrieben werden. Bei kleineren Methangehalten muss der Betrieb durch zusätzliches Brenngas unterstützt werden. Bei dem RTO-Verfahren wird dem Schwachgas falls notwendig Luft zugemischt und anschließend auf Oxidationstemperatur erwärmt. Das Gasgemisch wird dabei durch mindestens zwei Kammern (Kammer 1 heizt das kalte noch nicht oxidierte Gas auf und Kammer 2 wird durch heißes oxidiertes Gas aufgeheizt) geleitet. Um einen autothermen Betrieb gewährleisten zu können und die Wärmeenergie zyklisch zurückzugewinnen, wird die Strömungsrichtung des Gases zyklisch umgekehrt. Somit wird erst die heiße Kammer 2 und anschließend die abgekühlte Kammer 1 durchströmt.

Katalytische Oxidationsverfahren (KNV) oxidieren ebenfalls CH₄ im Schwachgasstrom. Im Gegensatz zu RTO-Verfahren allerdings bei niedrigeren Temperaturen,

aber bei ähnlichen Konzentrationen. Als Katalysatoren werden Platin, Palladium oder Kobalt eingesetzt. Wesentlicher Nachteil ist bei diesem Verfahren die Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte (z. B. H_2S , Ammoniak und Amine). Zu hohe Methankonzentrationen sind zu vermeiden, da diese zu einer Überhitzung des Katalysatorbetts führen können. Im praktischen Einsatz findet man das Verfahren vereinzelt bei PSA-Anlagen. Zum Anfahren oder als Stützenergie wird ein sauberes Gas (frei von Katalysatorgiften) oder alternativ Elektrowärme benötigt. Diese gezwungene Vorgehensweise wird als unwirtschaftlich betrachtet. Kann die KNV z. B. an einer PSA-Anlage autotherm und kontinuierlich betrieben werden und Prozesswärme auskoppeln, so ist sie eine Alternative zu den anderen Verfahren. Allerdings ist eine Wirtschaftlichkeit bei der Auskopplung von Wärme in der Regel nicht gegeben und somit meist nicht vorgesehen [52 - 54].

Ein weiteres eingesetztes System zur Schwachgasnachbehandlung ist auch der Einsatz spezieller Brenner (Floxbrenner = Flameless Oxidation), die mit niedrigen Methangehalten (4 – 7 Vol.-%) betrieben werden können. Da die meisten Biogasaufbereitungsverfahren deutlich geringere Methankonzentrationen im Abgasstrom erreichen, ist entweder der Methanschluß gezielt anzuheben oder eine Zudosierung von höherkalorigem Gas (z. B. Biogas oder Erdgas) erforderlich. Großtechnische Relevanz besitzen sogenannte Floxbrenner. Bei diesem Verfahren wird das Mischgas unter Einsatz vorerwärmter Luft und ggf. Vorerwärmung des Schwachgases flammenlos verbrannt. Das Abgas des Brenners weist eine Temperatur von 600 bis 700 °C auf. Aufgrund der möglichen hohen Methangehalte bei PSA und Membranverfahren können bei diesen Verfahren Floxbrenner eingesetzt werden. Beim Einsatz von Floxbrennern wird üblicherweise Wärme für z. B. Fermenterheizung oder Hygenisierung ausgekoppelt. Je nach Anlagenauslegung wird mit oder ohne Stützgaszumischung der Wärmebedarf der Anlage vollständig abgedeckt [52, 54].

Einen Eindruck der eingesetzten Technologie vermittelt [55] bei 28 Biogasaufbereitungsanlagen. Von den 28 Anlagen verfügen 13 über eine Schwachgasnachbehandlung wie in diesem Kapitel beschrieben wurden. Vier Anlagen verfügten über eine RTO, vier über einen Flox-Brenner, drei über eine KNV und zwei weitere Anlagen waren mit BHKW bzw. Mikrogasturbine als Schwachgasnachbehandlung ausgerüstet. Zwei Drittel der Anlagen ohne Schwachgasnachbehandlung sind Anlagen mit Aminwäschen. Von den nicht besuchten 55 Anlagen liegen keine Aussagen zur Schwachgasnachbehandlung vor. Z. B. muss bei Altanlagen lediglich der Schwefelwasserstoffgehalt im Abgas gemindert werden, so dass keine Schwachgasnachbehandlung mit CH_4 -Emissionsminderung notwendig ist. Um nun die Emissionsmessungen durchführen zu können, wird durch die TA Luft gefordert, dass schon bei der Genehmigung von Anlagen die Einrichtung von Messplätzen oder Probenahmestellen gefordert werden soll. Für die Ausgestaltung der Messplätze wird auf die VDI-Richtlinie 4200 (Ausgabe Dezember 2000) verwiesen und allgemeine Forderungen

wie z. B. ausreichende Größe und leichte Zugänglichkeit aufgestellt. Ziel soll eine für die Anlage repräsentative und messtechnisch einwandfreie Emissionsmessung sein [43].

In der Praxis sind die Messstutzen, wenn überhaupt vorhanden, häufig schwer erreichbar und nicht ausreichend dimensioniert, um die notwendigen Messgeräte in den Abgasstrom einführen zu können. Die geringe Dimensionierung (Durchmesser) betrifft insbesondere die Messsonde zu Ermittlung des Massenstromes, die häufig nicht in den Kamin einzubringen ist. Damit ist eine Probenahme auf die Messung der Schadstoffkonzentration begrenzt. Eine Frachtermittlung, wie sie in der TA-Luft gefordert ist, kann dann nicht erfolgen. Lediglich eine Anlage wies einen Messstutzen entsprechend TA-Luft auf.

6.4 Messaufbau und Messprogramm

Für die stichprobenartige Untersuchung der Schwachgasnachbehandlungssysteme konnten 4 Anlagen gewonnen werden, die die notwendigen Voraussetzungen wie z. B. erreichbare und ausreichend dimensionierte Messstutzen besaßen.

Tab. 6.11: Beprobte Biogasaufbereitungsanlagen

Anlagen	1	2	3	4
Nenneinspeiseleistung in m ³ / h (NTP)	650	650	2500	650
Gasaufbereitung / CO ₂ - Entfernung	DWW	PSA	CW	DWW
Entschwefelung	Fermenter	Aktivkohle	Natronlauge – Biowäsche	Fermenter
Abgasbehandlung	RTO	EFLOX	RTO	RTO

- DWW: Druckwasserwäsche
- CW: chemische Wäsche
- PSA: Druckwechseladsorption
- RTO: regenerative thermische Oxydation

Um einen Eindruck der Oxidation in der Schwachgasnachbehandlungsanlagen zu bekommen, wurden die Zusammensetzung der Gase nach (Abgas) und vor (Schwachgas) der Schwachgasnachbehandlungsanlagen untersucht und verglichen (s. Abb. 6.12). Das Schwachgas wurde auf die Hauptkomponenten (CH₄, CO₂, N₂, O₂) sowie auf Gesamtschwefel und Schwefelwasserstoff untersucht. Der Untersuchungsaufwand im Abgas leitete sich aus den Überwachungsanforderungen der TA Luft ab und

beinhaltet Methan, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Schwefeldioxid, Stickoxide und Formaldehyd.

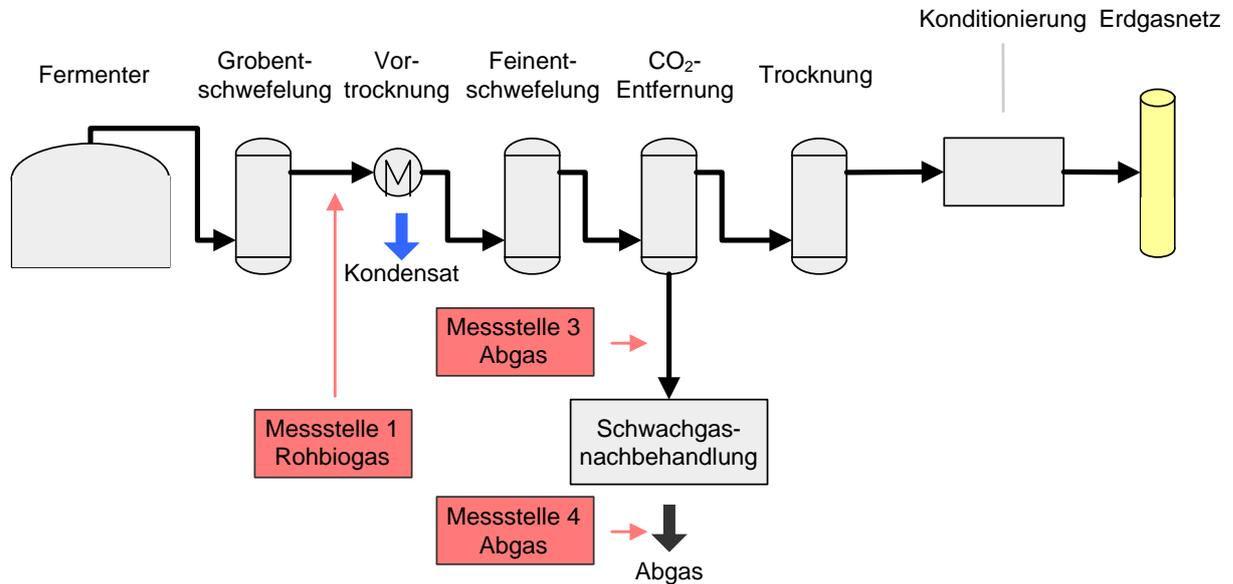


Abb. 6.12: Messstellen Abgasnachbehandlung

Die Abgasmessungen wurden während des Regelbetriebs als nichtamtliche Messungen ausgeführt, da sie keinem behördlichen Zweck dienen.

Die Abgasmessungen am Kamin wurden mit einer Ausnahme von einer für Abgasmessungen behördlich anerkannten Messstelle (Eurofins GfA GmbH, Freiberg) mit einem Messfahrzeug durchgeführt und erfolgten mittels der üblichen Abgasmess-technik (s. Tab. 6.12) für amtliche Abgasmessungen. Dies bedeutet, dass das Vor-gehen und die Messgenauigkeit dieselbe ist wie bei amtlichen Messungen. Abwei-chend zu amtlichen Abgasmessungen konnten aufgrund ungenügender Messstellen der Emissionsmassenstrom nicht ermittelt werden.

Tab. 6.12: Messverfahren der Abgasmessung :

Komponente	Messverfahren	Analysator
Kontinuierliche Messverfahren		
NO/NO ₂	NDUV, DIN 33962	Advance Optima Limas 11-UV, Fa. ABB Analytical
SO ₂	NDIR, ISO 7935: 1992-12	Advance Optima Limas 11-UV, Fa. ABB Analytical
CO	NDIR, DIN EN 15058	Advance Optima Uras 14, Fa. ABB Analytical
CO ₂	NDIR, in Anlehnung an DIN EN 15058	Advance Optima Uras 14, Fa. ABB Analytical
O ₂	Paramagnetismus, DIN EN 14789	Advance Optima Magnos 16, Fa. ABB Analytical
Gesamt-C	FID, DIN EN 12619	Thermo-FID PT, Fa. Fisher-Rosemount
Diskontinuierliche Messverfahren		
Formaldehyd	VDI 3862 Blatt 4 (AHMT-Verfahren)	UV-VIS – Spektrometer UV 1202, Fa. Shimadzu

Grundlage der nachfolgenden Einschätzung sind die in Tab. 6.13 nachfolgend zusammengefassten Grenzwerte.

Tab. 6.13 :Grenzwerte für Abgas aus thermischen oder katalytischen Nachverbrennungseinrichtungen

Parameter / Begrenzung TA Luft	Massenkonzentration
Organische Stoffe (TOC)	50 mg/m ³
Kohlenstoffmonoxid (CO)	100 mg/m ³
Schwefeloxide als SO ₂	350 mg/m ³
Stickoxide (NO, NO ₂) als NO ₂	100 mg/m ³
Formaldehyd (org. Stoffe der Klasse I)	20 mg/m ³

Die Messergebnisse sind ausgewiesen im Normzustand und trocken. Bezugssauerstoffgehalte sind nicht notwendig und festgelegt, da gleichzeitig eine Begrenzung der Massenströme in der TA Luft erfolgt und somit die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nur hinsichtlich der Konzentration durch Luftzugabe erfüllt werden könnte.

Überschreitungen dieser Grenzwerte sind in den folgenden Tabellen gelb hinterlegt. Alle Aussagen beziehen sich nur auf die Konzentrationswerte, nicht auf die Einhaltung der massenstrombezogenen Grenzwerte, da deren Ermittlung, wie oben ausgeführt, wegen der Beschaffenheit der Messstutzen nicht möglich war.

6.5 Ergebnisse

6.5.1 Messergebnisse Biogasanlage 1

An der Biogasanlage 1 wurden die Emissionsgrenzwerte eingehalten und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 6.14.: Messergebnisse Abgasbehandlung an Biogasanlage 1 – DWW, RTO

Parameter	Einheit	Rohgas	Schwachgas	Abgas		
				Halbstundenwerte		
H ₂	Vol.-%	< 0,01	< 0,01			
O ₂	Vol.-%	< 0,01	13,8	15,7	15,6	15,7
N ₂	Vol.-%	0,093	51,5			
CO ₂	Vol.-%	46,5	33,8	20,4	20,6	20,4
CH ₄	Vol.-%	53,4	0,923			
S _{ges}	mg/m ³	173	120			
H ₂ S	mg/m ³	228	152			
CH ₄ -C	mg/m ³			15,4	22,4	22
CO	mg/m ³			< 1	< 1	< 1
SO ₂	mg/m ³			228	142	198
NO _x	mg/m ³			7	6	6
Formaldehyd	mg/m ³			2,6	< 0,5	1
Stickoxide einzeln						
NO	ppm _v			< 1	< 1	< 1
NO ₂	ppm _v			2,5	2,1	2

CH₄-C -Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) bestimmt mit FID als Methan.

6.5.2 Messergebnisse Biogasanlage 2

An der Biogasanlage 2 wurden die drei Emissionsgrenzwerte CH₄ (bezogen auf den Kohlenstoffgehalt), CO und Formaldehyd nicht eingehalten (s Tab. 6.15). Die Überschreitungen sind Folge eines unzureichenden Ausbrandes der organischen Kohlenstoffverbindungen.

Tab. 6.15: Messergebnisse Abgasbehandlung an Biogasanlage 2 – PSA, EFLOX

Parameter	Einheit	Rohgas	Schwachgas	Abgas		
				Halbstundenwerte		
H ₂	Vol.-%	< 0,01	< 0,01			
O ₂	Vol.-%	< 0,01	0,01	10,1	10,3	11
N ₂	Vol.-%	0,41	0,21			
CO ₂	Vol.-%	46,3	99,3	33,1	31,8	29,3
CH ₄	Vol.-%	53,3	0,54			
S _{ges}	mg/m ³	37	0,49			
H ₂ S	mg/m ³	45	< 0,4			
CH ₄ -C	mg/m ³			540	504	606
CO	mg/m ³			312	263	302
SO ₂	mg/m ³			56,3	79	22,9
NO _x	mg/m ³			8	8	8
Formaldehyd	mg/m ³			22,9	30,5	27,1
Stickoxide einzeln						
NO	ppm _v			1,6	1,3	1,5
NO ₂	ppm _v			2,3	2,5	2,5

CH₄-C -Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) bestimmt mit FID als Methan

Der in dieser Anlage eingesetzte FLOX-Brenner wurde als Nachverbrennungseinrichtung bewertet. Wenn der FLOX-Brenner im Gegensatz dazu nach Nr. 5.4.1.2.3 der TA Luft als reine Feuerungsanlage mit einer Feuerungswärmeleistung von weniger als 50 MW (Verwendung sonstiger Gase) deklariert worden wäre, würde der CO-Grenzwert 20 mg CO/m³ niedriger also bei 80 mg/m³ liegen. Weiter gilt dann für CO nach Nr. 5.4.1.2.3 der TA Luft, dass sich die Emissionswerte auf einen Sauerstoff-Volumengehalt im Abgas von 0,03 beziehen. Die in Nummer 5.2 festgelegten Massenströme finden dabei keine Anwendung. Dies hätte zur Folge, dass die Anlage diesen sogar noch deutlicher überschritten hätte. Damit beträgt der zu vergleichende CO-Wert das Dreifache der in der Tab. 6.15. aufgelisteten Werte, d.h. mit ca. 900 mg/m³ wäre die zulässige Konzentration um das 11-fache überschritten.

Für organischen Kohlenstoff und Formaldehyd gelten die allgemeingültigen Werte.

6.5.3 Messergebnisse Biogasanlage 3

An der Biogasanlage 3 wurden die drei Emissionsgrenzwerte CH₄-C, CO und SO₂ nicht eingehalten (s. Tab. 6.16). Die Überschreitungen bei organischem Kohlenstoff und CO sind Folge eines unzureichenden Ausbrandes der organischen Kohlenstoffverbindungen. Bei der ersten Messung traten kurzzeitige Störungen der Biogasaufbereitung auf, die die Entschwefelung betrafen. Sie sind an der Schwankungsbreite der Halbstundenmittelwerte des SO₂, aber auch des CO und NO_x bei dieser Messung zu erkennen. Die hohe Schwefeldioxidemission hat ihre Ursachen vermutlich sowohl im Substrat als auch in der Entschwefelungstechnik. Substratbedingt wird ein hoch schwefelhaltiges Rohbiogas erzeugt. Es ist anzunehmen, dass in der im Absorber umlaufenden Natriumhydrogencarbonatlösung adsorbierte Mercaptane (Thiole), Sulfide und Disulfide mit der Strippluft aus dem Bioreaktor ausgetragen werden, weil sie nicht bakteriell abgebaut wurden.

Tab. 6.16: Messergebnisse Abgasbehandlung an Biogasanlage 3 – Chemische Wäsche, RTO

1. Messung - kurzzeitige Störungen der Biogasaufbereitung

Parameter	Einheit	Rohgas	Schwachgas	Abgas		
				Halbstundenwerte		
H ₂	Vol.-%	0,04	< 0,01			
O ₂	Vol.-%	< 0,01	11,7	6,3	6,6	7,8
N ₂	Vol.-%	< 0,01	47,4			
CO ₂	Vol.-%	47,2	40,7	60,6	58,2	52,4
CH ₄	Vol.-%	53,7	0,15			
S _{ges}	mg/m ³	10200	3030			
H ₂ S	mg/m ³	n.b.	n.b.			
CH ₄ -C	mg/m ³			175	169	160
CO	mg/m ³			530	1085	721
SO ₂	mg/m ³			1699	7030	6275
NO _x	mg/m ³			1685	92	90
Formaldehyd	mg/m ³			6	2,8	5,9
Stickoxide einzeln						
NO	ppm _v			820	43	42
NO ₂	ppm _v			2	2	2

CH₄-C -Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) bestimmt mit FID als Methan; n. b. - nicht bestimmt

Tab. 6.17: Messergebnisse Abgasbehandlung an Biogasanlage 3 – Chemische Wäsche, RTO

2. Messung

Parameter	Einheit	Rohgas	Schwachgas	Abgas		
				Halbstundenwerte		
H ₂	Vol.-%	< 0,01	keine			
O ₂	Vol.-%	< 0,01	Beprobung	8,5	8,1	8,7
N ₂	Vol.-%	0,16	möglich			
CO ₂	Vol.-%	40,6		51,4	52,2	50,3
CH ₄	Vol.-%	59,2				
S _{ges}	mg/m ³	n.b.				
H ₂ S	mg/m ³	13700				
CH ₄ -C	mg/m ³			165	169	102
CO	mg/m ³			609	635	686
SO ₂	mg/m ³			9183	9032	8832
NO _x	mg/m ³			27	25	25
Formaldehyd	mg/m ³			6,1	1,9	6
Stickoxide einzeln						
NO	ppm _v			11	10	10
NO ₂	ppm _v			2	2	2

CH₄-C -Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) bestimmt mit FID als Methan

n. b. - nicht bestimmt (s. Tab. 6.17)

6.5.4 Messergebnisse Biogasanlage 4

An der Biogasanlage 4 wurden ohne RTO der Emissionsgrenzwert für organischen Gesamtkohlenstoff nicht eingehalten (s. Tab. 6.18:). Bei in Betrieb befindlicher RTO befanden sich alle Messwerte unterhalb der Grenzwerte.

Tab. 6.18: Messergebnisse Abgasbehandlung an Biogasanlage 4 – DWW, RTO

1. Messung – Schwachgasbehandlung ausgefallen

Parameter	Einheit	Rohgas	Schwachgas	Abgas		
				Halbstundenwerte		
H ₂	Vol.-%	< 0,01	< 0,01			
O ₂	Vol.-%	< 0,01	17	16,2	16,2	16,2
N ₂	Vol.-%	0,051	63			
CO ₂	Vol.-%	47,2	19,8	20,9	20,9	20,8
CH ₄	Vol.-%	52,8	0,187			
S _{ges}	mg/m ³	46	19			
H ₂ S	mg/m ³	28	18			
CH ₄ -C	mg/m ³			659	744	840
CO	mg/m ³			< 3	< 3	< 3
SO ₂	mg/m ³			n.b.	n.b.	n.b.
NO _x	mg/m ³			12	10	10
Formaldehyd	mg/m ³			< 0,5	< 0,5	< 0,5
Stickoxide einzeln						
NO	ppm _v			4	4	4
NO ₂	ppm _v			2	1	1

CH₄-C -Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) bestimmt mit FID als Methan

n. b. - nicht bestimmt

Tab. 6.19: Messergebnisse Abgasbehandlung an Biogasanlage 4 – DWW, RTO

2. Messung

Parameter	Einheit	Rohgas	Schwachgas	Abgas	
				Halbstundenwerte	
H ₂	Vol.-%	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
O ₂	Vol.-%	0,012	15,6	15,1	17,6
N ₂	Vol.-%	0,059	59,1	60	68,5
CO ₂	Vol.-%	47	25	25	13,9
CH ₄	Vol.-%	52,9	0,219	35 ppm _v	13 ppm _v
S _{ges}	mg/m ³	129	44		
H ₂ S	mg/m ³	152	71	< 0,4	< 0,4
CH ₄ -C	mg/m ³			19	7
CO	mg/m ³				
SO ₂	mg/m ³				93
NO _x	mg/m ³				4,2
Formaldehyd	mg/m ³				< 0,5

n. b. - nicht bestimmt

Bei ausgefallener RTO wird wegen des Methanschlupfes der Druckwasserwäsche die Emission an Organischem Kohlenstoff natürlich überschritten, liegt aber in derselben Größenordnung wie die andere DWW-Anlage mit Flox-Brenner (s. Biogasanlage 2). Auf die Messung des Schwefeldioxids wurde bei nichtstattfindender Verbrennung verzichtet. Formaldehyd wurde aus demselben Grund nicht gefunden. Lediglich Stickoxide waren auch ohne Verbrennung in geringen Umfang nachzuweisen.

6.5.5 Bewertung der Abgasmessungen

Die Abgase überschreiten signifikant häufig die Grenzwerte der TA Luft. Die Messung bei ausgefallener RTO an Anlage 4 wurde in Tab. 6.20 nicht berücksichtigt. Bezogen auf die Stoffgruppen ist folgende Häufigkeit festzustellen:

Tab. 6.20: Grenzwertüberschreitung bei in Betrieb befindlicher Schwachgasbehandlung

Parameter / Begrenzung TA Luft	Massenkonzentration	Messwerte	Grenzwert	überschritten um Faktor			
			eingehalten	bis 2	>2 - 5	>5 - 10	>10
Organische Stoffe (TOC)	50 mg/m ³	14	5		6		3
Kohlenmonoxid (CO)	100 mg/m ³	12	3		3	5	1
Schwefeloxide als SO ₂	350 mg/m ³	13	7		1		5
Stickoxide (NO, NO ₂) als NO ₂	100 mg/m ³	13	12				1
Formaldehyd (org. Stoffe der Klasse I)	20 mg/m ³	13	10	3			

Die häufigsten Überschreitungen treten beim organischen Kohlenstoff und Kohlenmonoxid auf. Sie liegen meist beträchtlich über dem Konzentrationsgrenzwerten. Die massive Überschreitung beim Schwefeldioxid ist einer Anlage zuzuordnen. Zu beachten ist, dass in dieser Untersuchung nur eine kleine Stichprobe in der Gesamtmenge durchgeführt wurde und somit keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden können, jedoch sind Tendenzen aufzeigbar.

Bei Formaldehyd und Stickoxiden werden die Werte im Wesentlichen eingehalten. Die einzelne Überschreitung der Stickoxide fand bei instabilem Betrieb der Biogasaufbereitung statt.

Der Formaldehyd-Grenzwert wurde beim FLOX-Brenner überschritten, wobei auch der TOC-Wert überschritten wurde. Hier kann eine Kopplung der Werte möglich sein.

Der Formaldehyd-Grenzwert wurde von den regenerativen thermischen Oxydationsanlagen eingehalten, sowohl bei Einhaltung als auch Überschreitung des TOC-Wertes.

Die zweimalige Messung an einer Anlage mit chemischer Wäsche und RTO zeigte eine 10-fach überhöhte TOC-Konzentration. Gleichzeitig sind die Schwefeldioxidemissionen zu hoch. In der RTO werden der Schwachgasstrom der CO₂-Entfernung und das Abgas der biologischen Entschwefelung gemeinsam behandelt. Es ist aufgrund einer ersten überschlägigen Abschätzung zu vermuten, dass der Methangehalt allein aus dem Abgasen stammt und kein Stützgas zugegeben wurde, da Methan gering in Wasser löslich ist und somit über die Strippluft der biologischen Entschwe-

felung zugeführt werden könnte. Beprobungen zu einem späteren Zeitpunkt stützen die Annahme, dass die Strippluft der biologischen Entschwefelung Methan enthält. Damit wäre die SO_2 -Emission allein auf die Effektivität der biologischen Entschwefelung zurückzuführen und nicht auf den Einsatz eines schwefelhaltigen Stützgas. Nach den Emissionsmessungen an Anlage 3 erfolgten umfangreiche bauliche Veränderungen, die zu einem deutlichen Abfall der Schwefelkonzentration im Schwachgas führten. Die Auswirkungen auf das Abgas sind nicht bekannt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wären weitere, detaillierte Untersuchungen notwendig.

Dass die Abgassituation bei Biogasanlagen problematisch ist, wird in [56] ebenfalls festgestellt. Ebenfalls wird in einer Ausschreibung eines Sachverständigengutachtens zur „Emissionsabgrenzung bei Biogasanlagen und Bioabfallvergärungsanlagen“ des Umweltbundesamtes aus dem Frühjahr 2012 festgestellt: ...festgestellt, dass Emissionsgrenzen für die gasförmigen Emissionen an Gesamtkohlenstoff (50 mg/m^3) sowie Lachgas, Ammoniak (30 mg/m^3) und Gerüche (500 GE/m^3) vorzuschreiben sind. Dazu ist zu untersuchen, welche Emissionswerte derzeit erreicht werden bzw. mit üblichen Abgasreinigungsfiltren bestenfalls erreicht werden können. Mit welchen Maßnahmen und Techniken sich diese Grenzwerte von Bioabfallvergärungsanlagen und Nawaro-Biogasanlagen einhalten lassen soll, in einem Sachverständigengutachten über alle diese geruchsintensiven Anlagen untersucht werden. Dies bezieht sich schwerpunktmäßig auf die Biogaserzeugung mit Biofilter als Stand der Technik, wobei der Vergleich mit Biogasaufbereitungsanlagen vorgesehen ist. Biofilter bauen kein Methan ab.

Die allgemeine Meinung, dass

- „Die Aminwäschen haben verfahrensbedingt einen so geringen Methanverlust, dass eine Abgasbehandlung nicht erforderlich und eine Abgasverwertung nicht möglich ist. Für alle anderen Verfahren muss eine Abgasbehandlung vorgesehen werden.“
- Wird das Abgas mit FLOX-Brennern verwertet und besteht höherer Wärmebedarf empfiehlt diese Studie Rohbiogas statt aufbereitetes Biogas als Stützgas einzusetzen, da der Einsatz von aufbereitetem Biogas „klar die wirtschaftlich ungünstigere Variante ist“.

wiedergegeben in [57] und somit können die eingesetzten Prozessketten zu folgenden Emissionsproblemen beitragen.

- Das zweite Kriterium neben der Massenkonzentration ist der Massenstrom, der bei großen Anlagen greift. Dieser wird schon bei $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ und einem Methanschlupf von $0,1 \%$ überschritten.

- Die Emissionsgrenzwerte sollten auch bei Anlagenstörungen, die nicht zum Abschalten der Aufbereitungsanlage und Notfackelbetrieb führen, eingehalten werden.
- Der Einsatz von Rohbiogas als Stützgas erhöht in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt die Schwefeldioxidemission.
- Der (temporäre) Stützgaseinsatz erfolgt auch bei RTO.

In [56] wird der behördliche Vollzug der gesetzlichen Vorgaben kritisiert. Das ist allein durch den Augenschein zu belegen. Die Mehrzahl der Biogasaufbereitungsanlagen hat keinen der TA Luft Nr. 5.3.1 entsprechenden Abgasmessplatz (Probenahmestelle). Das betrifft neben Lage und Dimensionierung der Messstutzen vor allem die geforderte leichte Begehrbarkeit. Letzteres heißt, der Einsatz von Hubsteigern oder Leitern ist nicht vorgesehen. Letzteres dürfte vom Arbeitsschutz her unzulässig sein, da Probenahmesonden, Messleitungen u.a. zu handhaben sind. Hier sind die Anlagenprojektanten in der Pflicht.

6.6 Zusammenfassung und Empfehlungen

Die Abgase der Schwachgasbehandlung /-verwertung überschreiten die Grenzwerte der Massenkonzentrationen der TA Luft für organische Stoffe (TOC), Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid teilweise erheblich. Bei Formaldehyd und Stickoxiden wurden die Werte im Wesentlichen eingehalten. Zwar handelt es sich nur um eine Stichprobe von 6 Messungen an 4 Anlagen, wird aber in der Literatur bestätigt.

Als alternativer Grenzwert kann der Massenstrom herangezogen werden. Für organischen Kohlenstoff beträgt dieser 0,5 kg/h. Bei 650 m³/h Einspeisung und einem Methan-Kohlenstoffdioxid-Verhältnis im Rohbiogas von 1: 1 dürfen dann ca. 900 mg CH₄ in 1 m³ CO₂ (0,126 Vol.-% CH₄) enthalten sein. Auch dieser Grenzwert ist ohne Schwachgasbehandlung nicht einzuhalten. Weitere Einträge z. B. aus der biologischen Entschwefelung müssen in Betracht gezogen werden.

Eine Empfehlung für ein präferiertes Schwachgasnachbehandlungsverfahren kann aufgrund der Messergebnisse nicht abgegeben werden. Bei der Auswahl sind die technologischen und ökonomischen Aspekte maßgebend. Die Emissionsgrenzwerte sollten unabhängig vom Verfahren einzuhalten sein. Es sollte jedoch schon bei der Genehmigung darauf geachtet werden, dass eine Möglichkeit der Emissionsprüfung vorgesehen ist.

Es sollte untersucht werden, warum Schwachgasnachbehandlungsverfahren nach dem Stand der Technik auf manchen Biogasaufbereitungsanlagen eine zu geringe Effektivität zeigen (Restmethan, Kohlenstoffmonoxid) aufweisen.

Gleichfalls sollte der Schwefeleintrag in die Schwachgasbehandlung untersucht und nach Quellen (Schwachgas CO₂-Entfernung, Entschwefelung, Stützgas,...) bilanziert werden.

Die im Schwachgas zu untersuchenden Stoffe ergeben sich aus den Überwachungsanforderungen der TA Luft. Methangehalt bzw. TOC, Schwefelwasserstoff, andere Schwefelverbindungen, Ammoniak, Amine sollten als Vorläufersubstanzen der zu begrenzenden Emissionen: organischer Kohlenstoff, Schwefeldioxid, Stickoxide, Formaldehyd bestimmt werden.

7 Quantitative Erfassung von Methanemission an Biogasanlagen mit dem Hubschrauberdetektionssystem CHARM[®]

7.1 Einleitung

In dem DVGW-Forschungsprojekt G1 03 10 „Biogas Monitorig II“ soll eine quantitative Bewertung der diffusen CH₄-Emissionen von Biogasanlagen vorgenommen werden. Hierfür wurde das von Open Grid Europe GmbH (OGE) entwickelte luftgestützte laserbasierte Methanferndetektionssystem CHARM[®] [58] eingesetzt. Dieses System hat sich bei der Überprüfung von Erdgasfernleitungen bewährt und musste für diese Aufgabe adaptiert werden. Als Anlage wurde von der E.ON Bioerdgas GmbH (EBG) und der E.ON New Built & Technology GmbH (E.ON NBT - ehemals E.ON Ruhrgas AG) die Biogasanlage Einbeck ausgewählt. Die EBG ist Besitzer und Betreiber der BGA Einbeck. Die Biogaserzeugung sowie die Aufbereitungsanlage (Aminwäsche) wurde von der Fa. MT-Energie errichtet. Die zur Regeneration der Aminlösung erforderliche Wärme kann wahlweise mit einem Holzhackschnitzel- oder Rohbiogaskessel erzeugt werden. Bei den Messungen war der Rohbiogaskessel in Betrieb. Das aufbereitete Biogas von 550 m³/h (NPT) wird in das 25 bar Netz der E.ON Avacon eingespeist.

Das CHARM[®]-System bestimmt das Konzentrations-Weg-Produkt entlang eines vom Hubschrauber ausgesandten Laserstrahls – siehe Abb. 7.1. Die Laserstrahlen werden entlang einer Kreisbahn um die BGA platziert, so dass durch eine Bilanz über diesen virtuellen Laser-Licht-Zaun die Quellstärke an Methan der BGA ermittelt werden kann.

Das System wurde in einer ersten Messreihe getestet, um Erfahrungen zu sammeln und das System zu optimieren. Bei dieser Messreihe konnte festgestellt werden, dass die Standardabweichung zu groß war. Durch Verbesserung der Auswertesoftware und durch zusätzliche Winddaten, wie Windgeschwindigkeit und –richtung konnten bei einer zweiten Befliegung gute Auswertequalität erreicht werden. Die Ergebnisse der zweiten Befliegung werden in diesem Bericht dargestellt.

7.2 Messtechnik und Vorgehensweise

7.2.1 Grundlagen CHARM®

CHARM® liegt das Differential-Absorption-Lidar (DIAL) Messprinzip zugrunde. DIAL ist ein auf Laserlicht basierendes aktives optisches Ortungsverfahren, das ursprünglich weltweit zur Analyse von Spurengasen in der Atmosphäre genutzt wurde [59]. Lidar (Light Detection and Ranging) beruht darauf, dass Laserlicht im ultravioletten sichtbaren oder infraroten Spektralbereich ausgesendet und das von der Atmosphäre oder einem festen Ziel zurückgestreute Licht nachgewiesen und analysiert wird. Gaskonzentrationen im Strahlengang des Laserlichts können bestimmt werden, indem die Laserwellenlänge auf die jeweilige spektrale Signatur und die Absorptionseigenschaften des zu messenden Gases abgestimmt wird. Potenzielle Absorptionslinien für den Nachweis von Methan liegen im infraroten Spektralbereich von 1,6 bis 4,0 μm . Um die höchstmögliche Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, wurden für CHARM® die besonders starken optischen Absorptionslinien im Bereich um 3,2 μm gewählt. Für das Ausschalten der Störeinflüsse der Atmosphäre und der Bodenoberfläche nutzt das DIAL-Verfahren zwei unterschiedliche Lichtpulse gleicher Ausgangsintensität, jedoch unterschiedlicher Wellenlängen (Abb. 7.2)

Die Lichtpulse der einen Wellenlänge (λ_{on}) werden vom Gas absorbiert, während die der zweiten Wellenlänge (λ_{off}) vom Gas nicht absorbiert werden und als Referenz dienen. Das Verhältnis der Intensitäten der On- und Off-Lichtpulse im zurückgestreuten Licht ist ein direktes Maß für die über die Länge des Messpfades integrierte Gaskonzentration. Der integrierte Konzentrationswert wird in der Einheit ppm·m angegeben und über nachstehende Formel berechnet.

$$c_{\text{CH}_4, \text{Integral}} = \frac{1}{2\Delta\sigma} \ln \frac{S_{\text{off}}/P_{\text{off}}}{S_{\text{on}}/P_{\text{on}}} \quad \text{in ppm} \cdot \text{m}$$

$\Delta\sigma$ ist hierbei der differentielle Absorptionsquerschnitt, der die unterschiedliche Absorption des Lichts der beiden Wellenlängen durch Methan charakterisiert. Mit S werden die Signalintensitäten des Rückstreulichts und mit P die ausgesandten Intensitäten bezeichnet.

Aus der Bestimmung der Laufzeit der Laserpulse vom System zum Target und wieder zurück kann die Entfernung zum Ziel R errechnet werden. Hiermit ist es möglich, die mittlere Methankonzentration auf dem Lichtweg zu bestimmen:

$$\bar{c}_{\text{CH}_4} = \frac{c_{\text{CH}_4, \text{Integral}}}{R} \quad \text{in ppm}$$

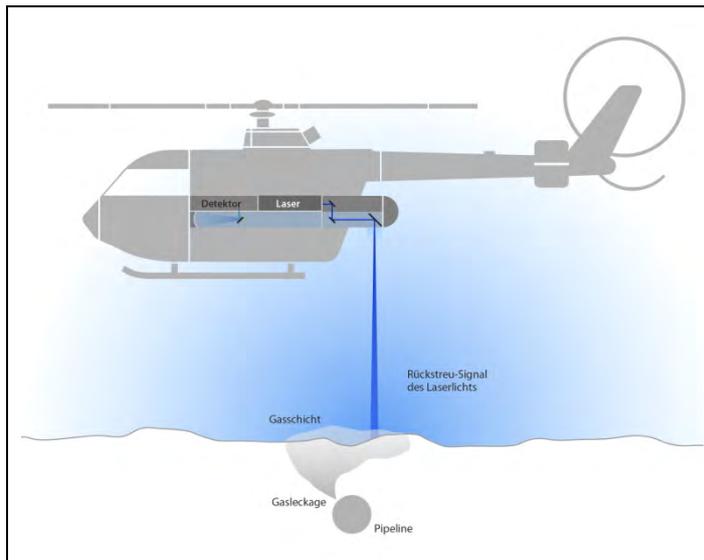


Abb. 7.1: CHARM[®]-Systemaufbau: Im Hubschrauber integrierte Messeinheit und Laserstrahlpositionierung senkrecht zur Bodenoberfläche

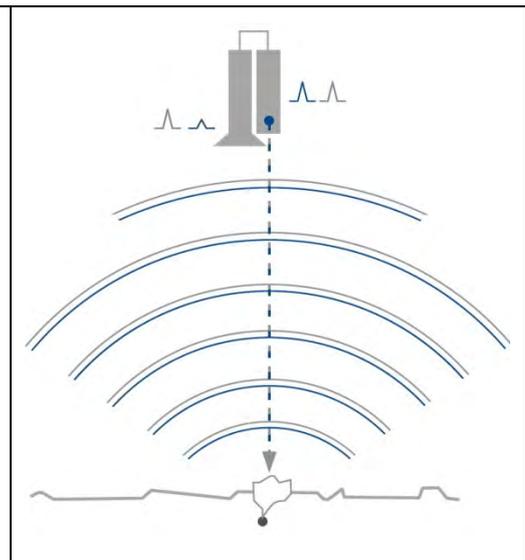


Abb. 7.2: DIAL-Prinzip

Das CHARM[®]-System liefert demnach bei der BGA-Messkampagne, die über die Länge des Laserstrahls gemittelten CH₄-Konzentrationswerte entlang der Bilanzierungsgrenze. Die Laserspots werden mit einer Frequenz von 100 Doppelpulsen pro Sekunde ausgesandt und mit Hilfe eines Scanners in einem 7 m breiten Korridor verteilt.

7.2.2 Fenceline Monitoring

Die Auswerte-Methode beruht auf dem theoretischen Hintergrund des Gauß'schen Integralsatzes. Durch die Befliegung eines umschlossenen Gebietes kann mit Hilfe der Windgeschwindigkeit und der Konzentration an Methan die Quellstärke des Gebietes bestimmt werden.

Dazu wird die mit dem CHARM[®]-System vermessene kreisrunde Bilanzgrenze – die Fenceline – in eine Vielzahl kleiner Abschnitte unterteilt. Für jeden dieser Abschnitte wird die zeitlich gemittelte, senkrecht auf diesen Abschnitt stehende Windkomponente und die mittlere Methankonzentration entlang des Laserlichtweges ermittelt. Für jeden Abschnitt kann somit ein ein- oder ausströmender Methanfluss bestimmt werden. Die Summation der Flüsse für alle Segmente ergibt die Methan-Quellstärke – also die Freisetzungsmenge – der BGA.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass das Verfahren auf zwei Vereinfachungen beruht, die zu Fehlern in der Flussbestimmung führen können. CHARM[®] kann nur die entlang des Lichtweges gemittelte Konzentration detektieren.

Ebenso wird nur in einer Höhe (ca. 10 m über dem Boden) der Wind bestimmt. Sollte jedoch eine Wetterlage mit einer deutlichen Windprofilbildung vorliegen, kann der Fall auftreten, dass die lokal auftretenden hohen Konzentrationen in Schichten mit deutlich geringeren Geschwindigkeiten aus dem Bilanzkreis hinaus geweht werden. Dies würde zu einer erhöhten Flussberechnung führen. Dies ist auch der Fall, wenn Hindernisse die Strömung der gastransportierenden Schichten behindern, Wirbel erzeugen und verlangsamen. Auch in diesem Fall würde ein erhöhter Volumenstrom ermittelt. Diese Fehlerquellen können durch geeignete Auswahl der Fenceline und durch Vermeiden ungünstiger Wetterverhältnisse minimiert werden.

7.2.3 Durchführung der CHARM®-Flüge

Die CHARM®-Flüge wurden am 19.09.2012 zwischen 08:25 und 09:40 UTC (Universal Time Code) d. h. nach Ortszeit zwischen 10:25 und 11:40 Uhr durchgeführt. Die Lage der BGA sowie die geflogenen Routen sind in Abb. 7.3 dargestellt, welche einen Ausschnitt von ca. 700 x 500 Meter wiedergibt. In Blau ist die Fenceline-Runde um die Anlage mit einem Radius von 178 m und in Rot die sogenannte Nullrunde mit einem Radius von 120 m dargestellt.

Randbedingungen für die Methanbestimmung sind:

- Windgeschwindigkeiten > 4 m/s
- Stabile Windverhältnisse

Um Schwankungen der Windgeschwindigkeit und der gemessenen Konzentration möglichst gut ausgleichen zu können, wurden pro Messserie mehrere Runden - insgesamt 42 Runden - im Uhrzeigersinn um die Anlage geflogen und der Wind an zwei Stellen gemessen.

Zusätzlich wurden zwischen den Messflügen sogenannte Null-Runden entlang der roten Fenceline geflogen, um die atmosphärische Methanhintergrundkonzentration und die Mess-Genauigkeit der angewandten Methode bestimmen zu können. Diese lag zu Beginn bei 2,2 ppm und nahm im Verlauf der Flüge auf 2,18 ppm ab. Insgesamt wurden 3 mal 4 Nullrunden geflogen. Da auf der windzugewandten Seite keine Methanemissionen der Anlage zu erwarten sind, wurden die Methanwerte der windzugewandten Seite jeder Messrunde als zusätzliches Methanhintergrundsignal zur Auswertung herangezogen. Des Weiteren kann aufgrund der Annahme, dass für die abseits und im Luv der BGA gelegene Nullrunde keine Methanquelle existiert - also ein Fluss von 0 m³/h errechnet werden muss. Dieser Vergleich dient auch der besseren Abschätzung eines möglichen Auswertefehlers.



Abb. 7.3: Google Earth Darstellung der BGA-Einbeck mit Fenceline-Runden (blau) und den Null-Runden (rot)

Während der Flüge wurden Windrichtungen zwischen 240° und 290° (im Mittel 260°) gemessen. Für die Windgeschwindigkeiten wurden Werte zwischen $2,3 \text{ m/s}$ und $7,0 \text{ m/s}$ (im Mittel $4,75 \text{ m/s}$) ermittelt. Insgesamt wurden 12 Nullrunden geflogen. Als Fluss ergaben sich im Mittel $-0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einer Standardabweichung von $1,7 \text{ m}^3/\text{h}$. Dabei fällt auf, dass die Bodenbeschaffenheit im Bereich der Nullrunde ungünstig gewählt war. Aufgrund des trockenen Bodens traten zahlreiche übersteuerte Signale auf, so dass Messungen in der Fenceline "fehlen". Werden die beiden durch derartige Probleme besonders belasteten Runden drei und vier der zweiten Nullrunden-Serie nicht berücksichtigt, so ergibt sich ein Mittelwert von $0,0 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einer Standardabweichung von $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$. Die Einzelwerte sind der Tab. 7.1 zu entnehmen.

Tab. 7.1: Messwerte und ermittelte Methanflüsse der Nullrunden

	Uhrzeit	Windrichtung in °	Windgeschwindigkeit in m/s	Fluss in Nm ³ /h
Nullrunden Serie 1	8:40:35	254	3,7	0,26
	8:41:24	248	4,1	0,01
	8:42:11	254	4,7	-1,15
	8:42:58	270	4,4	1,39
Nullrunden Serie 2	8:57:39	248	4,2	-0,24
	8:58:26	238	6,3	-1,07
	8:59:05	245	5,9	-4,02
	8:59:45	248	5,3	-2,99
Nullrunden Serie 3	9:14:18	290	3,3	0,24
	9:15:04	291	2,7	-0,14
	9:15:51	268	5,4	1,12
	9:16:39	264	4,5	-0,47

7.2.4 Zusätzliche Gasfreisetzung

Um die Messmethode zu validieren wurden zunächst drei Messserien a 12 Mess-Runden mit unterschiedlichen Methanemissionen durchgeführt. Die erste Runde wurde nicht vollständig befliegen und fiel somit aus der Auswertung heraus. Messserie 1 beinhaltete die eigentliche Messung der CH₄-Emissionen der BGA-Einbeck (ohne zusätzliche Methanemission). Für Messserie 2 wurden zusätzlich 2,3 m³/h (NTP) Methan an einer Druckgasflasche emittiert (s. Abb. 7.4). Über eine Druckminderer wurde ein Ausgangsdruck eingestellt und über einen Schwebekörper-Durchflussmesser der freigesetzte Volumenstrom bestimmt. Für Messserie 3 wurde die zusätzlich freigesetzte Methanmenge auf 6,3 m³/h (NTP) erhöht, indem eine zweite Druckgasflasche samt Druckminderer und Volumenstrommesser in Betrieb genommen wurde.

Zwischen den Messserien wurde eine Pause von 6 Minuten eingelegt und die roten Nullrunden vermessen, um eine stabile Methanfreisetzung zu erhalten. In diesen Pausen wurden insgesamt 12 Nullrunden geflogen. Anschließend wurden beide Methan-Flaschen parallel betrieben – also 8,6 m³/h (NTP) für die Messserie 4 freigesetzt. Hier reichte die in den Flaschen gespeicherte Restmenge nicht mehr aus, um volle 12 Runden zu befliegen. Diese Messserie 4 bestand somit nur noch aus 7 Runden.



Abb. 7.4: Druckgasflaschen, Druckminderer und Schwebekörperdurchflussmesser zur zusätzlichen Methanfreisetzung.

7.2.5 Windmessung

Vor Ort wurden von OGE ein Windmessgerät auf einem Stativ in ca. 2 m Höhe aufgestellt (s. Abb. 7.5 und Abb. 7.6). Das Equipment wurde exponiert und von sämtlichen Störeinflüssen entfernt auf dem höchsten Punkt des südlichen Silagelagers platziert.

Parallel wurde der Wind in Richtung und Geschwindigkeit durch einen auf der windabgewandten Seite positionierten Ultraschall-3D-Sensor detektiert. Dieser wurde auf einem 3 m hohen Mast angebracht und über ein freies Feld angeströmt, so dass Störeinflüsse minimiert wurden.



Abb. 7.5: Positionierung des Windmessgerätes auf der Kuppel des Silagelagers



Abb. 7.6: Windmessgerät mit Fahne u. Halterung im Betrieb

7.2.6 Witterungsbedingungen

Die Witterungsbedingungen waren gut. Es war leicht bewölkt, der Boden war trocken und es herrschten Windgeschwindigkeiten unter 10 Knoten. Somit existierten keine Einschränkungen für die Flüge.

7.3 Messergebnisse

Tab. 7.2 listet die für jede Messrunde ermittelten Methanvolumenströme auf. Die in der letzten Spalte aufgelisteten Mittelwerte wurden ohne Berücksichtigung offensichtlicher "Ausreißer" (s. in Abb. 7.7 Ausreißer gelb markiert) berechnet. Gleiches gilt auch für die angegebenen Standardabweichungen.

Dabei fällt auf, dass die Werte nicht unerhebliche Schwankungen aufweisen. Diese sind zum einen durch Variation von Windgeschwindigkeit und -richtung zu erklären. Zusätzlich haben unterschiedliche Windgeschwindigkeiten in verschiedenen Höhen ebenfalls einen Einfluss auf das Ergebnis. Zum anderen sind allerdings auch die Emissionen der Anlage als diskontinuierlich anzusehen.

Tab. 7.2: Messwerte und ermittelte Methanflüsse

Mess-Serie	Nr. Flug- Runde	Startzeit	Wind		Fluss	Fluss
			[°]	[m/s]	[m³/h]	[m³/h]
Mess-Serie 1 ohne zusätzliche Methanfreisetzung	1	08:27:39	258	4,9	2,90	2,07
	2	08:28:49	253	5,3	2,11	
	3	08:29:55	262	5,2	1,57	
	4	08:31:05	257	4,2	3,95	
	5	08:32:11	265	3,6	2,37	
	6	08:33:18	261	4,9	1,58	
	7	08:34:22	264	4,6	2,80	
	8	08:35:29	270	4,3	1,14	
	9	08:36:35	264	3,6	1,67	
	10	08:37:40	267	3,0	2,26	
	11	08:38:41	259	3,9	2,34	
Mess-Serie 2 zusätzliche Methanfreisetzung 2,3 Nm³/h	1	08:44:32	262	3,7	3,48	4,86
	2	08:45:35	253	6,2	7,41	
	3	08:46:42	256	5,7	6,83	
	4	08:47:45	257	5,5	6,92	
	5	08:48:48	257	3,6	5,20	
	6	08:49:49	271	3,9	2,98	
	7	08:50:49	271	3,7	4,45	
	8	08:51:51	261	4,1	3,68	
	9	08:52:51	269	3,2	3,36	
	10	08:53:52	271	4,0	6,77	
	11	08:54:52	274	3,5	0,34	
	12	08:55:51	270	4,5	4,97	
Mess-Serie 3 zusätzliche Methanfreisetzung 6,3 Nm³/h	1	09:01:09	250	5,1	2,81	9,43
	2	09:02:09	251	5,3	8,85	
	3	09:03:07	253	5,8	8,46	
	4	09:04:08	256	5,6	11,54	
	5	09:05:07	263	5,0	10,50	
	6	09:06:09	247	5,5	10,50	
	7	09:07:13	244	5,8	9,34	
	8	09:08:16	252	6,0	13,19	
	9	09:09:17	252	5,8	8,51	
	10	09:10:17	259	5,3	13,46	
	11	09:11:19	248	5,0	7,97	
	12	09:12:24	252	4,7	9,22	
Mess-Serie 4 zusätzliche Methanfreisetzung 8,6 Nm³/h	1	09:32:57	249	6,6	14,09	12,27
	2	09:33:58	258	5,8	12,10	
	3	09:34:58	256	5,7	10,25	
	4	09:35:57	260	4,9	13,77	
	5	09:36:55	256	5,9	16,67	
	6	09:37:55	243	5,8	13,82	
	7	09:38:55	243	6,2	9,57	

Es kann somit festgehalten werden, dass für Messserie 1 ein emittierter und aus dem Messkreis heraus gewehrter CH₄-Volumenstrom von 2,07 m³/h (NTP) mit einer Standardabweichung von 0,57 m³/h ermittelt wurde.

Bei Messserie 2 wurde ein mittlerer Fluss von 4,86 m³/h (NTP) und einer Standardabweichung von 1,53 m³/h berechnet. Der Mittelwert liegt demnach 2,79 m³/h (NTP) über dem Mittelwert der Messserie 1, obwohl nur 2,3 m³/h (NTP) CH₄ freigesetzt wurden.

Eine ähnliche Tendenz setzt sich bei Messserie 3 fort. Hier wurden im Mittel 9,43 m³/h (NTP) freigesetztes Methan ermittelt. Die Standardabweichung wurde mit 1,18 m³/h berechnet. Auch hier ist der Mittelwert mit 7,36 m³/h (NTP) statt der tatsächlich zusätzlich freigesetzten 6,3 m³/h leicht höher als der erwartete Wert.

Für Messserie 4 gilt ebenfalls Ähnliches. Basierend auf der CHARM[®]-Fenceline-Methodik sollen 12,27 m³/h (NTP) bei einer Standardabweichung von 1,97 m³/h freigesetzt worden sein. Dies sind 10,19 m³/h mehr als bei Messserie 1. Der tatsächliche Wert liegt bei 8,6 m³/h.

Bei den 10 Null-Runden wurden ein mittlerer Fluss von 0,0 m³/h und eine Standardabweichung von 0,8 m³/h ermittelt.

Nachstehende Abb. 7.7 veranschaulicht die in Tab. 7.2 aufgelisteten Methan-Volumenströme. Hier sind auch deutlich die als "Ausreißer" bezeichneten Extremwerte zu identifizieren, die nicht in die Mittelwert- und Standardabweichungsberechnung eingeflossen sind.

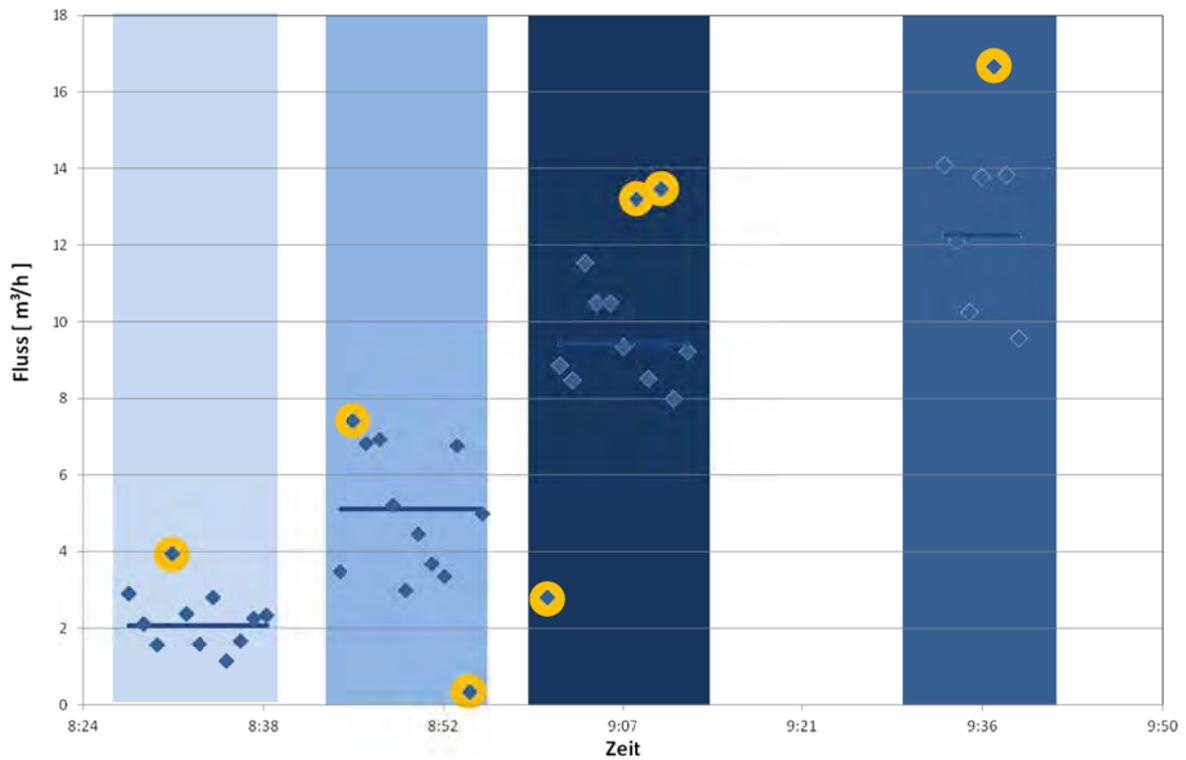


Abb. 7.7: CH₄-Volumenstrom vs. Zeit

Abb. 7.8 zeigt ebenfalls die mittels CHARM® bestimmten Methan-Flüsse, die hier jedoch über den tatsächlich, zusätzlich freigesetzten CH₄-Volumenströmen aufgetragen sind. Dabei ist zum einen die Streuung der Messwerte erkennbar. Zum anderem fällt der exakt lineare Verlauf der berechneten Mittelwerte, die in Gelb dargestellt und mit einer Geraden der Steigung 1,18 verbunden werden können, auf.

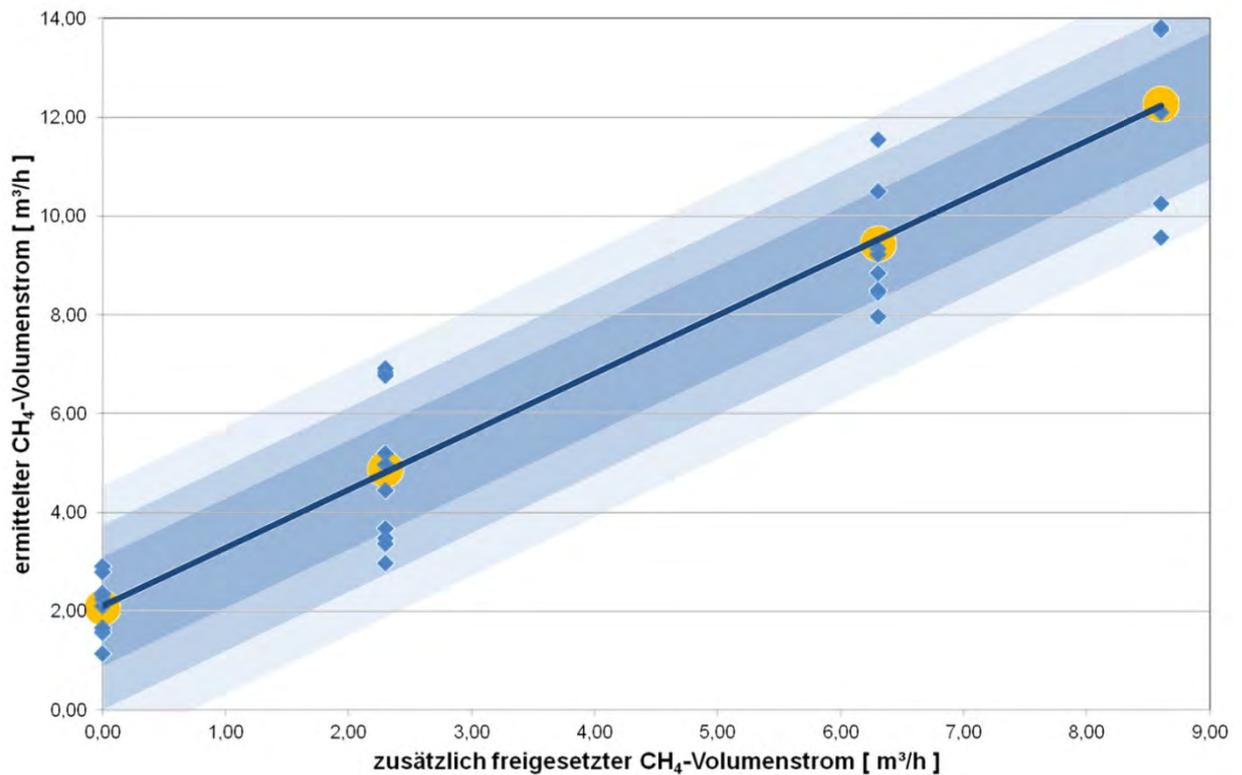


Abb. 7.8: Mittels CHARM[®] ermittelter CH₄-Volumenstrom in Abhängigkeit der tatsächlich freigesetzten zusätzlichen Methan-Volumenströme

Beispielhaft sind in Abb. 7.9 bis Abb. 7.12 Konzentrationsmessdaten von Flugrunden graphisch dargestellt. Um die Skizze der Anlage sind dabei um einen inneren Kreis die gemessenen Konzentrationsverläufe dargestellt. Verläufe auf der Kreisaußenseite zeigen höhere Konzentrationen als den Methan-Hintergrund an. Auf dem äußeren Kreis sind die aus den CH₄-Konzentrationen berechneten Flüsse dargestellt. Hierbei sind Fluktuationen auf der Lee-Seite bei einigen Runden deutlich zu erkennen. Ohne zusätzliche Freisetzung aus den Methanflaschen können höhere Konzentrationswerte bei 90° – also im Osten in der Nähe der Fermenter – ausgemacht werden. Diese erhöhten Werte lassen sich vermehrt und in ihrer Ausprägung verstärkt an gleicher Stelle bei den zwölf Runden der Messserie 2 (2,3 m³/h zusätzliche Methanfreisetzung) feststellen. Die Stellen, an denen die zusätzlich freigesetzten 6,3 bzw. 8,6 m³/h der Messserien 3 und 4 die Fenceline passieren, sind sehr deutlich zu erkennen.

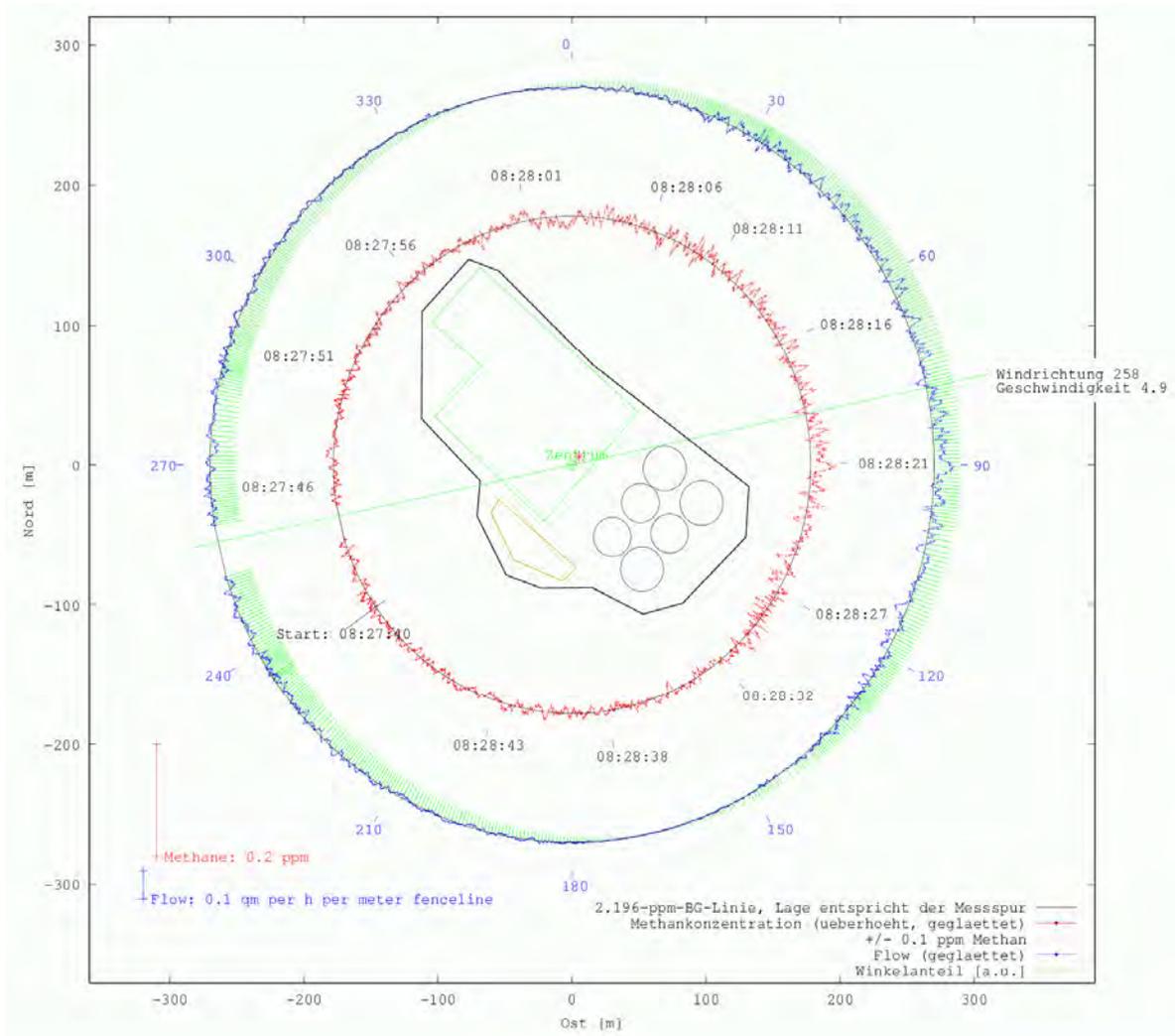


Abb. 7.9: Messserie 1, Flugrunde

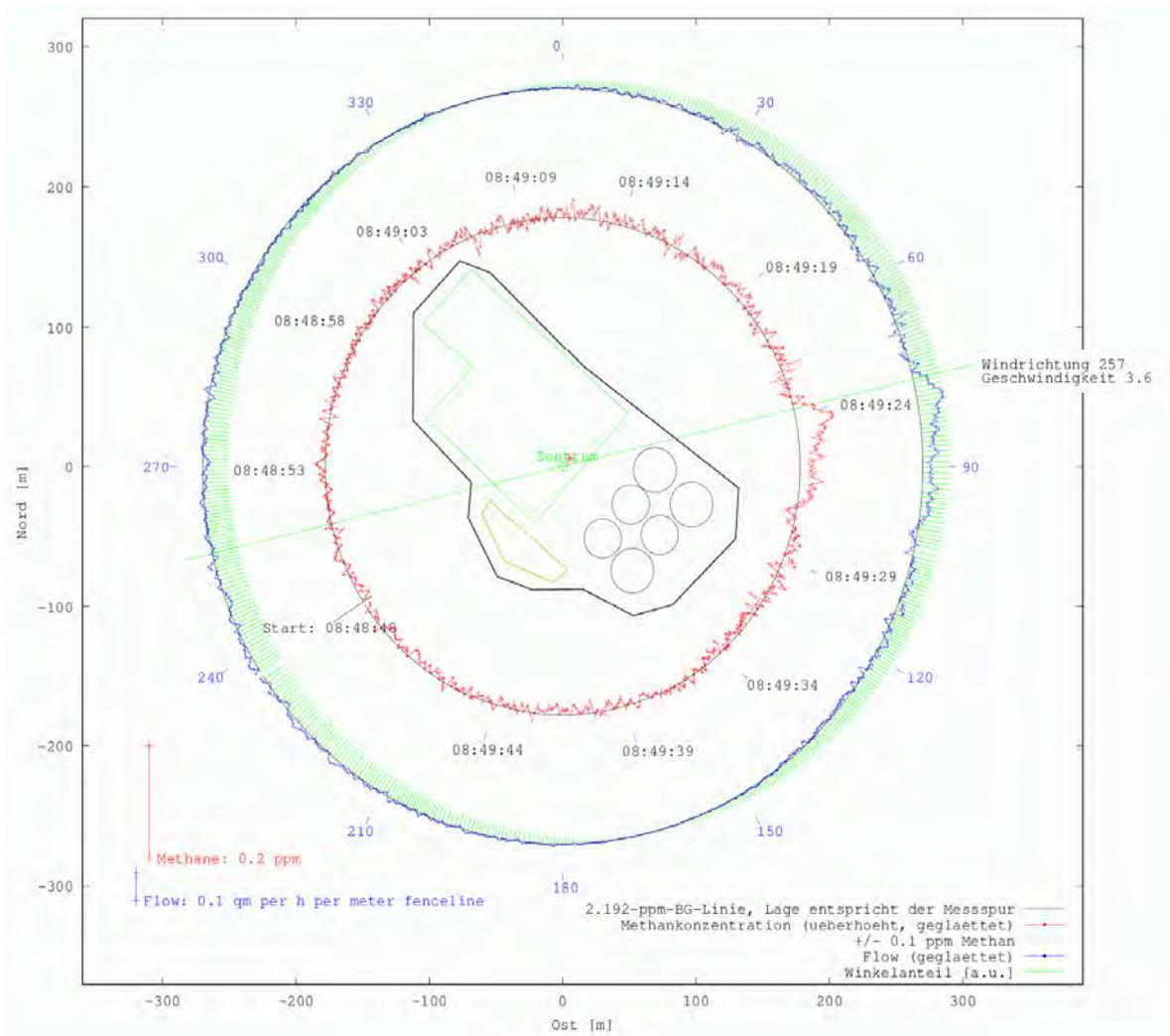


Abb. 7.10: Messserie 2, Flugrunde 5

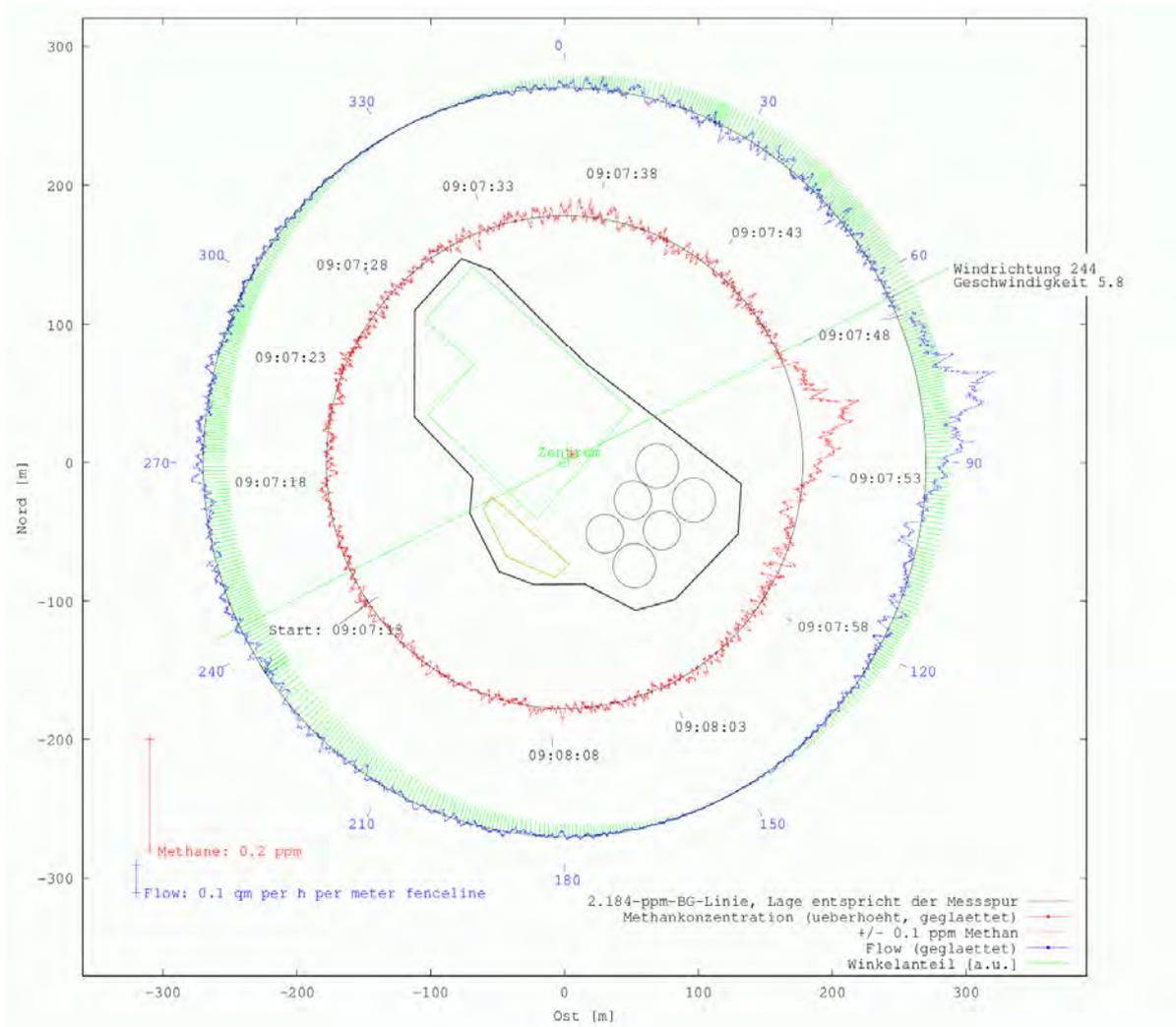


Abb. 7.11: Messserie 3, Flugrunde 7

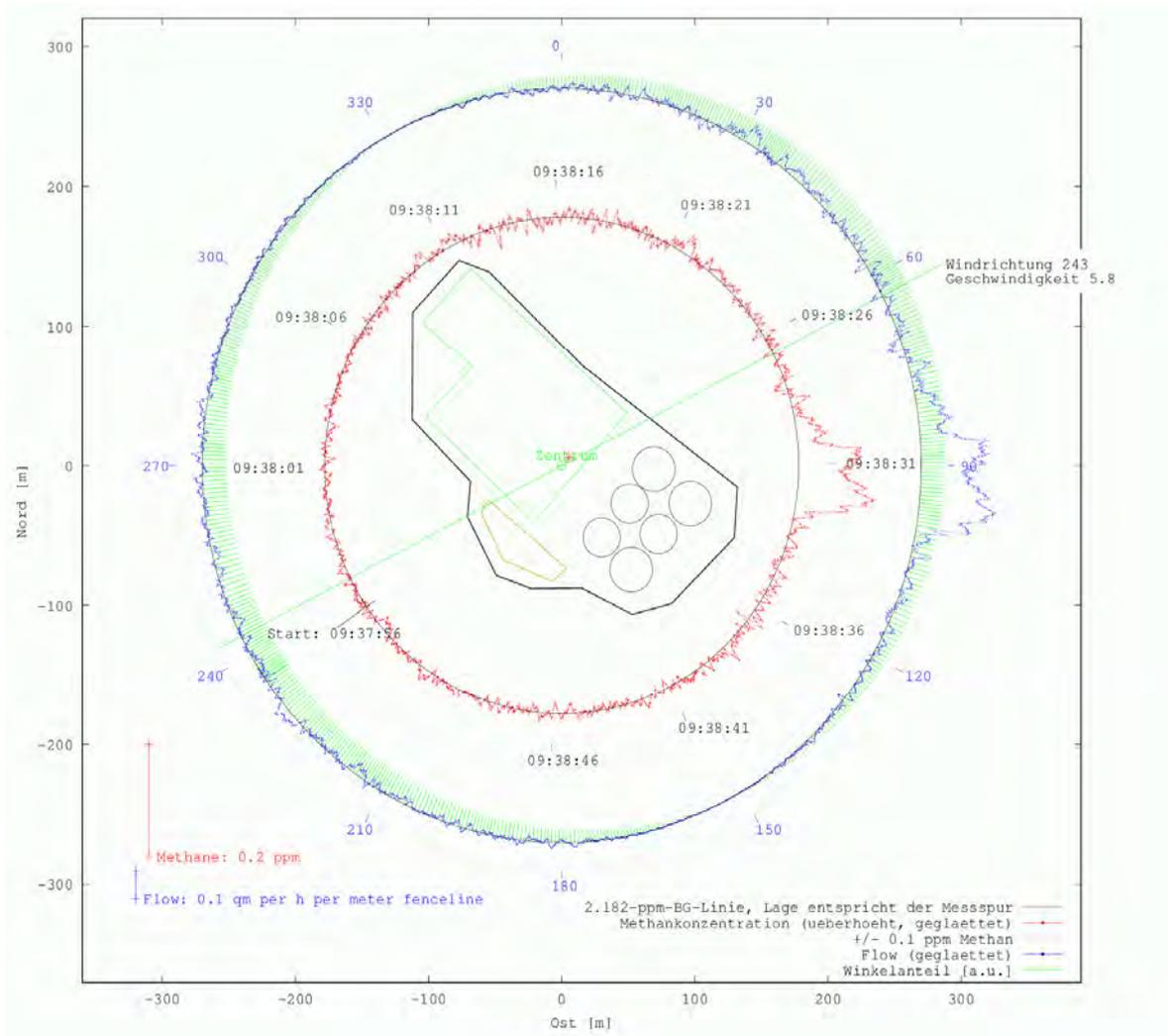


Abb. 7.12: Messserie 4, Flugrunde 6

7.4 Zusammenfassung

Die Biogasanlage Einbeck emittiert ca. 2 m³/h (NTP) Methan. Die doch deutlichen Schwankungen in der angewandten Methodik mit Standardabweichungen im Bereich 0,57 bis 1,97 zeigen deutlich, welche starken Schwankungen diese Art der Emissionsmessung unterliegt. Instationäre bodennahe Strömungsprozesse und durch lokale Hindernisse verursachte Verwirbelungen sowie instationäre Freisetzungen der Anlage liefern ein nicht konstantes Ergebnis. Die absichtliche CH₄-Freisetzung zwischen 2,3 und 8,6 m³/h konnte durch die ebenfalls um 2,8 bis 10,2 m³/h erhöhten Messwerte bestätigt werden. Dies sowie der lineare Verlauf der Mittelwerte untermauert die Eignung der auf CHARM[®] basierenden Fenceline-Methodik für die Messung von diffusen Methanemissionen in Biogasanlagen.

Die in der Mehrzahl zu höheren Volumenströmen tendierenden "Ausreißer" und die im Kapitel 7.2.2 beschriebenen Effekte, die einen Auswertefehler verursachen können, müssen bei der Interpretation der Emissionswerte berücksichtigt werden. Die Fermenter, die Gebäude der Anlagentechnik, die Einfassung der Silagelager, der Wall entlang der Nord-Ost-Grenze der Anlage sowie die entlang der Straße verlaufende Baumreihen stellen Strömungshindernisse dar, die zu einer Abnahme der Strömungsgeschwindigkeiten und somit zu einer Überinterpretation der Messwerte führen. Darüber hinaus konnten lokale Strömungseffekte nachgewiesen werden. Der zusätzlich freigesetzte Volumenstrom bildet eine Wolke, die bei einer mittleren Windrichtung z. B. von 270° auf der gegenüberliegenden Seite (90°) zu erkennen sein sollte. Hier stehen jedoch die Fermenter im Weg, so dass in einigen Fällen die Wolke zu höheren Gradzahlen hin verschoben austritt. (s. Abb. 7.12).

Insgesamt zeigt sich, dass die zusätzliche Methan-Freisetzung klar zu erkennbaren Wolken auf der Fenceline führt. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die ebenfalls punktuell freigesetzten Abgase der bekannten Methanemittenten wie z.B. Biogasaufbereitungsanlage und Ausblaseleitungen der Analysengeräte durch die Vermischung an Silagelagern, Fermentern und weiteren Strömungshindernissen so verdünnt werden, dass ihr Konzentrationsanteil nicht als eindeutige Wolke identifiziert werden kann. Zusätzlich existieren nichtkontinuierliche oder diffuse Quellen mit geringer Methanfreisetzung. Insgesamt setzt die BGA-Einbeck nur geringe Mengen an Methan frei.

8 Zusammenfassung und Bewertung des Gesamtvorhabens

Im Rahmen des vorherigen DVGW-F&E-Vorhabens G 1 07 07 „Messprogramm Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“ wurde die Gasqualität an insgesamt 14 Biogasanlage (davon 7 Anlagen mit Einspeisung) untersucht. Hierzu wurde das Rohbiogas und bei Einspeiseanlagen zusätzlich das aufbereitete Biogas und das Schwachgas aus der CO₂-Abtrennung beprobt. Als Aufbereitungsverfahren standen zum Zeitpunkt der Untersuchungen Anlagen mit Druckwechseladsorption, mit Druckwasserwäsche sowie eine physikalische Wäsche auf Genosorb-Basis zur Verfügung.

Da im Rahmen des vorangegangenen Messprogramms nicht alle Fragen erschöpfend beantwortet werden konnten bzw. neue Fragen aus den Ergebnissen aufgeworfen wurden, sollten diese in dem weiterführenden Forschungsvorhaben G1 03 10 „Monitoring Biogas II“ geklärt werden. In diesem wurden mehrere messtechnische Themenfelder in den folgenden vier Teilprojekten untersucht:

- TP 1 Organische Siliziumverbindungen
- TP 2 Monitoring Aufbereitungsverfahren
- TP 3 Evaluierung Abgasnachbehandlungssysteme
- TP 4 Quantifizierung von CH₄-Emissionen an Biogasanlagen

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt von der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut und von DBI-GTI bearbeitet. Als Unterauftragnehmer wirkten außerdem OGE GmbH, E.ON New Build & Technologie GmbH sowie Fraunhofer Umsicht mit.

TP 1 Organische Siliziumverbindungen

Für die Messung von organischen Siliziumkomponenten wurden mehrere Messverfahren weiterentwickelt und verglichen. Grundsätzlich ist eine Vergleichbarkeit des adsorptiven Systems von Fraunhofer Umsicht mit Thermodesorption (Analyse erfolgt über GC-MS), des Systems der OGE basierend auf einem Gaszylinder (Analyse erfolgt mit einem speziellen ICP-OES auf Gasbasis) und des absorptiven Systems von DVGW-EBI (Analyse erfolgt mit GC-MS) gegeben. Die Abweichungen im Ringversuch mit einem repräsentativen Prüfgas mit 9 organischen Siliziumverbindungen lagen bei unter 9 %. Allerdings müssen bei der Anwendung systemspezifische Randbedingungen wie z. B. Druck und Temperatur beachtet werden. Die Vergleichbarkeit in Realgasen bedarf noch weiterer Untersuchungen, um äußere Einflüsse beschreiben zu können und statistische Aussagen über die Messqualität treffen zu können.

Hier sind z.B. Rühraktivitäten, Temperaturänderungen im Fermenter, aber auch die Bedingungen an der Probenahmeapparatur zu erwähnen. Dennoch kann grundsätzlich festgestellt werden, dass alle untersuchten Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsiliziumkonzentrationen in Gasen verwendet werden können. Mit den Methoden, die ein GC-MS zur Analyse nutzen, können die einzelnen organischen Siliziumkomponenten bestimmt werden. Die Anreicherungsverfahren haben den Vorteil, dass eine Probenahme über einen längeren Zeitraum erfolgt und dass damit zeitliche Schwankungen ausgeglichen werden. Insbesondere im Hinblick auf die laufenden europäischen Normungsaktivitäten zur Festlegung der Gasbeschaffenheit von Biomethan (CEN TC 408) wird empfohlen ebenfalls eine der Normung der Probenahme- und Messmethode vorzunehmen.

TP 2 Monitoring Aufbereitungsverfahren

Die Rohbiogase entsprechen weitestgehend den aus der Literatur bekannten Zusammensetzungen. Die langfristigen Schwankungen lagen bei den Hauptkomponenten CH_4 und CO_2 bei ± 2 Vol.-% um den Mittelwert. Kurzfristige Schwankungen können allerdings bei ± 4 Vol.-% um den Mittelwert liegen. Bei den Spurenstoffen war ein Schwankungsbereich (Minimum- bis Maximumwert) von über 400 % bezogen auf den Minimumwert zu beobachten. Diese extremen Schwankungen sind zum einen auf lokal schwankende Fermentationsbedingungen und zum anderen auf Substratwechsel zurückzuführen. Ferner werden aufgrund der häufig sehr niedrigen Werte im Bereich weniger ppm Schwankungen überproportional bewertet. Ähnliche Schwankungsbereiche konnten im aufbereiteten Biogas identifiziert werden.

Bei der quantitativen Analyse konnte festgestellt werden, dass die Spurenstoffkonzentrationen substratabhängig sind. Insbesondere bei Abfall und Reststoffanlagen kann es zu höheren Konzentrationen von H_2S , Mercaptane und BTEX kommen. Insbesondere die Konzentrationen von höheren Kohlenwasserstoffe ($> \text{C}_4$ ohne BTEX) ist substratabhängig. Bei Reststoffanlagen wurden bis über 3.300 mg/m^3 (NTP) und bei Abfallanlagen bis zu 11.026 mg/m^3 (NTP) gemessen. Nach der Aufbereitung konnten teilweise erhöhte Konzentrationen bis zu ca. 600 mg/m^3 (NTP) nachgewiesen werden. Silizium ist in Spuren kleiner 5 mg/m^3 zu finden. Die Spurenstoffe im Rohbiogas können vernachlässigt werden. Bei einspeisenden Anlagen werden jedoch die Grenzwerte der G 260 und der G 262 nach der Aufbereitung eingehalten.

TP 3 Evaluierung Abgasnachbehandlungssysteme

Die Beprobungen der Schwachgasnachbehandlungssysteme zeigen, dass mit ihnen der in der GasNZV festgelegte maximal zulässige Methanschleup eingehalten werden kann. Hinsichtlich der Grenzwerte der TA Luft wurden bei verschiedenen Anlagen

Überschreitungen für organische Verbindungen (TOC), Kohlenstoffmonoxid und Schwefeldioxid festgestellt, die teilweise erheblich waren. Bei Formaldehyd und Stickoxiden wurden die Werte im Wesentlichen eingehalten.

TP 4 Quantifizierung von CH₄-Emissionen an Biogasanlagen

Für die Quantifizierung von CH₄-Emissionen wird das hubschraubergestützte laserbasiertes CH₄-Messverfahren CHARM® zur Methanschlußquantifizierung eingesetzt. Voraussetzung für eine gute Messung sind trockenes Wetter, Windgeschwindigkeiten größer 4 m/s und stabile Windlagen. Validiert wurde das System durch künstliche CH₄-Quellen (Gasflasche). Im Vergleich zu bodennahen Messungen hat dieses System den Vorteil, dass über die gesamte Flughöhe die Konzentration ermittelt wird. Dies bedeutet, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit alle Methanemissionen erfasst werden, die von der Anlage ausgehen. Als Fazit der Messungen konnte festgestellt werden, dass bei einer modernen Einspeiseanlage mit gasdichtem Gärrestlager die diffusen Methanverluste ca. 0,3 % der Einspeisemenge betragen, was ca. 7 g CO_{2,äqui} bezogen auf H_i bedeuten.

Fazit

Mit Hilfe den neu durchgeführten Untersuchungen konnten wichtige praxisrelevante Erkenntnisse in Hinblick auf die messtechnische Überwachung von Biogaseinspeiseanlagen gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Vergleichbarkeit von Messmethoden und vor allem von Probenahmemethoden geprüft werden müssen, um die Unterschiede zu identifizieren und somit eine Bewertung der einzelnen Methoden zu ermöglichen. Weiterhin ist festzuhalten, dass bei den Minoranteilen große Schwankungen auftreten können, diese jedoch nicht detektiert werden, da kontinuierliche bzw. stichprobenhafte Messungen fehlen. Daher empfiehlt es sich, regelmäßige Überwachungen von nicht abrechnungsrelevanten Spurenanteilen durchzuführen, um langfristige Änderungen bzw. Schwankungsbereiche anlagenspezifisch erkennen und quantifizieren zu können. Dies gilt vor allem beim Einsatz von biogenen Reststoffen als Substrate für die Biogaserzeugung. Außerdem konnte gezeigt werden, dass moderne Biogasanlagen ein positives ökologisches Saldo beim Methanschluß im Vergleich zum eingesparten fossilen CO₂ aufweisen.

9 Literatur

- [1] DVGW-Arbeitsblatt G 260 „Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung“; ISSN 0176-3490 (2013)
- [2] DVGW-Arbeitsblatt G 262 „Gasbeschaffenheit“; ISSN 0176-3490 (2011)
- [3] EASEE-gas; „Harmonisation of Natural Gas Quality“; CBP 2005-001/002 (2008)
- [4] Zell, B.: „Gasmessungen an Biogasanlagen / neue Erkenntnisse“; Augsburg : Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2000)
- [5] Huber, S., Mair, K.; „Energetische Nutzung von Biogas aus der Landwirtschaft“; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (1998)
- [6] Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J.; “Trace compounds of biogas from different biogas production plants”; Energy 32; S. 1375 – 1380 (2007)
- [7] Hiller, R., Urban, W.; “Erfahrungen mit der Aufbereitung von Bio-, Klär- und Deponiegas für den Einsatz in einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle“; Workshop „Brennstoffzellen für Biogas – Stand und Perspektiven“; Potsdam 28. April (2005)
- [8] Albus, R., Burmeister, F.; „Biogaserzeugung – Verfahren, Gasbestandteile und Potenziale“; 14. DVV Kolloquium; Wien 19. November (2004)
- [9] Scholwin, F., Hofmann, F., Plättner, A., Ebert, M.; „Förderung der Biogaseinspeisung in Luxembourg“; 14. November (2006)
- [10] Köppel, W., Schreck, H., Lubenau, U., Erler, R.; Messprogramm Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“; Abschlussbericht DVGW-Forschungsprojekt G1 07 07 (2010)
- [11] <http://www.biogaspartner.de>; April (2008)
- [12] Bundesnetzagentur; Biogas Monitoringbericht 2013; 31.05. (2013)
- [13] SCHMITT ENERTEC GmbH; „Erdgas BHKW 50 Hz“; http://www.schmitt-enertec.de/deutsch/bhkw/erdgas_bhkw_50hz.htm. Stand: 29. April (2009)
- [14] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Biogas Basisdaten Deutschland : Stand: Januar 2008. URL: http://www.biogaspartner.de/fileadmin/biogas/Downloads/pdf_185basisdaten_biogas_08.pdf. Stand: 29.04.2009
- [15] Bioabfallverordnung (BioAbfV); vom 21.09.1998, zul. geändert: 20.10.2006 www.gesetze-im-internet.de/bioabfv/index.html November (2009)
- [16] Tierseuchengesetz (TierSG); vom 26.06.1909, neugefasst: 22.06.2004, zul. geändert: 13.12.2007 www.bundesrecht.juris.de/viehseuchg/index.html November (2009)

- [17] Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsgesetz (TierNebG); vom 25.01.2004, zul. geändert: 07.05.2009 www.gesetze-im-internet.de/tiernebg/index.html November (2009)
- [18] EG-Verordnung 1774/2002; Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte; 3. Oktober (2002)
- [19] EG-Verordnung 197/2006; Verordnung hinsichtlich Abholung/Sammlung, Beförderung, Behandlung, Verwendung und Beseitigung ehemaliger Lebensmittel; 3 Februar (2006)
- [20] EG-Verordnung 832/2007; Änderung der Verordnung 197/2006 hinsichtlich Abholung/Sammlung, Beförderung, Behandlung, Verwendung und Beseitigung ehemaliger Lebensmittel; 16 Juli (2007)
- [21] Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz: Biogas Hessen; „Wissenschaftlich-technisch-ökonomische Evaluation geförderter hessischer Biogasanlagen“; ISBN: 3-89274-249-9 (2005)
- [22] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC); „Climate Change 2007 – The physical science basis“; Chapter 2 “Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing“; Cambridge University Press United Kingdom and New York, NY, USA; ISBN 978-0-521-70596-7 (2007)
- [23] Sander, Rolf; „Compilation of Henry’s Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry“; Version 3 Mainz; Max-Planck Institute of Chemistry (1999)
- [24] Clariant GmbH; „Reinigung von Abluft- und Gasströmen“; ®Genosorb. August (2002)
- [25] Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C.; „Gas purification“; McGraw-Hill book company; New York, Toronto, London (1960)
- [26] Hammer, G., Lübcke, T., Kettner, R., Davis, R. N., Reznagel, H., Comichau, A., Neumann, H.-J., Paczynska-Lahme, B.; „Natural Gas“; Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry; 6. Completely Revised Edition; Volume 22; S 477 - 529 (2003)
- [27] Rolter, J., Arlt, W.; „Abtrennung von Rauchgasen mittels Absorption“; Chemie Ingenieur Technik; Volume 78; Issue 4; S. 416 – 424 (2006)
- [28] Scholz, M.; Melin, T.; Wessling, M.; Transforming biogas into biomethane using membrane technology. Renewable and Sustainable Energy Review 17 (2013)
- [29] Makaruk, A.; Miltner, M.; Harasek, M.; Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. Separation and Purification Technology 74 (2010)

- [30] Gayer, A.; Neues Membranverfahren zur Biogasaufbereitung; gwf-Gas/Erdgas, 154 5 (2013)
- [31] DIN EN ISO 16017-1:2001-10 Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz - Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/ thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie - Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe (ISO 16017-1:2000)
- [32] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung: GESTIS-Datenbank; <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>
- [33] S. Mattersteig: Siloxane in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen, Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten c/o TU Dresden, Außenstelle Pirna-Copitz Dissertation (2011)
- [34] E. Wheless, J. Pierce: Siloxanes in landfill and digester gas update, 27th Annual Landfill Gas Symposium, San Antonio, Texas, US, March. Available from http://www.scsengineers.com/SCS_papers.html, (2004)
- [35] H. Hayes, S. Saeed, G. Graening, S. Kao: A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas, SWANA 26th Landfill Gas Conference, (2003)
- [36] M. Ajhar, B. Wens, K.H. Stollenwerk, G. Spalding, S. Yüce, T. Melin: Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas. In: Talanta 82 (2010)
- [37] T. Häusler, W. Schreier: Analyse siliziumorganischer Verbindungen im Deponiegas sowie CO-Messungen zur Brandfrüherkennung. In: Verlag Abfall aktuell 16 (2005)
- [38] M. Schweigkofler, R. Niessner: Determination of Siloxanes and VOC in Landfill Gas and Sewage Gas by Canister Sampling and GC-MS/AES Analysis. In: Environ. Sci. Technol. 33 (1999)
- [39] Köppel, W., Schreck, H., Lubenau, U., Erler, R.; „Messprogramm „Biogaserzeugung und Biogasaufbereitung“; Abschlussbericht DVGW-Forschungsvorhaben G1/07/07 (2009)
- [40] Köppel, W., Senner, J., Manig, R., Erler, R., Lubenau, U., Kiefer, J., Ball, T.; „Einsatz von industriellen und kommunalen Abfallstoffen für die Biogaseinspeisung“; Abschlussbericht DVGW-Forschungsvorhaben G1/08/10 (noch in Bearbeitung)
- [41] Köppel, W., Ortloff, F., Erler, R., Petzold, S.; „Vermeidung und Entfernung von Sauerstoff bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz“; Abschlussbericht DVGW-Forschungsvorhaben G1/05/10 (2011)

- [42] Verordnung über den Zugang zu Gasversorgungsnetzen (Gasnetzzugangsverordnung – GasNZV): Gasnetzzugangsverordnung vom 3. September 2010 (BGBl. I S. 1261), geändert durch Artikel 4 der Verordnung (BGBl. I S. 1002) vom 30. April (2012)
- [43] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz – Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 24. Juli (2002)
- [44] Regulierungsfragen der Biogaseinspeisung, Daniel Konrad, LL.M., BnetzA Referent „Zugang zu Gasverteilernetzen, Technische Grundsatzfragen, Versorgungsqualität“, Vortrag Tagung Biogaseinspeisung, Lüneburg, 06. Oktober (2010)
- [45] Gespräch mit der BnetzA über die Anwendung der novellierten Vorschriften zur Biogaseinspeisung in der GasNZV am 31. August 2010, – Erörterung wesentlicher Fragestellungen –, Dr. Michael Koch, bdew, 13. August (2010)
- [46] Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen) (4. BImSchV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. März 1997 (BGBl. I S. 504), geändert durch Artikel 7 des Gesetzes (BGBl. I S. 1726) vom 17. August (2012)
- [47] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; „Deponiegas – Beschleunigung der Abbauprozesse – Methanoxidation“; Reihe Abfall Heft 77; Abschlußbericht Januar (2004)
- [48] [www.e-flox.de/Portals/0/Downloads/Info modulare Schwachgasverbrennung.pdf](http://www.e-flox.de/Portals/0/Downloads/Info_modulare_Schwachgasverbrennung.pdf); 12.11 (2008)
- [49] Persönliche Mitteilung Forschungszentrum Karlsruhe (2008)
- [50] Stachowitz, W. H.; „Schwachgasentsorgung“; Symposium „Deponietechnik zwischen TASI und EU – Richtlinie Schwachgas“; Augsburg 18., 19. September (2001)
- [51] www.igs-anlagentechnik.de/Beispiel-6-Thermo-Reaktor.50.0.html (2009)
- [52] Biogasaufbereitungssysteme zur Einspeisung in das Erdgasnetz – ein Praxis- vergleich, SeV Studien 02, Solarenergieförderverein Bayern e. V. (2008)
- [53] BMBF-Abschlussbericht Biogaseinspeisung, Solarenergieförderverein Bayern e. V., Band 4 (2009)
- [54] Biomethan, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2012)
- [55] Aktueller Stand der Biogaserzeugung, Biogasaufbereitung und Biogaseinspeisung in Deutschland, M. Beil, W. Beyrich, Fraunhofer IWES, DBI-Fachforum BIOGAS, Leipzig 06./07.11.(2012)

- [56] Lahl, U., Zeschmar-Lahl, B., Stand der Technik der Emissionsminderung bei Biogasanlagen, Berliner Immissionsschutzkonferenz - Planung, Genehmigung und Betrieb von Anlagen, Berlin, 15. und 16. Dezember (2010)
- [57] Einspeisung biogener Gase in das Erdgasnetz zur Reduzierung klimarelevanter Emissionen durch Aufbau und Anwendung einer georeferierten Datenbank - Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008, in Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz, Band 4 , Version 4.17 vom 29.06.(2009)
- [58] Scherello, Axel; Schwengler, Peter; Weißing, Werner: Entwicklungshistorie der Gasspürtechnik, gwf – Gas/Erdgas, Nr. 12 (2009)
- [59] Scherello, A.: Effektive Überprüfung von Gastransportnetzen mittels luftgestützter Verfahren. Technische Sicherheit, Nr. 4, Bd. 1 (2011)

Mit freundlichen Grüßen
DVGW-Forschungsstelle
am Engler-Bunte-Institut
Gastechnologie

i. V.

Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf

i. A.

Dipl.-Ing. Wolfgang Köppel

i. V.

Dr.-Ing. Harmut Krause

i. A.

Dipl.-Chem. Lubenau