

# Neue Entwicklungen in der Biogastechnologie

Bernd Linke

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim (ATB)

[www.atb-potsdam.de](http://www.atb-potsdam.de)

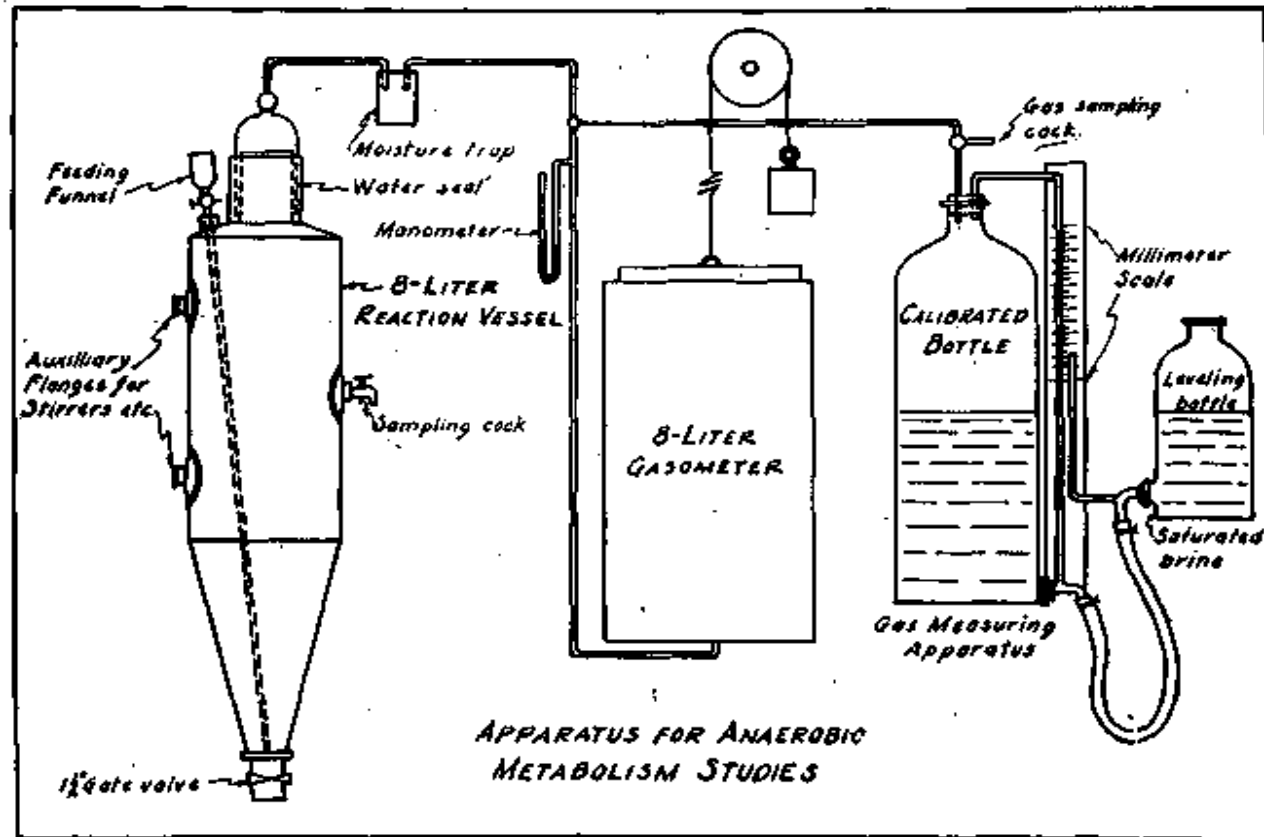
- Einführung
- Vergärungsverfahren in der Landwirtschaft
- Gärsubstrate, Abbaukinetik und Ökonomie
- Substratverwertung und Hemmung
- Vorbehandlung der Gärsubstrate
- Prozessüberwachung und -regelung
- Ansätze für effizientere Prozessführung
- Fazit



5. Fachtagung Biogas 2010, IHK Potsdam, 20.10.2010



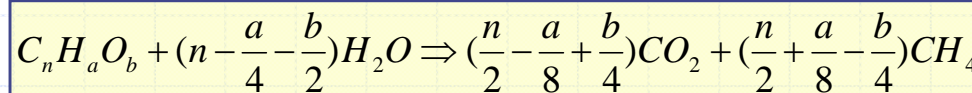
# von den Grundlagen in die Praxis....



STATE OF ILLINOIS  
 DEPARTMENT OF REGISTRATION AND EDUCATION  
 DIVISION OF THE  
 STATE WATER SURVEY  
 A. M. BUSWELL, Chief  
 BULLETIN NO. 30  
 LABORATORY STUDIES OF  
 SLUDGE DIGESTION  
 BY  
 A. M. BUSWELL AND S. L. NEAVE



**BUSWELL  
 Formel**



PRINTED BY AUTHORITY OF THE STATE OF ILLINOIS

URBANA, ILLINOIS

# Voraussetzungen für die Biogasbildung

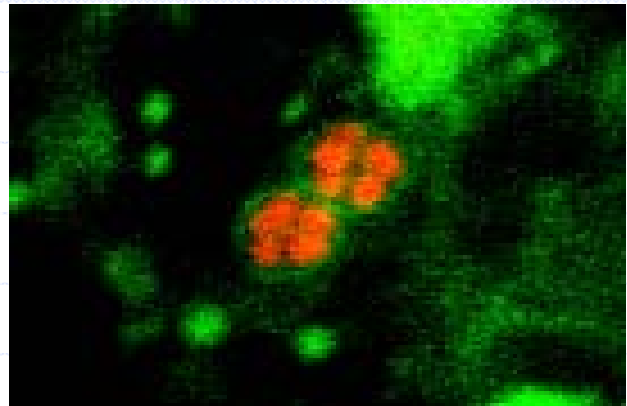


**Biogas**  
50-60% CH<sub>4</sub>, 40-50% CO<sub>2</sub>,  
H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> in geringen Mengen



**Milieu**

- Wasser
- Temperatur > 30°C
- Redox < 300 mV
- pH=6,8 – 8,5
- keine Hemmstoffe
- Nährstoffe



**Technische Parameter**

- Erwärmung
- Durchmischung
- Belastung

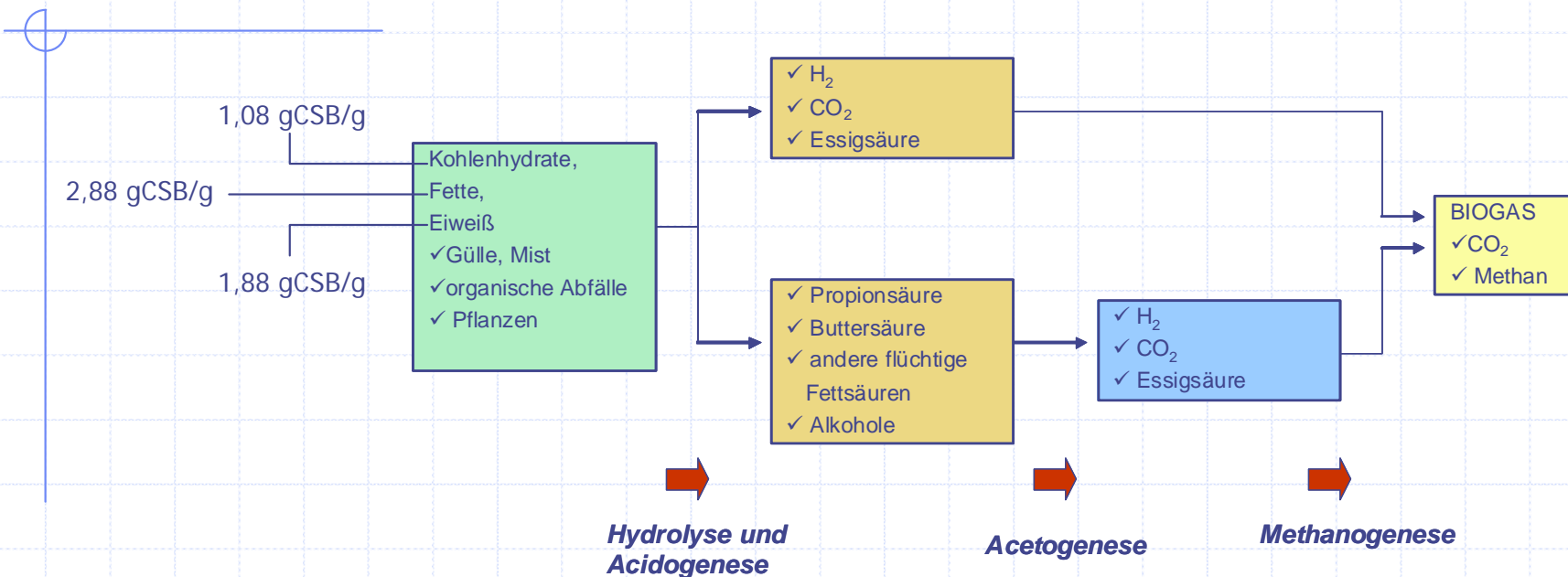


**Gärsubstrate, z.B.**

- Gülle, Stallmist
- Energiepflanzen
- organische Abfälle



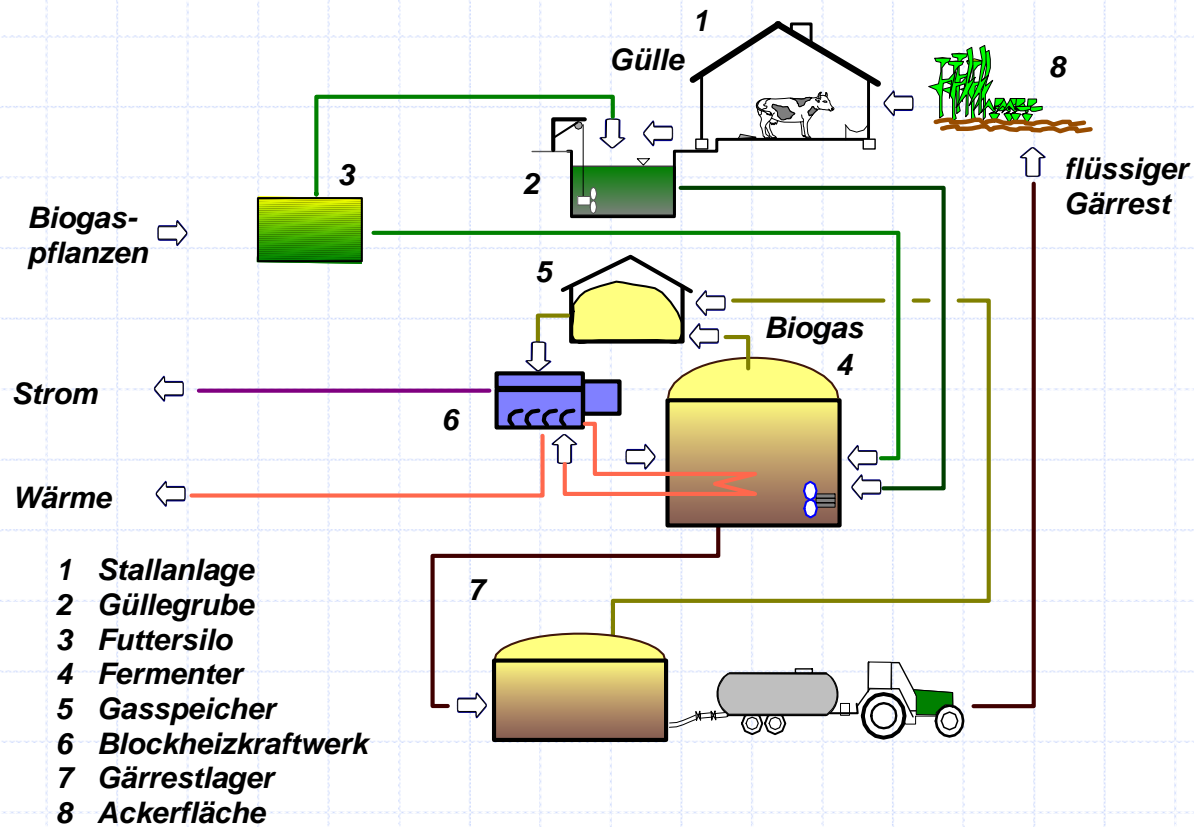
# Substratumsatz bei der Biogasbildung



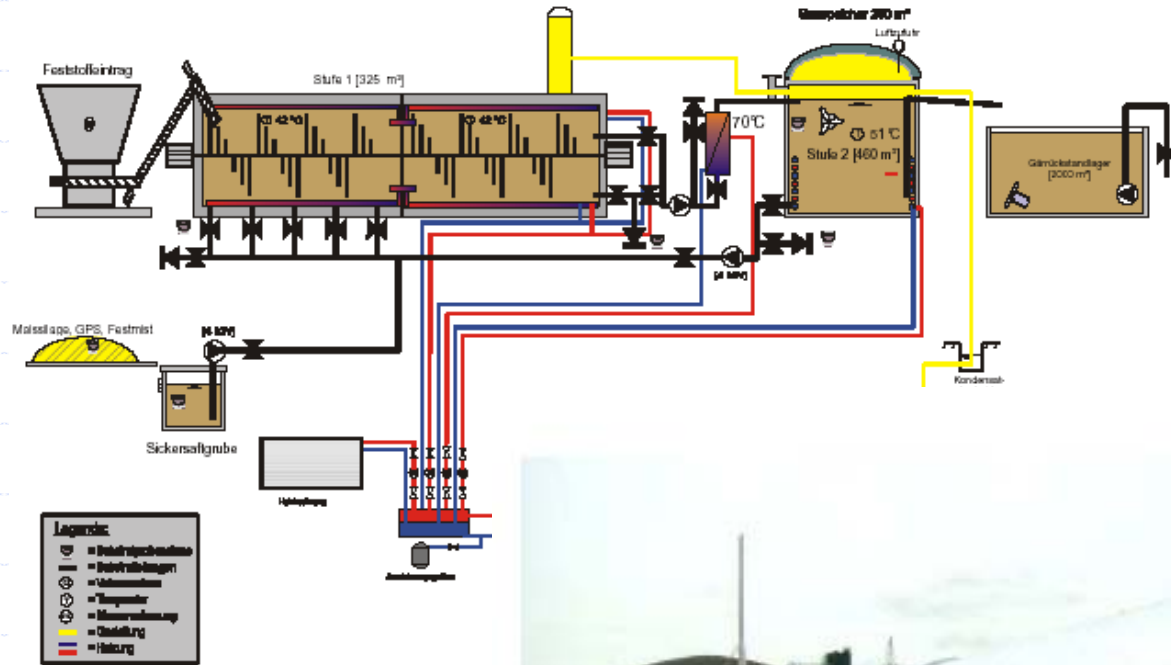
Substrat	Zellulose	Glucose	Essigsäure	$\frac{r_s}{x} = \frac{\mu}{Y_{x/s}} = \frac{k \cdot c}{x} \left( \frac{g \text{ CSB}}{g \text{ bTS} \cdot d} \right)$
$\mu (d^{-1})$	1,68	7,20	0,4	$r_s$ .....Substratumsatzgeschwindigkeit
$Y_{x/s} \left( \frac{g \text{ bTS}}{g \text{ CSB}} \right)$	0,15	0,15	0,03	$x$ .....Bakterienkonzentration
$\frac{r_s}{x} \left( \frac{g \text{ CSB}}{g \text{ bTS} \cdot d} \right)$	11,2	48	13,3	$Y_{x/s}$ ....Ertragskoeffizient Bakterien/Substrat

$\mu$ .....spezifische Wachstumsrate der Bakterien  
 $k$ .....Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  
 $c$ .....Substratkonzentration  
 $CSB$ .....Chemischer Sauerstoffbedarf  
 $bTS$ .....bakterielle Trockensubstanz

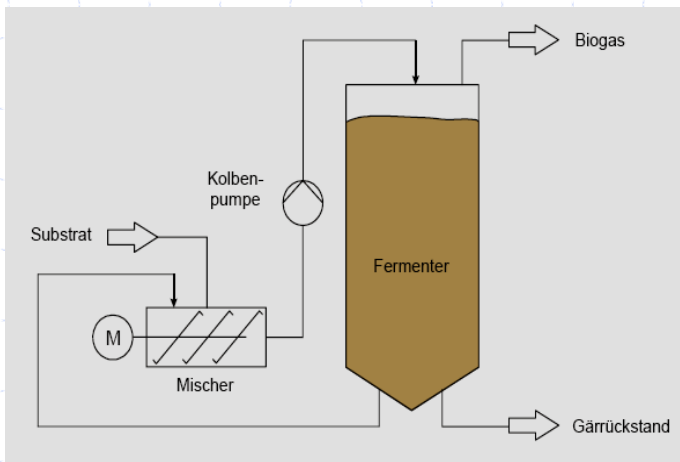
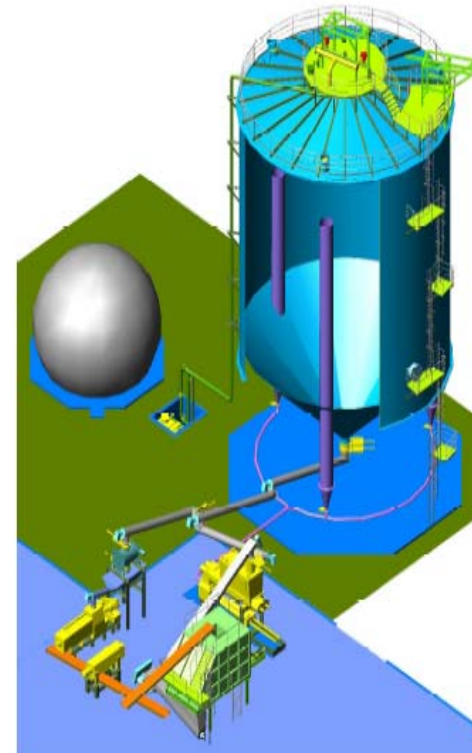
# Typische Biogasanlage in der Landwirtschaft



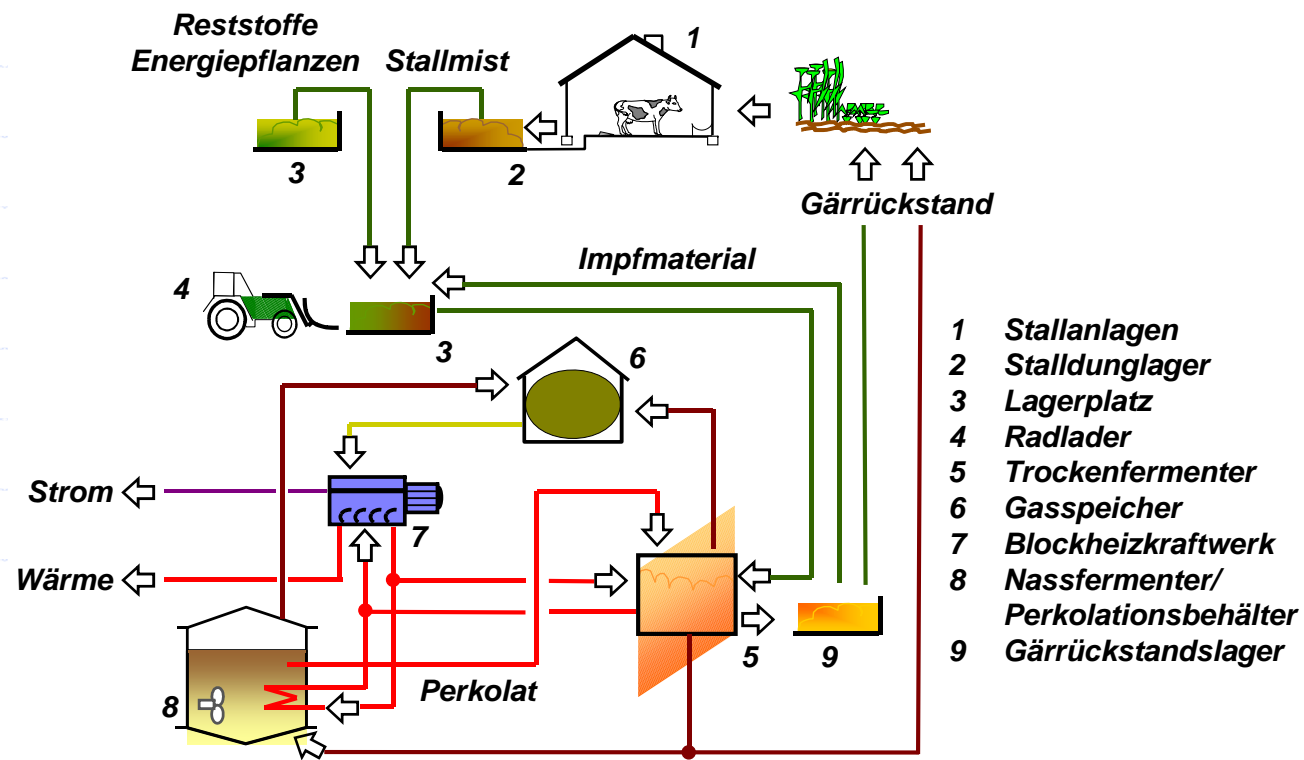
# Liegender Fermenter (Eisenmann)



# Feststoffvergärung (DRANCO – farm)

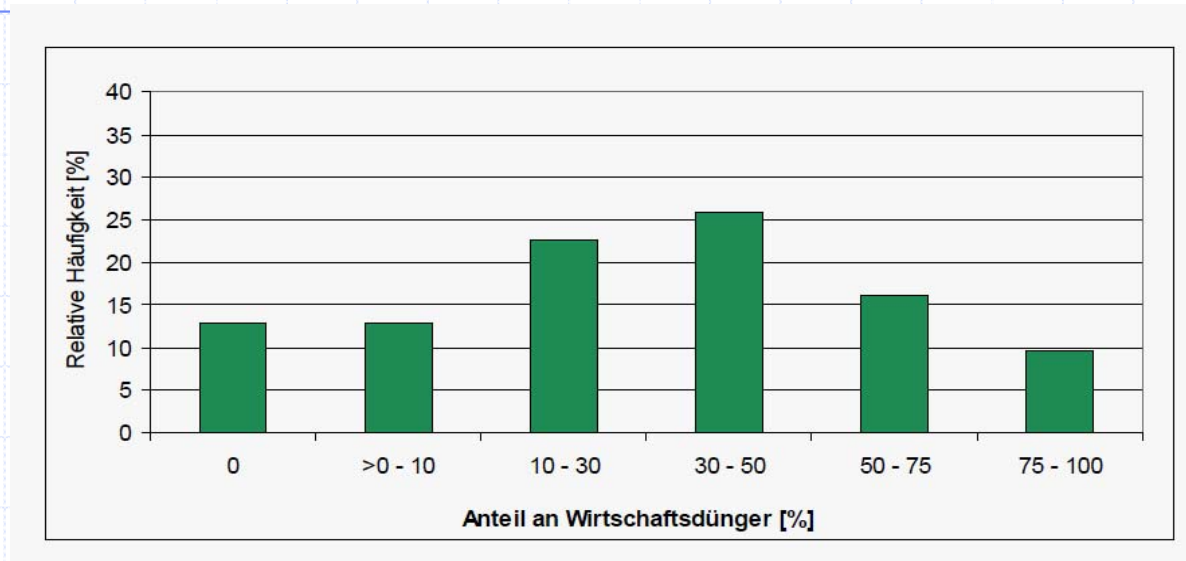


# Feststoffvergärung durch Perkolation



# Substrateinsatz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen

(Quelle: Biogas-Messprogramm II, FNR 2009)



## Mittlerer Masseanteil NawaRos im Gemisch mit Gülle

Maissilage:	48,8 %	(von 6,4 bis 98,3%)
Getreide GPS:	10,5%	(von 0,29 bis 29,3%)
Grassilage:	10,3%	(von 0,53 bis 47,5%)
Grünroggensilage:	9,8%	(von 0,36 bis 53,5%)
Körnergetreide:	3,1%	(von 0,25 bis 22,5%)

# Biogaskinetik, konti-Rührfermenter

$$V_R \cdot \frac{dS}{dt} = m_0 \cdot S_0 - m_0 \cdot S + V_R \cdot r(S) = 0$$

Änderung = Zulauf - Ablauf + Umsatz

$$r(S) = -k \cdot S$$

$$m_0(S_0 - S) - V_R \cdot k \cdot S = 0$$

$$t_m = \frac{V_R}{m_0} \quad B_R = \frac{S_0}{t_m}$$

$$k = \frac{1}{t_m} \left( \frac{S_0}{S} - 1 \right)$$

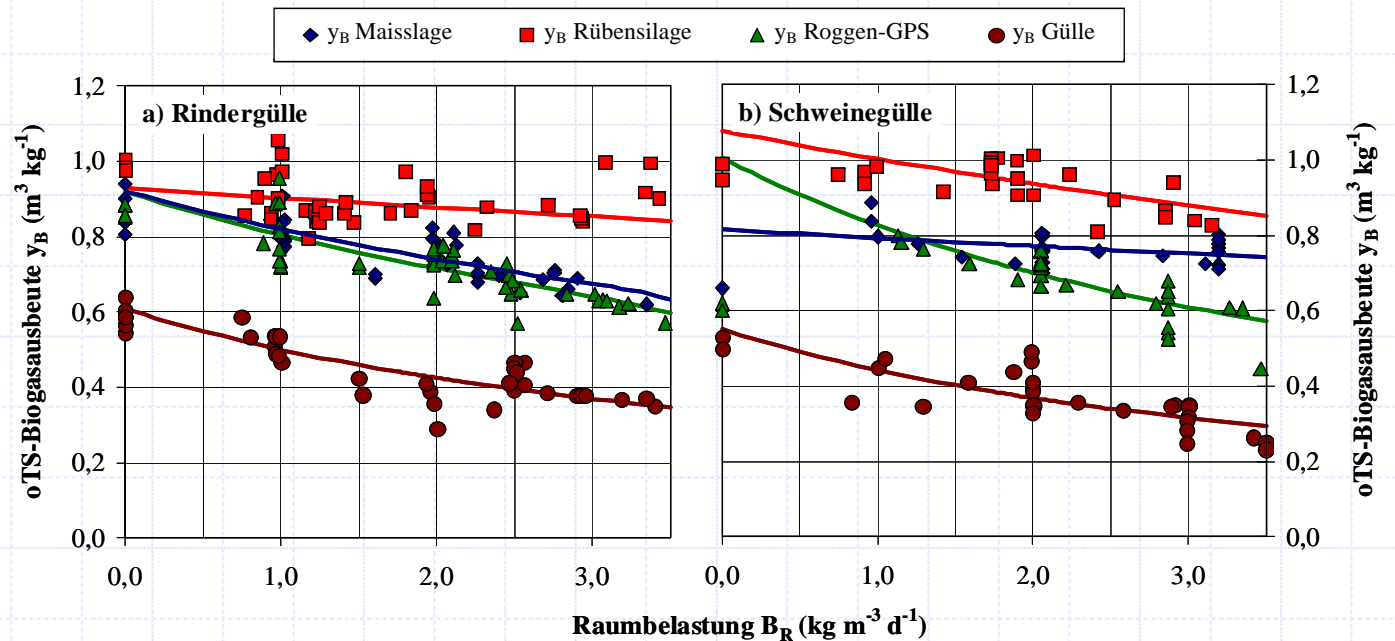
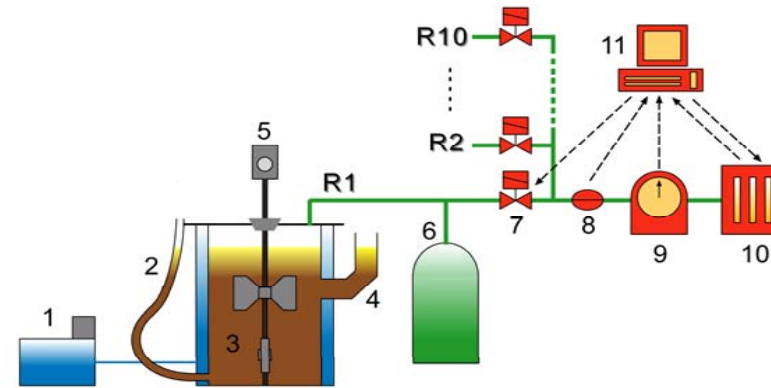
$$\frac{S_0}{S} = \frac{y_m}{y_m - y} \rightarrow k = \frac{B_R}{S_0} \cdot \left( \frac{y}{y_m - y} \right)$$

$$k = 0,316 \text{ d}^{-1} \quad \text{Rübensilage}$$

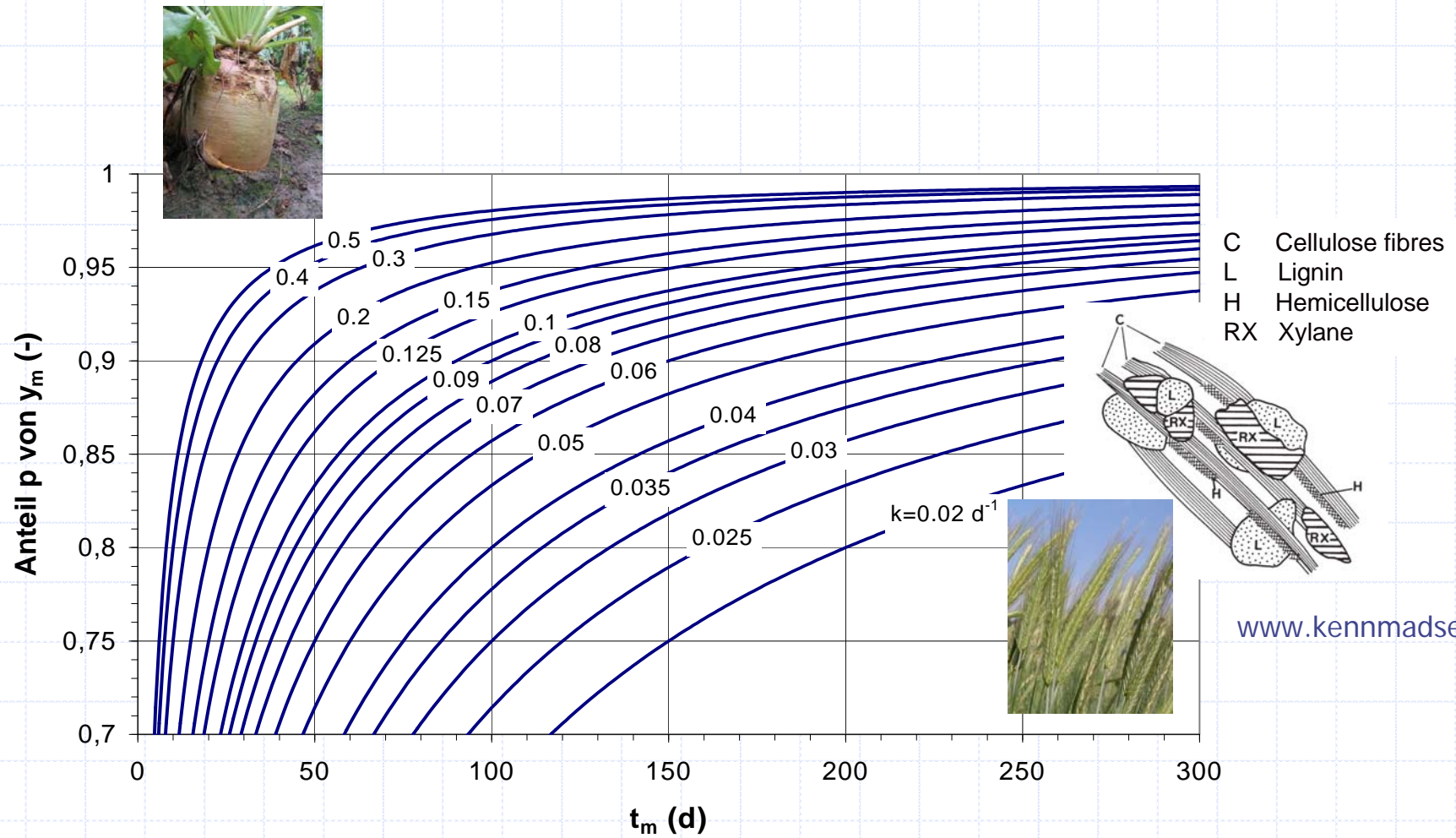
$$k = 0,033 \text{ d}^{-1} \quad \text{Maissilage}$$

$$k = 0,040 \text{ d}^{-1} \quad \text{Roggen - GPS}$$

$$k = 0,046 \text{ d}^{-1} \quad \text{Rindergülle}$$



# Abbaugeschwindigkeit von Biomasse

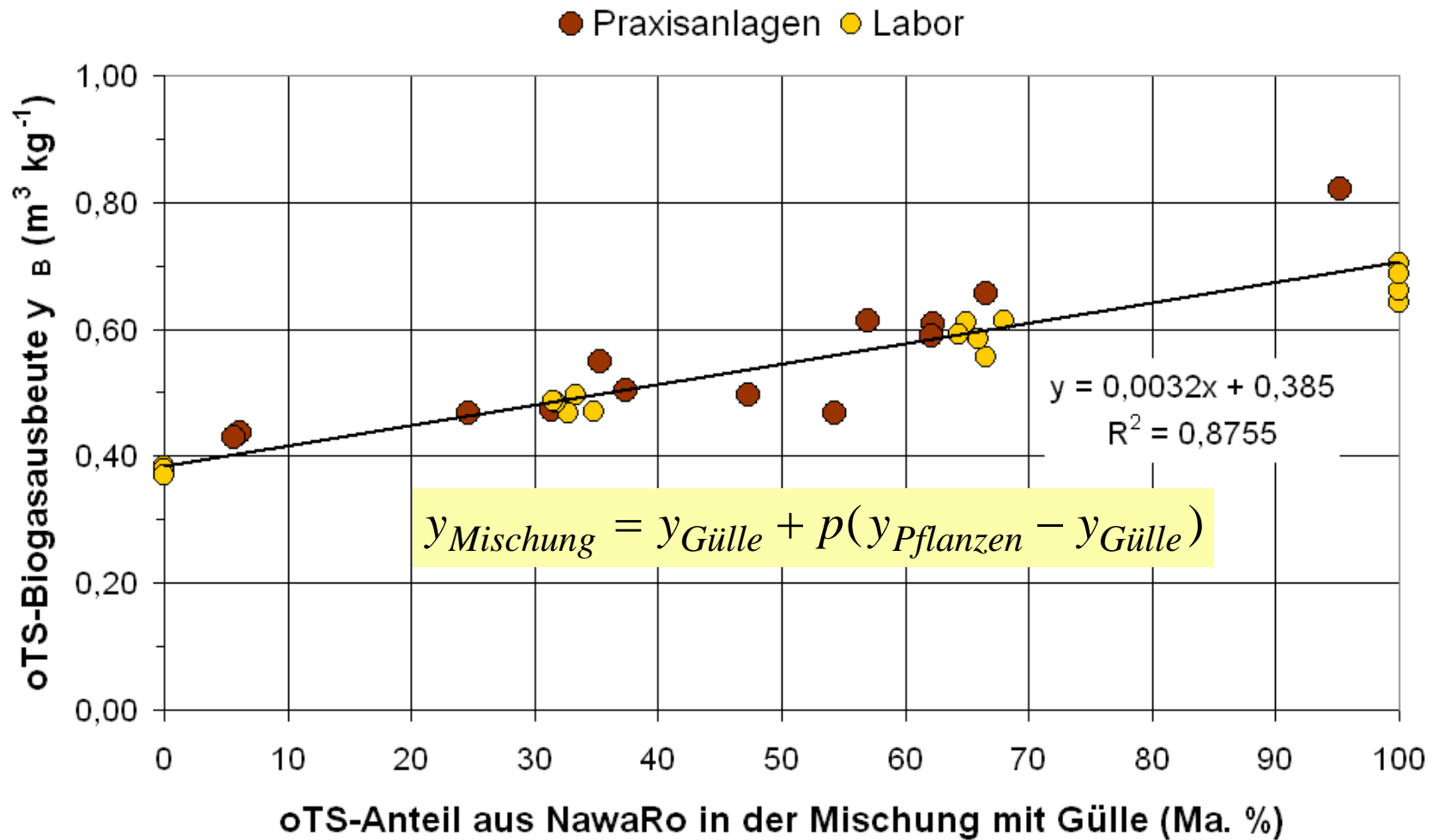


# Vergleich Labor – Praxis bei der Kofermentation

Labor: Rindergülle, NawaRo: 100% Maissilage,  $B_R=3 \text{ kgm}^{-3}\text{d}^{-1}$

Praxis: Rindergülle, NawaRo: 70% Maissilage, 30% Grassilage

$B_R=1,9 - 4,3 \text{ kgm}^{-3}\text{d}^{-1}$



# Substratzusammensetzung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen

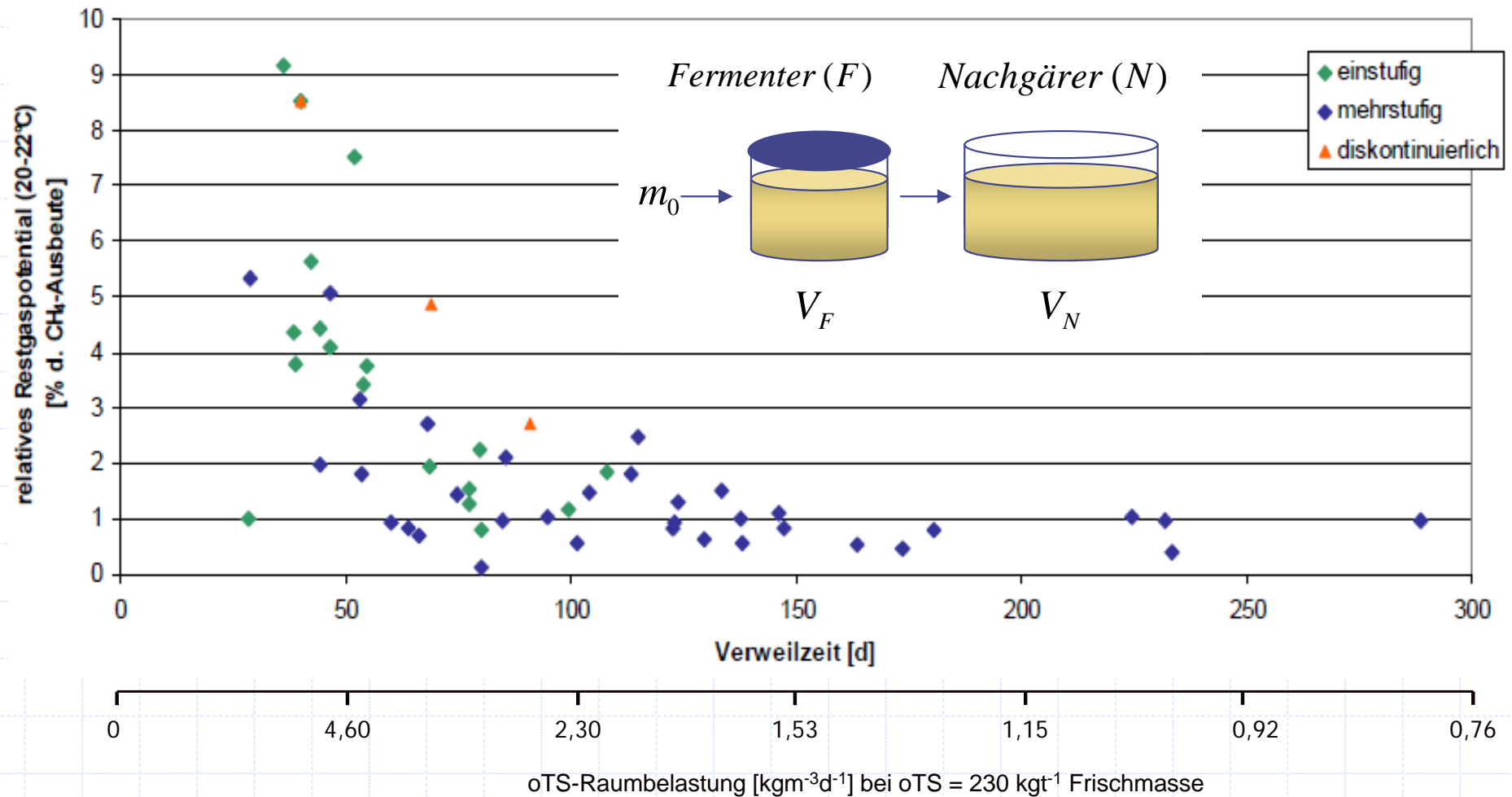
(Quelle: Biogas-Messprogramm II, FNR 2009)

<u>Substratzusammensetzung</u>		<u>Mittelwert</u>	<u>Min</u>	<u>Max</u>
TR-Gehalt	[%]	24,6	12,5	36,3
oTR-Gehalt	[%]	23,0	11,0	34,6
CSB	[kg/t]	313	144	484
NH <sub>4</sub> -N	[kg/t]	1,1	0,3	2,9
N <sub>ges</sub> -N	[kg/t]	4,9	3,4	8,8
PO <sub>4</sub> -P	[kg/t]	0,95	0,52	1,81
Anteil WD (Gülle und Festmist)	[%]	34	0	90
Anteil Gülle	[%]	30	0	82
Anteil NaWaRo	[%]	66	10	100

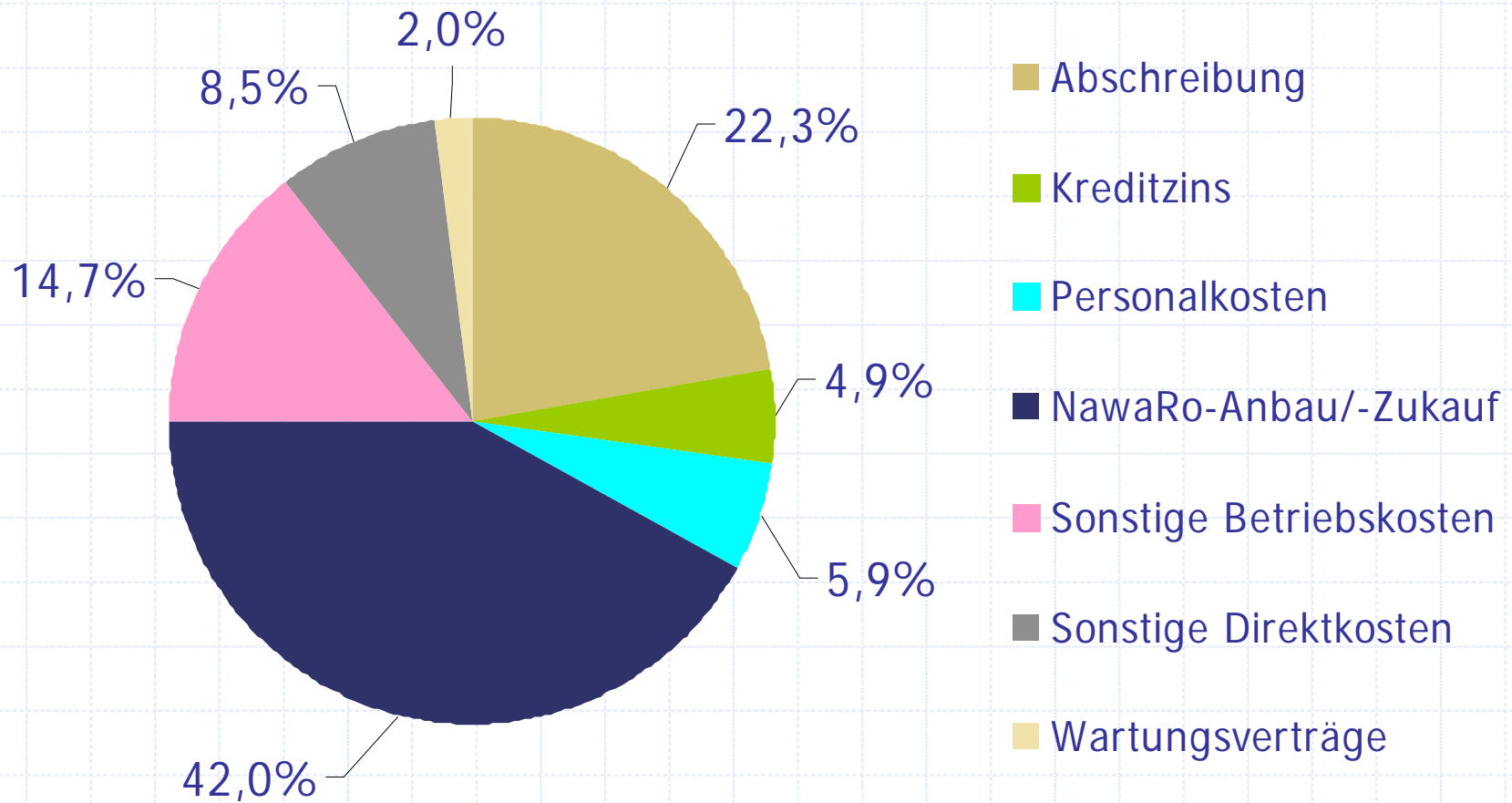
<u>Fermentertermaterial (letzte Stufe)</u>				
TR-Gehalt	[%]	7,9	5,0	15,9
oTR-Gehalt	[%]	6,0	3,5	11,8
CSB	[kg/t]	83	50	157
NH <sub>4</sub> -N	[kg/t]	2,7	1,4	5,7
N <sub>ges</sub> -N	[kg/t]	5,2	3,7	8,5
PO <sub>4</sub> -P	[kg/t]	0,93	0,50	1,78
K	[kg/t]	4,0	2,9	6,2

# Restgaspotenzial landwirtschaftlicher Biogasanlagen

(Quelle: Biogas-Messprogramm II, FNR 2009)



# Verteilung der Kosten



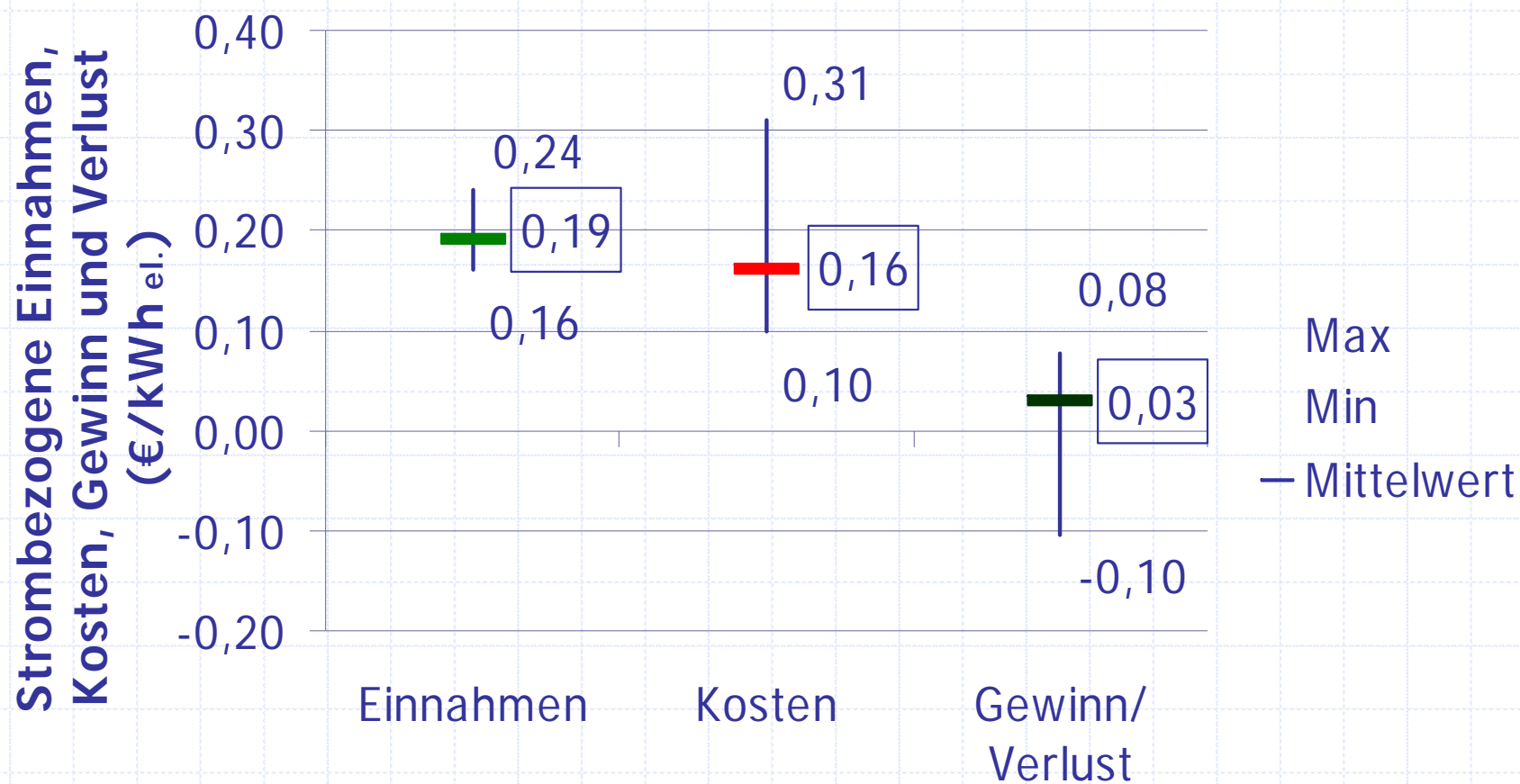
Datenquelle: Bundesmessprogramm, 2009

# Anlageninvestitionen

		Mittelwert	Minimum	Maximum
Gesamtinvestition	€	1.358.603	288.559	5.000.000
Spez. Investition	€/kWel.	3.087	1.529	6.140
Reaktor	€/m <sup>3</sup> AV	643	209	2.922
BHKW	€/kWel.	610	251	868
Feststoffeintrag	€/kWel.	132	43	274

Datenquelle: Bundesmessprogramm, 2009

# Einnahmen, Kosten und Gewinn



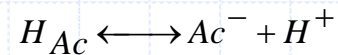
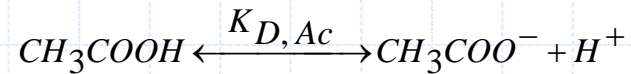
# Zwischenfazit

- Biogasanlagen in Landwirtschaft dank EEG etabliert
- Gülle, Mist und NawaRos als Gärsubstrate
- Vergärung überwiegend im Rührfermenter
- Hohe Kosten für NawaRos und Biogasanlage
- Sehr lange Verweilzeiten für hohe Biogasausbeuten
- Ansätze für besseren Gärsubstrataufschluss  
und verbesserte Prozessführung gesucht

# Substratverwertung der Mikroorganismen

Von den **Mikroorganismen** kann **nur** der **nicht dissoziierte** Anteil der Substrate verwertet werden, der durch Diffusion die Zellwand passieren kann

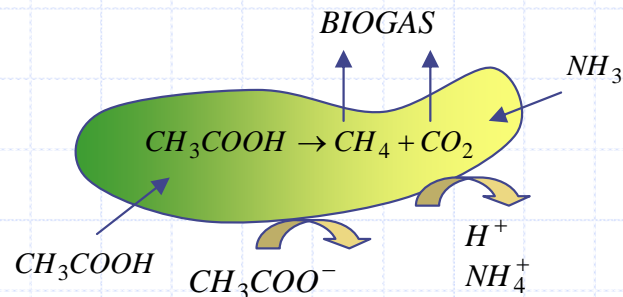
Essigsäure:



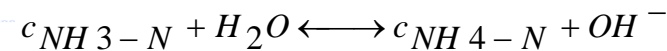
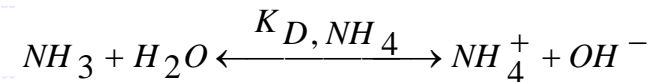
$$c_{Ac} = c_{Ac^-} + c_{HAc} \quad (1)$$

$$K_{D,Ac} = \frac{c_{Ac^-} \cdot c_{H^+}}{c_{HAc}} \quad (2)$$

$$c_{HAc} = \frac{c_{Ac}}{1 + K_{D,Ac} \cdot 10^{pH}} \quad (3)$$



Ammoniumstickstoff:



$$pK_S = -\lg K_{D,NH_4} = 0,09018 + \frac{2729,92}{T^{\circ}\text{C} + 273,15}$$

$$c_{NH_3-N} = \frac{c_{NH_4-N}}{1 + 10^{pK_S - pH}}$$

$c_{Ac}$ .....gesamte Essigsäure

$c_{HAc}$ .....nicht dissoziierte Essigsäure

$c_{Ac^-}$ .....dissoziierte Essigsäure

$c_{H^+}$ .....Wasserstoffionenkonzentration

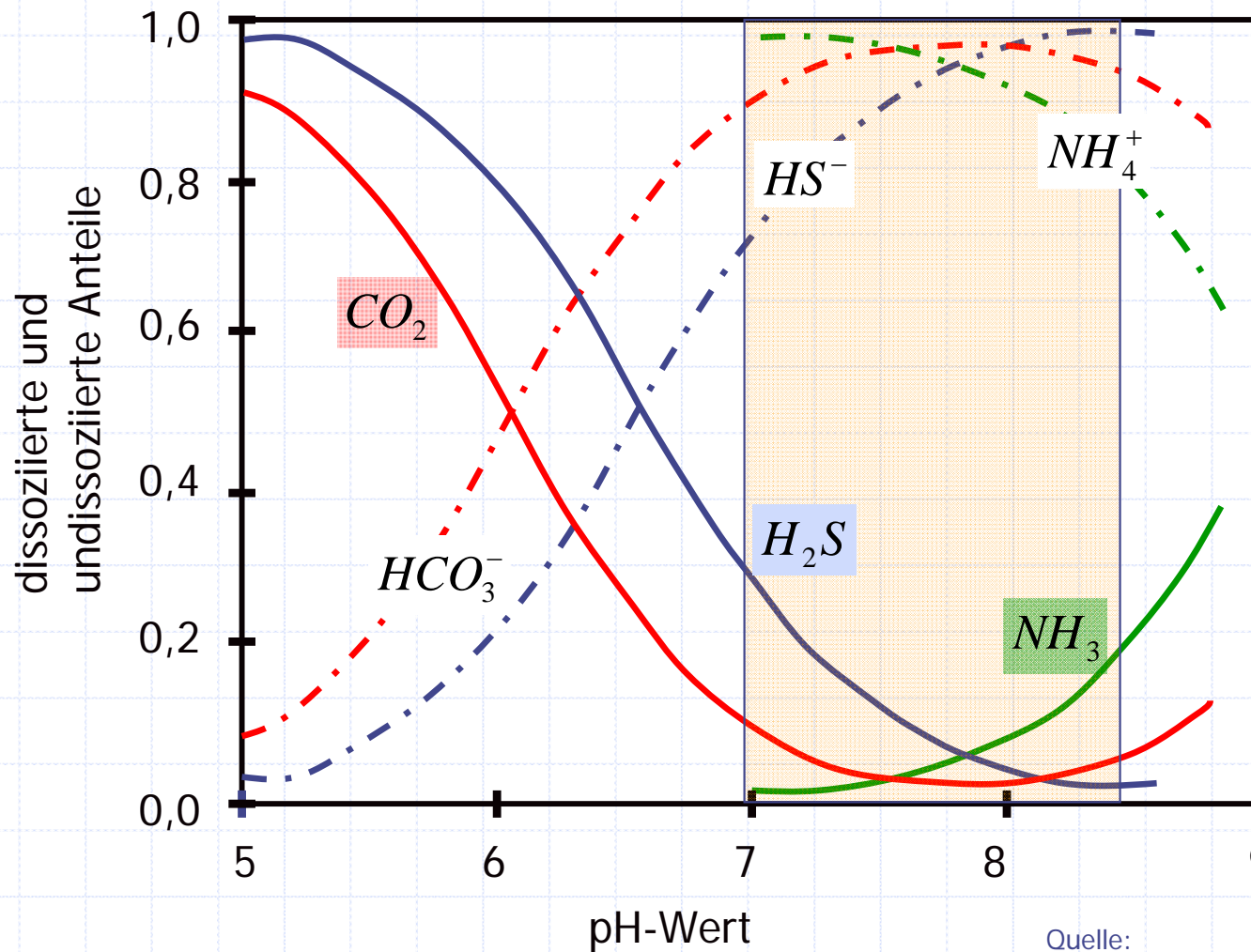
$K_D$ .....Dissoziationskonstanten Ac und NH<sub>4</sub>

$pK_S$ .....negativer dekadischer lg von  $K_D$

$c_{NH_3}$ .....Ammoniakkonzentration

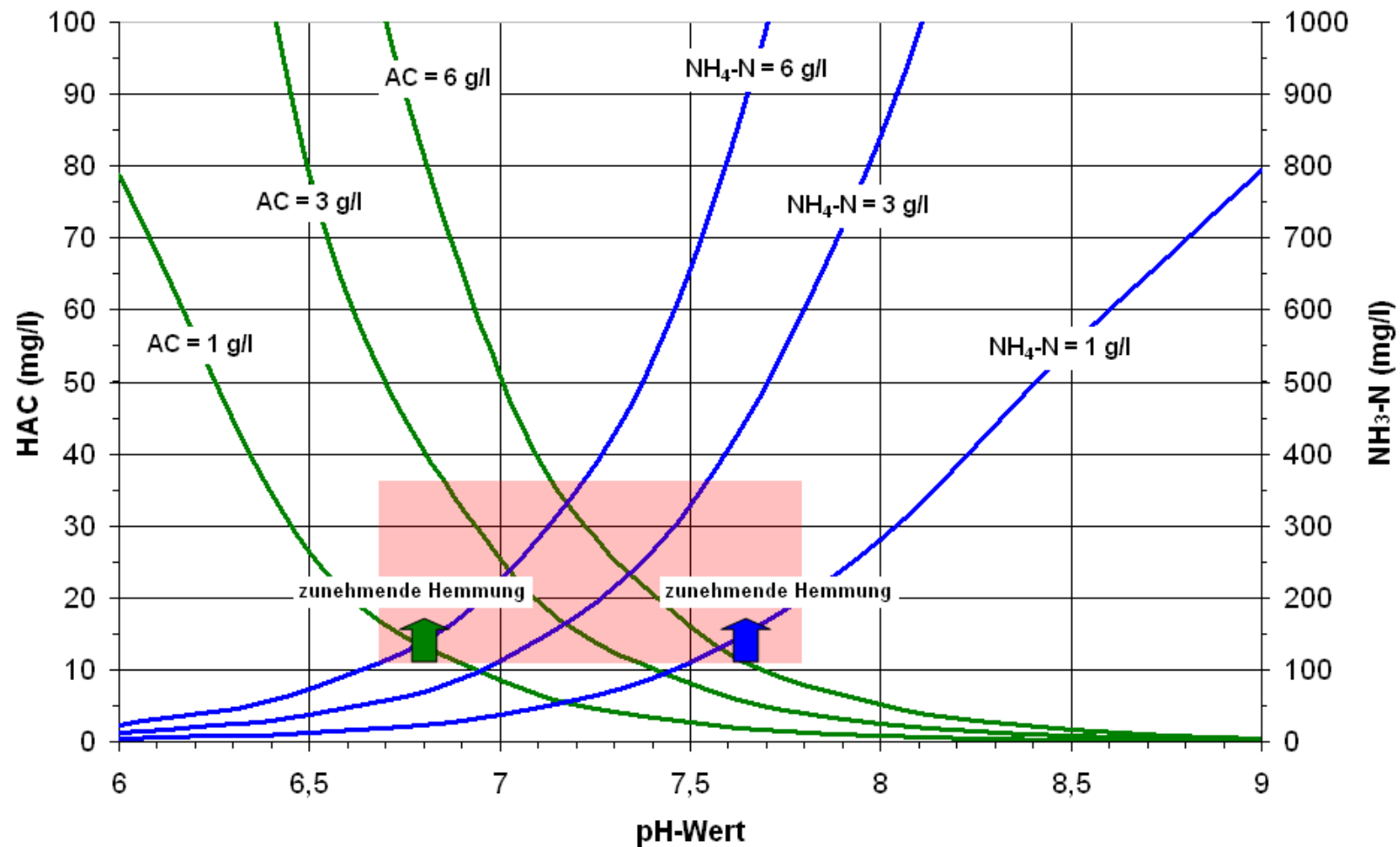
$c_{NH_4}$ .....Ammoniumkonzentration

# Dissoziation von Gasen als Funktion des pH-Wertes

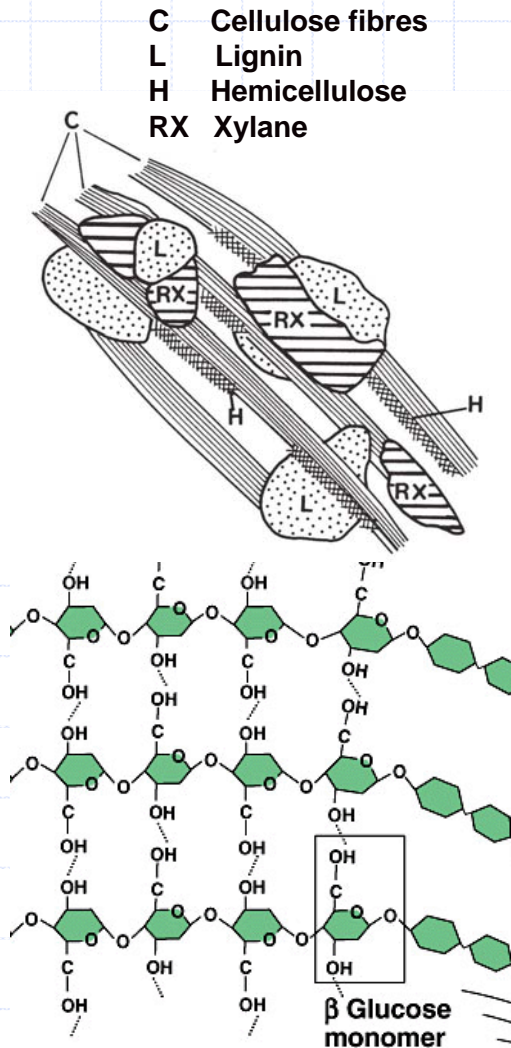


Quelle:  
Märkl und Friedmann, 2006

# Hemmung durch Essigsäure und Ammoniak



# Aufschluss pflanzlicher Biomasse



## ■ Stoffliche Vorbehandlung

Zugabe von Enzymen oder Pilzmycel

> Beschleunigung der Hydrolyse zu kurzkettigen Verbindungen

Zugabe von Chemikalien, z.B. Säuren oder Laugen

> Lösung und Entfernung der Ligninkrustierung der Zellulose

## ■ Thermische Vorbehandlung

Thermodruckhydrolyse oder Hochdruckdampfentspannung. z..B.

Erhitzung bei 150°C, 6 bar 5 min und Entspannung

> Auflockerung der Zellstruktur und Vergrößerung der biologischen Angriffsflächen

## ■ Mechanische Vorbehandlung

Zerkleinern, Zerfasern, Extrusion

> Vergrößerung der biologischen Angriffsfläche

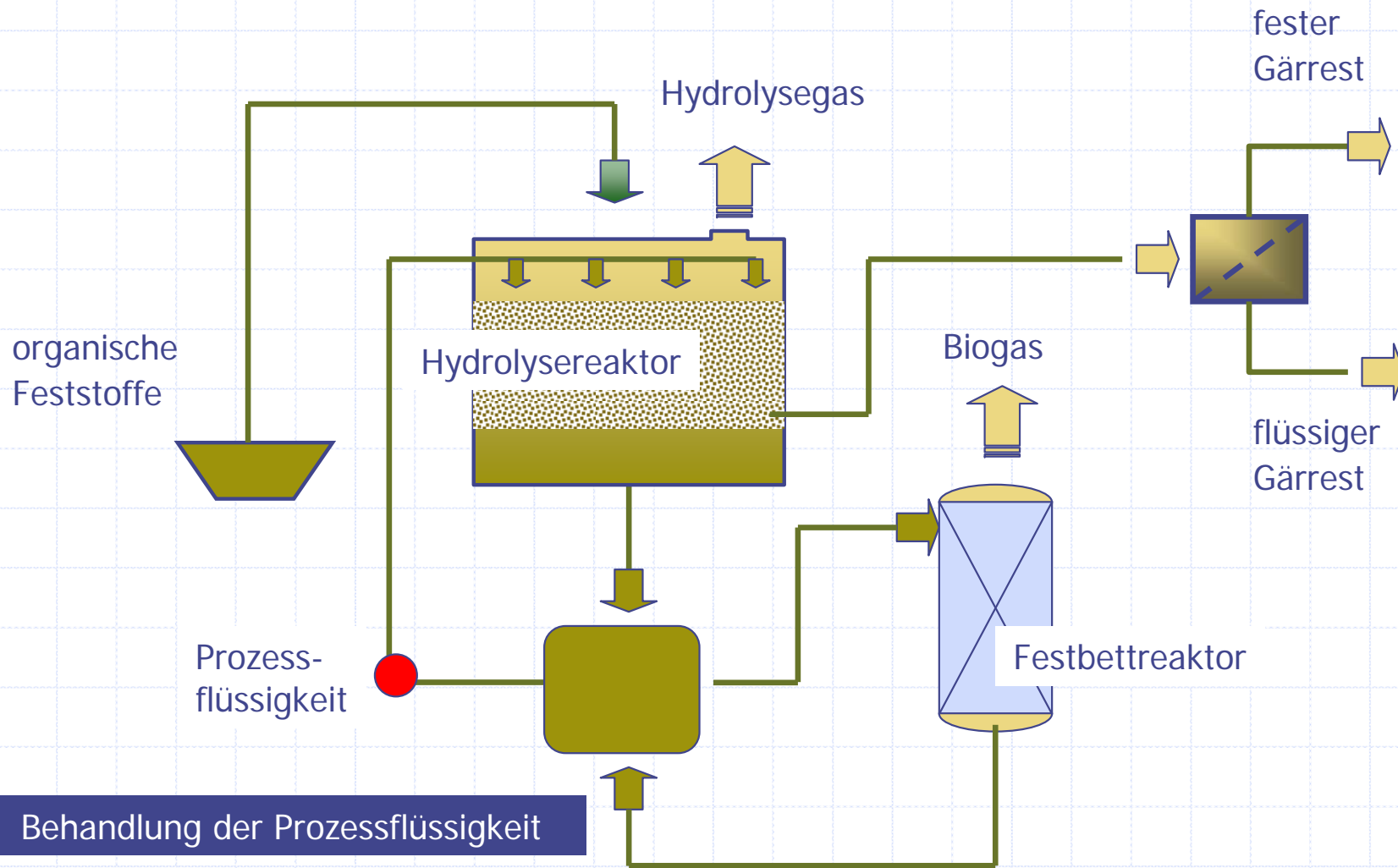
## ■ Kombination aus den genannten Vorbehandlungsmaßnahmen

# Prozessüberwachung und -regelung

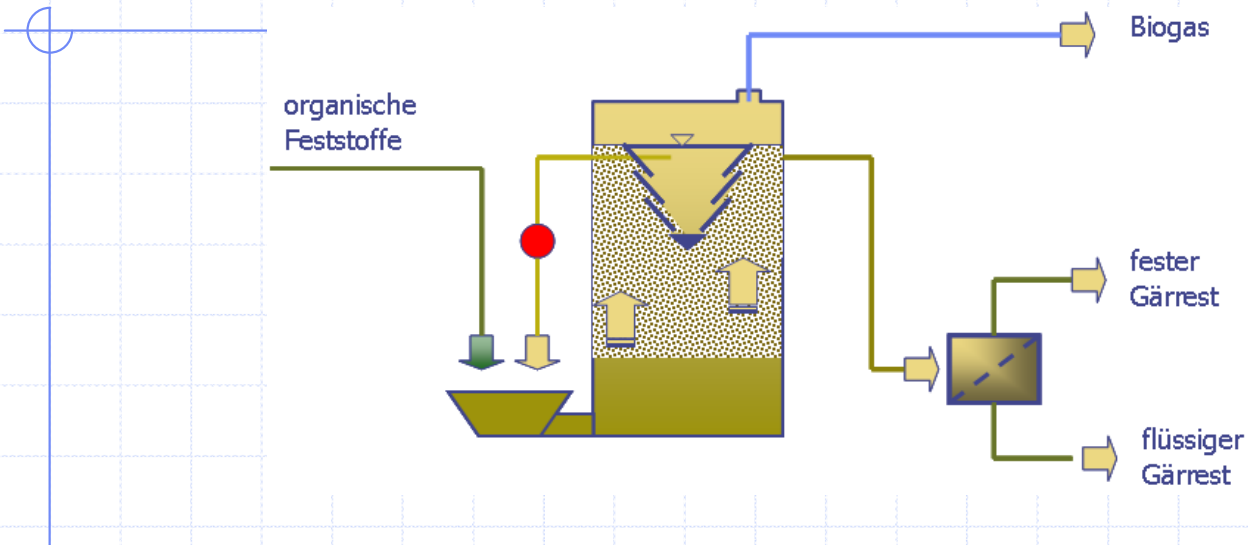


- Methanbildungspotenzial der eingesetzten Gärsubstrate (Berechnungsmodelle)
- Online NIRS Messungen und Mikrowellenanalytik für Gärsubstrate und Fermenterproben
- pH, Redox, Leitfähigkeit, Pufferkapazität, Säurespektrum, Wasserstoff im Fermenter
- Zusammensetzung des Biogases
- Aktivitätsmessungen anhand der Gasbildungsrate
- Analysemethoden zur mikrobiellen Zusammensetzung der Fermenterproben

# Satzweise Feststoffvergärung (zweiphasig)

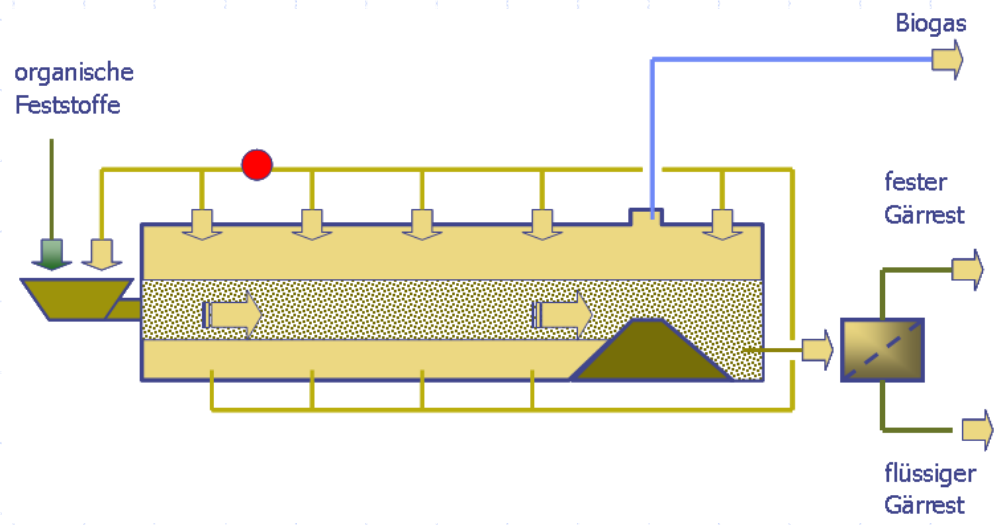


# Kontinuierliche Feststoffvergärung (zweiphasig)



**Vertikaler  
Aufstrom-  
fermenter**

● **Behandlung der Prozessflüssigkeit**



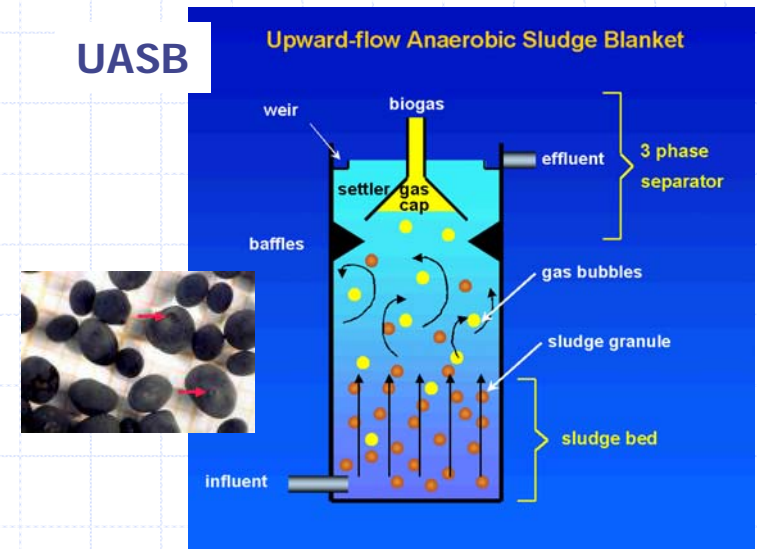
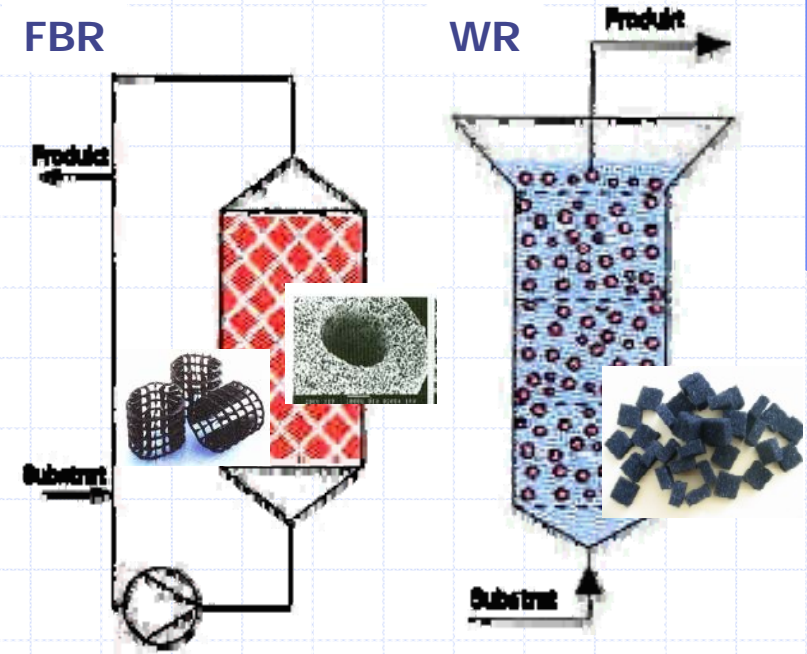
**Horizontaler  
Schwimmbett-  
fermenter**

# Abbau löslicher organischer Verbindungen (CSB) aus der Prozessflüssigkeit

Entkopplung der Verweilzeiten für Substrat (Abwasser) und Biomasse (methanogene Mischpopulation)

- Festbettreaktoren (FBR) mit festen Aufwuchsträgern gefüllte Reaktoren (bis  $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ )
- Wirbelbettreaktoren (WR) feste Aufwuchsträger (Sand, Kunststoffe) werden in Schwebelage gehalten
- UASB-Reaktoren Granulate aus versäuernden und Methanbildenden Organismen halten sich selbst in Schwebelage

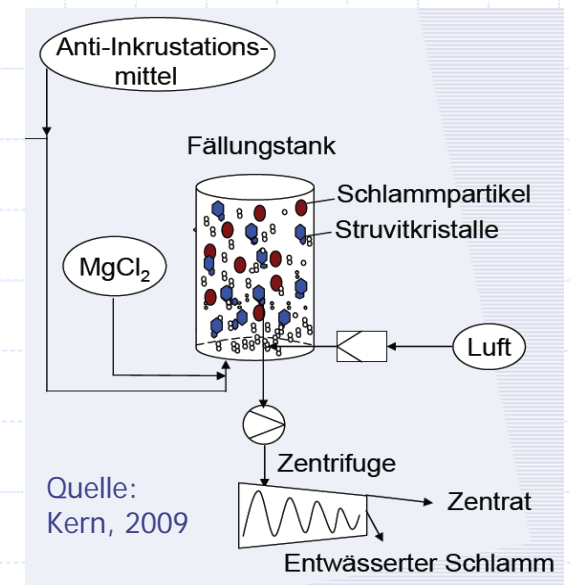
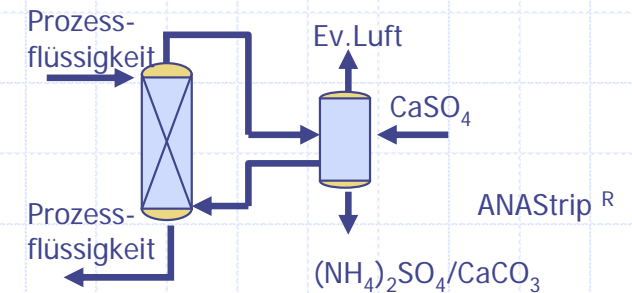
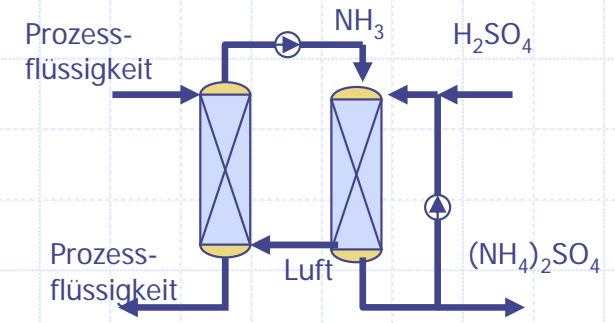
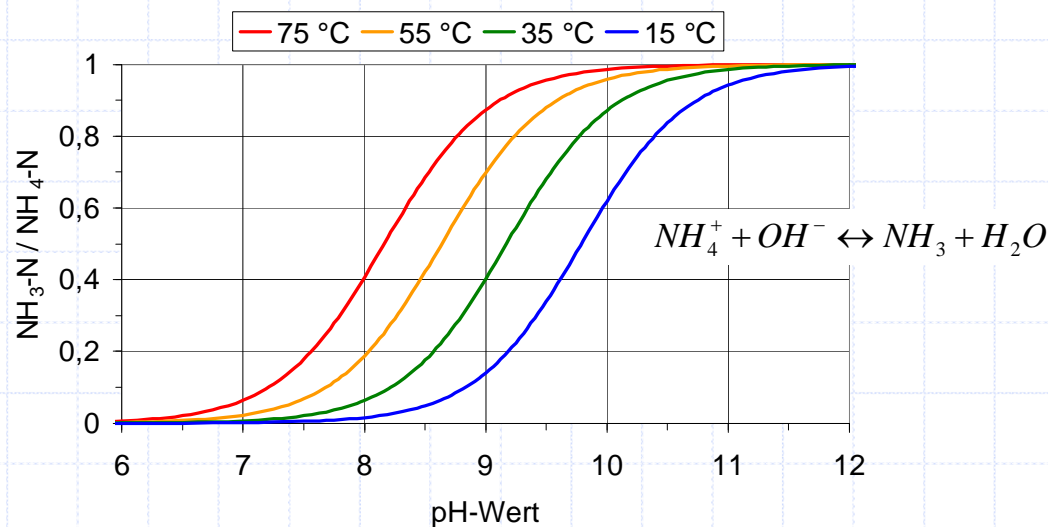
80 bis 90% CSB-Abbau zu Biogas,  
CSB-Raumbelastung 10 bis  $30 \text{ kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$



# Entfernung von Stickstoff ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) aus der Prozessflüssigkeit

Überführung des Ammonium-Stickstoffs in eine konzentrierte Form für die Nutzung als Düngemittel

- Desorption von Ammoniak  
Verschieben des Gleichgewichts Richtung  $\text{NH}_3$   
Desorption (Luft, Dampf, Unterdruck, Ultraschall)  
Bindung des  $\text{NH}_3$  an Säure, z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Fällung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit)  
Zugabe von Magnesiumchlorid im stöchiometrischem Verhältnis, Ausfällung der schwer löslichen Kristalle



## Fazit

- 4500 Biogasanlagen in Deutschland, Strom, Wärme und Kraftstoffe
- Gärsubstrate Gülle und Stallmist im Gemisch mit 30 -50 % Biogaspflanzen
- Überwiegend durchmischter Fermenter (CSTR) bei 35 – 45 °C
- Vorteil CSTR: optimal für Gülle und andere Schlämme
- Nachteil CSTR: langsamste Teilreaktion bestimmt Gesamtumsatz, hemmende organische Säuren und Ammoniak lassen sich nur schwer entfernen, geringe Raum-Zeit-Ausbeuten bei langen Verweilzeiten
- Entwicklung effizienter Systeme zur Biogasgewinnung insbesondere aus halmgutartigen und stickstoffreichen Biomassen durch
  - Voraufschluss der Gärsubstrate durch Zusatz von Enzymen, Säuren, Laugen sowie durch Zerkleinerung oder Thermodruckhydrolyse
  - Anwendung zweiphasiger Verfahren (satzweise oder kontinuierlich) und Behandlung der Prozessflüssigkeit
    - Längere Verweilzeiten für Feststoffe im Fermenter
    - Abbau von Säuren und Reduzierung der Ammoniakhemmung