

München, im Januar 1998

Energetische Nutzung von Biogas aus der Landwirtschaft

Untersuchung der Biogaszusammensetzung bei Anlagen aus der Landwirtschaft

Dr.-Ing. Stefan Huber / Dipl.-Ing. Konrad Mair
Bayer. Landesamt für Umweltschutz (LfU)
Referat Immissionsschutz I
Rosenkavalierplatz 3, 81925 München
Tel.: 089-9214-0, Fax.: 089-9214-3281
email: abt1.ee@lfu.bayern.de

1. Einleitung und Zielsetzung

Mit Änderung der 4. BImSchV vom 16.12.96 wurden alle Verbrennungsmotoranlagen für Biogas aus der Landwirtschaft und aus der immissionsschutzrechtlich genehmigungspflichtig. Eine Auswertung des vorliegenden Datenmaterials und einschlägiger Literatur ergab, daß derzeit weitgehend Unklarheit besteht, welche Schadstoffe in welchen Mengen im Biogas aus der Landwirtschaft enthalten sein können. Aus diesem Grund hat das Bayerische Landesamt für Umweltschutz (LfU) im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU) ein Untersuchungsprogramm für Biogasanlagen aus der Landwirtschaft mit und ohne Co-Fermentation erarbeitet, das an zehn bayernweit verteilten Anlagen durchgeführt wurde und gesicherte Informationen über die Zusammensetzung des Biogases, insbesondere mit Blick auf emissionsrelevante Gasanteile, liefern sollte.

2. Untersuchungsumfang

An den zehn Anlagen sollte die Biogasqualität im Hinblick auf eventuell vorhandene luftverunreinigende Stoffe bestimmt werden. Neben den Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid wurden daher die Gehalte an Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Fluor, Chlor, Ammoniak, Benzol, Toluol, Xylol (BTX), Ethylbenzol, Cumol und die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) bestimmt (siehe Tabelle 1).

Jede Anlage wurde zweimal beprobt, so daß sich ein Analysenaufwand von 20 Proben pro Parameter ergab. Die PAK wurden dabei vornehmlich an Anlagen mit Co-Fermentation bestimmt. Die Beprobungen fanden im März und April 1997 statt.

Tab. 1 Untersuchungsumfang: Liste der untersuchten Parameter mit Nachweisgrenzen

| Substanz | Nachweisgrenze |
|--------------------------------------------|-----------------------|
| Kohlendioxid (CO ₂) | 0,1 Vol% |
| Methan (CH ₄) | 0,1 Vol% |
| Schwefelwasserstoff (H ₂ S) | 1 mg/m ³ |
| Mercaptane | 0,1 mg/m ³ |
| Ammoniak (NH ₃) | 0,1 mg/m ³ |
| Gesamt-Chlorgehalt | 0,1 mg/m ³ |
| Gesamt-Fluorgehalt | 0,1 mg/m ³ |
| Benzol | 1 mg/m ³ |
| Toluol | 1 mg/m ³ |
| Xylol | 1 mg/m ³ |
| Ethylbenzol | 1 mg/m ³ |
| Cumol | 1 mg/m ³ |
| PAK nach EPA 610 (nur bei Co-Fermentation) | 10 ng/m ³ |

3. Anlagencharakterisierung

Nach Auskunft des Fachverbandes Biogas e.V. werden derzeit bundesweit 380 landwirtschaftliche Biogasanlagen betrieben. Von diesen 380 Anlagen entfallen 192 landwirtschaftliche Biogasanlagen auf Bayern. Die Auswahl der zehn Biogasanlagen erfolgte unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung von Anlagen ohne (30%) und mit Co-Fermentation (70 %) und mit Unterstützung durch die Bayerische Landesanstalt für Landtechnik in Weihenstephan. Die Anlagen liegen in der Größenordnung zwischen 60 und 110 Großvieheinheiten (GV) und repräsentieren damit typische bayerische Biogasanlagen.

An die Anlagenbetreiber wurde ein Datenblattvordruck verschickt, auf dem die wesentlichen Informationen zu den Anlagen einzutragen waren. Neben den in Tabelle 2 aufgeführten Daten zur Anzahl der Großvieheinheiten und der eingesetzten Substrate wurden vor allem Informationen zur Biogasproduktion und energetischen Verwertung gesammelt (Tabelle 3).

Tab.2 *Größe, mittlere Fermentationstemperatur und Substrataufkommen der untersuchten Anlagen*

| | GV [Stück] | Fermentations- temp. [°C] | Substrat | [m³/h] | Co-Substrat | [m³/h] |
|-----------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------|---------------|----------------------------------------------|---------------|
| Anlage 1 | 65 | 36 | Gülle | 3 | Fettabscheiderflotat Bioabf., Aromastoffe | 5 |
| Anlage 2 | 60 | 37 | Gülle | 3,5 | Fettabscheiderflotat | 1,1 |
| Anlage 3 | 110 | 39 | Gülle | 7,5 | Fettabscheiderflotat | 1 |
| Anlage 4 | 85 | 30 | Gülle Mist | 7 | Fettabscheiderflotat | 0,35 |
| Anlage 5 | 110 | 36 | Gülle | 4,5 | Fettabscheiderflotat | 0,65 |
| Anlage 6 | 75 | 35 | Gülle Mist | 4,5 | Kartoffeln Pülpe | 0,3 |
| Anlage 7 | 70 | 26 | Gülle Mist | 6 | Gemüseabfälle, Ab- fallmilch | 0,1 |
| Anlage 8 | 90 | 38 | Gülle | 5 | - | - |
| Anlage 9 | 87 | 35 | Gülle | 6 | - | - |
| Anlage 10 | 60 | 36 | Gülle Mist | 3,5 | - | - |

Die Verwertung des Biogases erfolgt, abgesehen von einer Ausnahme, in Blockheizkraftwerken (BHKW) unterschiedlicher Ausführungen. Die installierte elektrische Leistung der BHKW variiert von 13 bis 77 kW (Tabelle 3).

Das starke Interesse an der Mitvergärung von Co-Substraten wie z. B. Fettabscheiderflotate liegt, neben dem zusätzlich anfallenden Entsorgungserlös, an der deutlich höheren spezifischen Gasausbeute (Tabelle 3 und Abbildung 1). Die spezifische Gasausbeute beschreibt die pro m³ Gärsubstrat erzielte Gasmenge [m³]. Die Werte für den Co-Substratanteil und die spezifische Gasproduktion beruhen auf den Angaben der Anlagenbetreiber und sind Tabelle 1 zu entnehmen. Während bei reiner Güllevergärung nur ca. 30 m³ Gas / m³ Substrat erzielt wurden, erreichte die Anlage mit 62,5 % Co-Substrat Spitzenwerte von 150 m³ Gas /m³ Substrat.

Tab. 3 Anlagendaten zur Biogasproduktion und energetischen Verwertung

| | Biogas- Entschwefelung | Co-Substrat / Substrat (ges.) [%] | Gas / Substrat (ges.) [m³/m³] | Motor- leistung P_{el} [kW] | Motor- hersteller |
|-----------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|
| Anlage 1 | Lufteinblasung | 63 | 150 | 30, 47 ¹⁾ | Hochreiter, Opel |
| Anlage 2 | Lufteinblasung | 24 | 57 | 15 ¹⁾ | Hochreiter, Opel |
| Anlage 3 | keine | 12 | 44 | 2x15, 11 ¹⁾ | Opel |
| Anlage 4 | Lufteinblasung | 7 | 42 | 13 ¹⁾ | Hochreiter, Opel |
| Anlage 5 | Lufteinblasung | 8 | 39 | 30 ¹⁾ | Perkins |
| Anlage 6 | Lufteinblasung | 6 | 57 | 25 ¹⁾ | Hochreiter, Opel |
| Anlage 7 | Lufteinblasung | 2 | 22 | -- | - |
| Anlage 8 | Lufteinblasung | 0 | 30 | 22 ²⁾ | KHD |
| Anlage 9 | Lufteinblasung | 0 | 28 | 37 ¹⁾ | Perkins |
| Anlage 10 | Kondensierung | 0 | 31 | 22 ¹⁾ | Iveco |

¹⁾ Ottomotor; ²⁾ Zündstrahlmotor

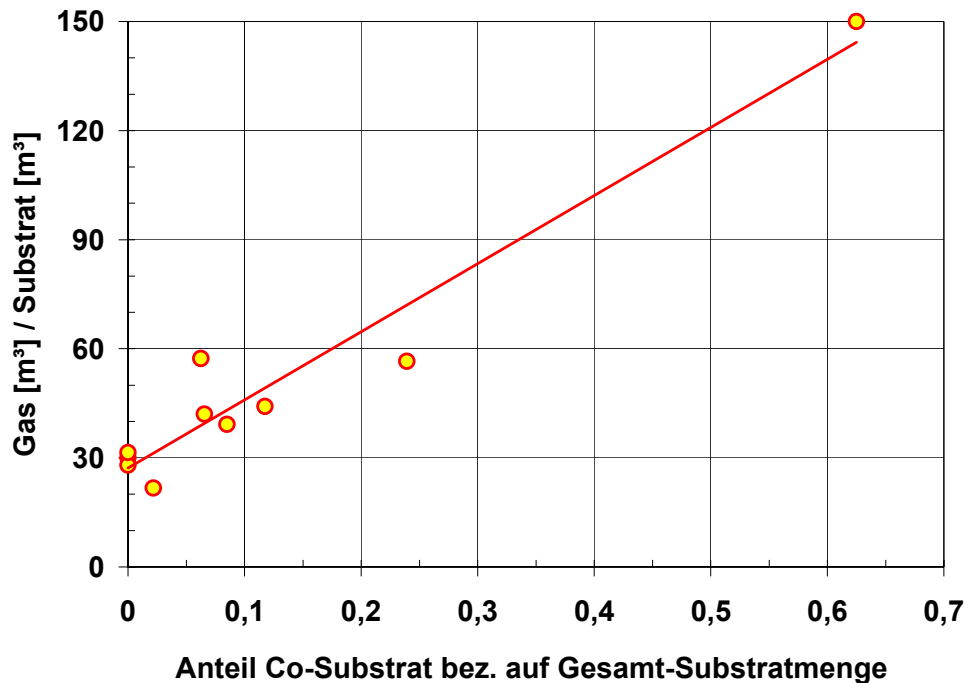


Abb. 1 Spezifische Biogasproduktion in Abhängigkeit vom Anteil des Co-Substrates

4. Ergebnisse

Biogas-Hauptkomponenten

Biogas setzt sich im wesentlichen aus den zwei Hauptkomponenten Methan und Kohlendioxid zusammen. Daneben findet sich im Biogas in der Regel auch Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnis von etwa 4:1. Haupteintragsquelle der Luftkomponenten N_2 und O_2 ist die Lufteinblasung zur Schwefelabscheidung im Gärreaktor. Außerdem können geringe Mengen Luft durch Undichtigkeiten im Gasstrang v. a. im Saugbereich der Motoren eindringen. Der Kohlenmonoxidanteil im Biogas überschreitet in keinem Fall die Nachweisgrenze von 0,2 Vol%. Abbildung 2 gibt einen Überblick über die Biogaszusammensetzung der untersuchten Anlagen. Die Anlagen wurden je nach Art des verwendeten Co-Substrates untergliedert. Fettabscheiderflotate (FAF) wurden in den entsprechenden Anlagen mit einem Anteil von 6,5 % bis 62,5 %, bezogen auf das gesamte Substrat, zugegeben. Bei sonstigen Co-Substraten (CS) handelt es sich hauptsächlich um Kartoffeln, Pülpe und Gemüseabfälle, die in relativ geringen Mengen (2 % bzw. 6,5 %) der Gülle zugesetzt wurden. Drei Anlagen wurden nur mit Gülle bzw. Festmist betrieben.

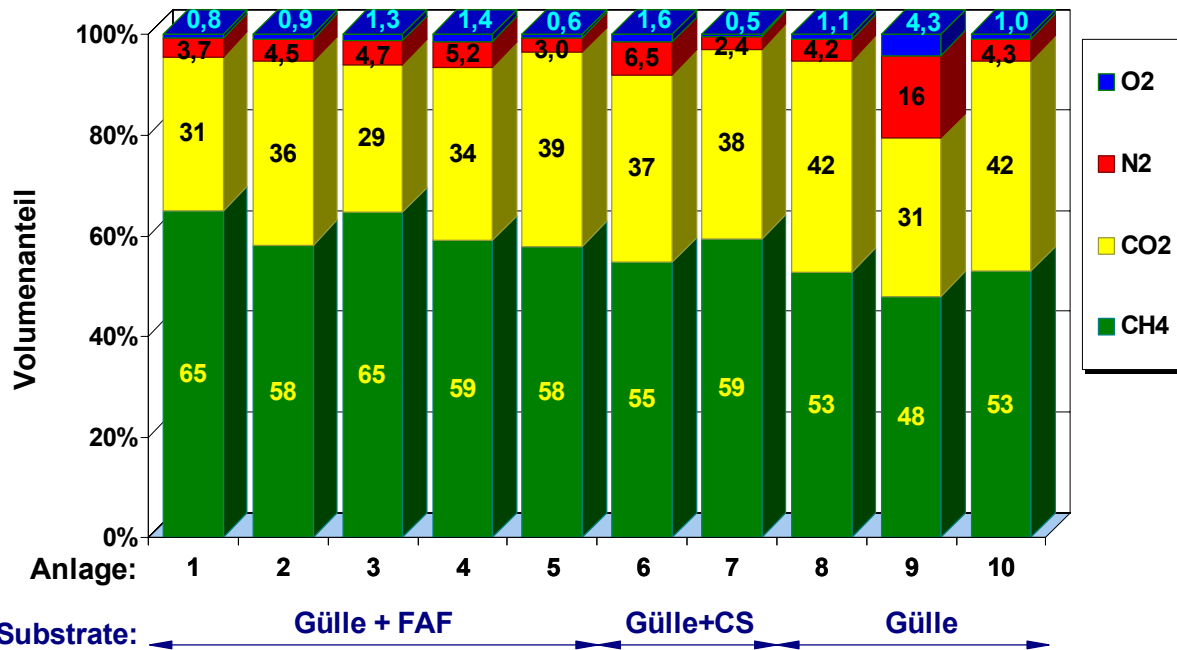


Abb. 2 Hauptzusammensetzung des Biogases der untersuchten Anlagen für verschiedene Fermentationssubstrate in Vol% (FAF: Fettabscheiderflotote, CS: sonstige Co-Substrate, z.B. Pülpe, Gemüseabfälle).

Aus Abbildung 2 geht hervor, daß die Biogasqualität (beschreibbar über den Methananteil) bei der Mitvergärung von FAF mit durchschnittlich 60 % Methan besser ist als bei reiner Güllevergärung (ca. 50 %).

Ammoniak

In Abbildung 3 ist der Ammoniakgehalt der Biogase logarithmisch aufgetragen. Grundsätzlich liegt die Ammoniakkonzentration auf sehr niedrigem Niveau. Abgesehen von zwei Werten ist der Ammoniakgehalt stets kleiner als $0,1 \text{ mg/m}^3$ Biogas. Lediglich bei der Anlage mit 62,5 % Co-Substratanteil wird mit maximal $1,5 \text{ mg/m}^3$ ein Wert über 1 mg/m^3 erreicht. Aus den Ergebnissen läßt sich eine schwach ausgeprägte Tendenz zu höheren Ammoniakwerten bei Anlagen mit Co-Fermentation von FAF feststellen.

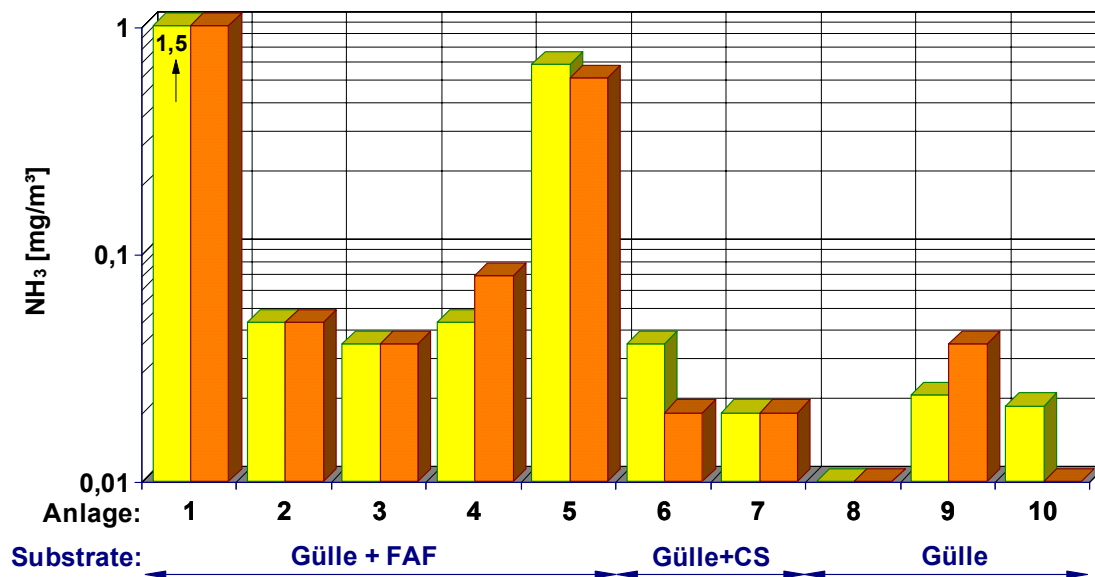


Abb. 3 Ammoniakgehalt (Doppelbestimmung) im Biogas für verschiedene Fermentationssubstrate. (Nachweisgrenze = 0,01 mg/m³. FAF: Fettabscheiderflotat; CS: sonstige Co-Substrate, z.B. Pülpe, Gemüseabfälle).

Schwefelwasserstoff

Bei allen Anlagen mit Ausnahme einer Anlage mit FAF-Co-Fermentation waren Maßnahmen zur Entschwefelung des Biogases vorgesehen. In acht Fällen erfolgte die Entschwefelung durch Luftfeinblasung in den Gärreaktor mittels Aquariumpumpen, in einem Fall durch Abkühlung des Gases auf 4 °C und Auskondensation. Abbildung 4 gibt die Schwefelwasserstoffgehalte wieder. Die Entschwefelung funktionierte in der Regel gut. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff bei Anlagen mit Co-Fermentation lag stets unter 70 mg/m³ und somit niedriger als bei Anlagen mit reiner Güllevergärung (maximal 310 mg/m³). Interessanterweise wurde bei der Anlage 3 ohne Entschwefelung kein erhöhter H₂S-Wert gemessen.

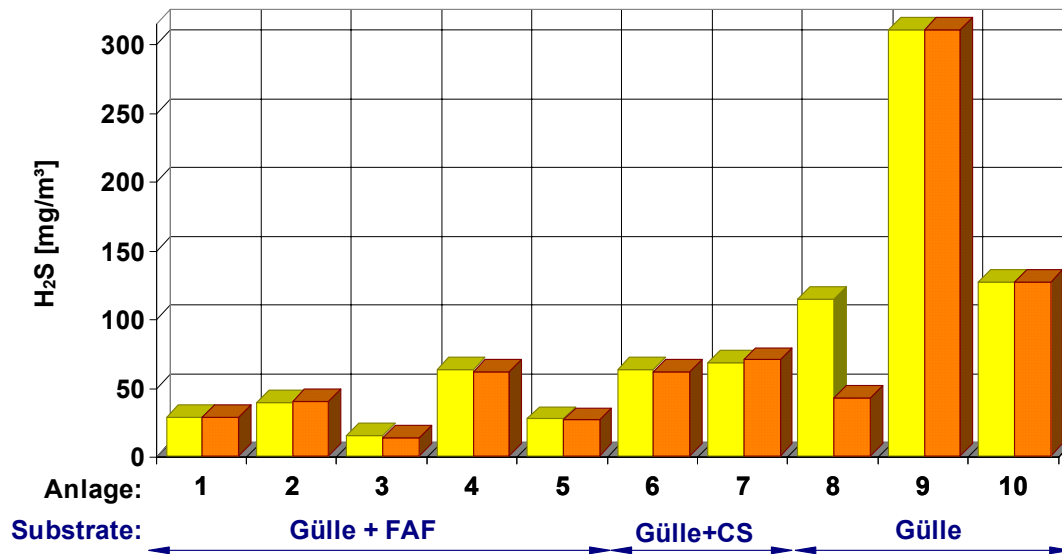


Abb. 4 Schwefelwasserstoffgehalt (Doppelbestimmung) im Biogas für verschiedene Fermentationssubstrate (Nachweisgrenze = 1 mg/m³. FAF: Fettabscheiderflotat; CS: sonstige Co-Substrate, z.B. Pülpe, Gemüseabfälle).

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Cumol

Die Konzentrationen an Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Cumol im Biogas waren sehr gering und lagen im allgemeinen unter der Nachweisgrenze von 1 mg/m³. Lediglich Toluol konnte in Einzelfällen nachgewiesen werden. Bei den Anlagen 1 und 3 (beide mit FAF) wurden Werte von 4,9 mg/m³ bzw. 1,9 mg/m³ gemessen. Bei der Anlage 6 mit sonstigen Co-Substraten wurde ein Toluolwert von 1,1 mg/m³ festgestellt.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden an sieben der zehn Anlagen (vorwiegend mit Co-Fermentation) gemessen. Die Konzentrationen an PAK im Biogas bewegten sich auf sehr niedrigem Niveau und lagen in der Regel unter der jeweiligen Nachweisgrenze von 0,01 µg/m³. Einzig Naphtalin überschritt bei einer Anlage mit Co-Substrat mit 0,03 µg/m³ die Nachweisgrenze.

Chlor, Fluor und Mercaptane

Die Konzentrationen an Chlor und Fluor im Biogas lagen ebenfalls, mit einer Ausnahme (Chlor $0,15 \text{ mg/m}^3$), unter der jeweiligen Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mg/m}^3$.

Gleiches galt auch für den Gehalt an Mercaptanen im Biogas. Ethanthiol lag stets unter der Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mg/m}^3$. Für Methanthiol wurden bei einer Anlage Werte von 30 bzw. 32 mg/m^3 gemessen, ansonsten war Methanthiol nicht nachweisbar. Die hohen Werte erscheinen auch unter Berücksichtigung der übrigen Ergebnisse als nicht plausibel und dürften ihre Ursachen an anderer Stelle haben.

5. Beurteilung und Zusammenfassung

In der Gesamtschau der Ergebnisse der Biogasanalysen läßt sich festhalten, daß neben den vier Hauptkomponenten Methan, Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff bekanntermaßen Schwefelwasserstoff der mengenmäßig bedeutendste Schadstoff ist. Hohe H_2S -Gehalte im Biogas beeinflussen in starkem Maße die Lebensdauer von Motoren und Katalysatoren und führen bei der Verbrennung zu SO_2 -Emissionen bzw. zu H_2S -Emissionen bei unvollständiger Verbrennung. In neun von zehn beprobten Anlagen kommt deshalb eine Entschwefelungseinrichtung zum Einsatz, die in den meisten Fällen zu H_2S -Gehalten von deutlich unter 100 mg/m^3 führt und damit den einschlägigen Erfahrungen entspricht.

Ammoniak, Chlor, Fluor und Mercaptane fanden sich in aller Regel mit Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von jeweils $0,1 \text{ mg/m}^3$ im Biogas, so daß das Gas als mit diesen Substanzen sehr gering belastet angesehen werden kann.

Ebenso lagen die Konzentrationen an Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Cumol, mit wenigen Ausnahmen für Toluol, stets unter der Nachweisgrenze von jeweils 1 mg/m^3 . Die Konzentrationen von PAK überschritten die Nachweisgrenze von $0,01 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ selten und in nur geringem Maße (bis max. $0,03 \text{ }\mu\text{g/m}^3$).

Die Höchstwerte für Ammoniak ($1,5 \text{ mg/m}^3$ bzw. 1 mg/m^3) und für Toluol ($4,9 \text{ mg/m}^3$) wurden an der Anlage mit dem weitaus größten Anteil an Co-Substrat ($62,5 \text{ Vol\%}$ des Gesamt-Substrates) ermittelt. Üblicherweise beträgt der Co-Fermentationsanteil zwischen 0 und 20 Vol\% . In dieser Anlage wird neben Fettabscheiderflotaten ein breites Spektrum an organischen Stoffen vergoren (u.a. Wolle, Bioabfall, Aromastoffe).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die geringen Verunreinigungen mit emissionsrelevanten Stoffen im Biogas aus landwirtschaftlichen Anlagen aus fachlicher Sicht keinen Anlaß dazu geben, eine immissionsschutzrechtliche Genehmigungsbedürftigkeit für dessen motorische Nutzung unabhängig von der Motorgröße, d. h. ohne Leistungsschwelle zu fordern. Der Bundesrat hat auf einen Antrag Bayerns hin am 26.09.1997 unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse für die Anhebung der Leistungsschwelle für die Genehmigungspflicht auf 350 kW Feuerungswärmeleistung und eine entsprechende Änderung der 4. BImSchV votiert. Diese Entscheidung kommt vor allem den kleinen und mittleren landwirtschaftlichen Biogasanlagen entgegen.