



# **Integrierte Produktion und Verwertung von Biogas in Zementwerken**

Thermische Rohbiogasverwertung, Abwärmenutzung und  
Gewinnung eines Entstickungsmittels aus Gärresten



Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

Dissertation an der Montanuniversität Leoben

DI Markus Ellersdorfer

Leoben, Oktober 2012

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

---

Markus Ellersdorfer

Leoben, Oktober 2012

## **Danksagung und Gedanken des Autors**

*„Wer in dieselben Flüsse hinabsteigt, dem strömt stets anderes Wasser zu.“ - Heraklit (DK 22 B 12)*

Nichts trifft auf die letzten fünf Jahre der Erstellung dieser Arbeit besser zu als dieses überlieferte Fragment des Philosophen Heraklit von Ephesos. Denn die Geschichte ihrer Entstehung ist eine Geschichte des beständigen Wandels und der Veränderung, die von Höhen und Tiefen auf dem Weg zur Fertigstellung handelt, von Leidensgenossen und Begleitern, von Kaffeepausen und dem Kommen und Gehen von Bürokollegen und Freunden, von Förderabsagen und Förderzusagen, Finanzierungslücken und Kleinprojekten, Forschungserkenntnissen und wissenschaftlichen Sackgassen. Zu jeder Zeit haben mich dabei Menschen begleitet und mir geholfen, denen ich dafür danken möchte.

Beginnen möchte ich mit jenen Personen, die einen unmittelbaren Anteil am erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit haben. Meinen beiden Betreuern, Prof. Markus Lehner und Prof. Christian Weiss, die mich in äußerst menschlicher Art und Weise über den Entstehungsprozess hin begleitet und mir die Chance und das Vertrauen gegeben haben, diesen Weg zu gehen. In gleicher Weise möchte ich Prof. Kepplinger danken, vor allem für die Idee, die dieser Arbeit zugrunde liegt. Prof. Siebenhofer danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung und die Begleitung bis zum Rigorosum.

Die wissenschaftliche Arbeit ist das Eine, die fünf Jahre der Erstellung dieses Werkes wurden allerdings auch zu einem großen Teil von den Menschen geprägt, die mich abseits davon begleitet haben.

Da wären die Institutskollegen und -freunde, von den Sekretärinnen über die Technikumsmitarbeiter bis hin zu ehemaligen und aktuellen Bürokollegen und Professoren. Das menschliche Klima und die gegenseitige Unterstützung ließen und lassen mich den täglichen Gang zur Arbeit mit Freude unternehmen. Zu nennen sind auch die Bekannten, Begleiter und Freunde von anderen Instituten, aus dem Sport und weiteren Freizeitunternehmungen, die beständig dafür sorgen, dass Leoben zu einer neuen Heimat wird.

Ein wichtiger Teil davon sind auch die Freunde, mit denen unzählige kurzweilige Wochenenden und Abende verbracht wurden, bei denen es manchmal auch später (oder schon wieder früher) werden konnte und deren Wege oft leider in andere Richtungen führen.

Einen großen Anteil an meinem bisherigen Weg hat meine Familie, meine Eltern und meine Großmutter aber auch alle Familienmitglieder, die meinen Abschluss nicht miterleben können. Großer Dank gebührt meiner Freundin, die mich in den guten Zeiten und den Widrigkeiten der letzten Jahre begleitet und unterstützt hat, mir in dunklen Momenten die Sonne zeigt und die sonnigen Momente versüßt hat.

Danke und Glück Auf!

## Inhalt

Inhalt.....	1
1. Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit.....	5
2. Einleitung.....	8
2.1. Entwicklung der Biogasbranche.....	8
2.2. Biogasproduktion in Europa, Deutschland, Österreich und der Steiermark.....	9
2.3. Biogaspotential in Europa, Österreich und der Steiermark.....	11
2.4. Vergleich der Produktionsdaten mit dem Biogaspotential.....	13
2.5. Nutzungskonkurrenzen.....	14
3. Die Biogasbranche in Österreich.....	15
3.1. Verfahrensparameter österreichischer Biogasanlagen.....	15
3.2. Substrateinsatz.....	16
3.3. Biogasnutzungspfade.....	17
3.4. Aktuelle Situation am Biogassektor in Österreich.....	18
4. Grundlagen des anaeroben Abbaus von organischem Material.....	23
4.1. Mikroorganismen des anaeroben Abbaus.....	26
4.2. Anaerober Abbau spezieller Substratgruppen.....	30
4.2.1. Kohlenhydrate.....	30
4.2.2. Proteine.....	31
4.2.3. Fette.....	32
4.2.4. Lignocellulose.....	32
4.3. Hemmstoffe anaerober Abbauprozesse.....	33
4.4. Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas.....	38
4.5. Gaserträge und Methangehalte in Biogas.....	40
4.6. Einsetzbare Substrate.....	42
5. Stand der Technik im Bereich Biogas.....	47
5.1. Aufbau einer Biogasanlage.....	47
5.2. Technologie der Biogaserzeugung.....	48
5.2.1. Verfahrensmerkmale der Biogaserzeugung.....	48
5.2.2. Substratanlieferung, -lagerung und -einbringung.....	50
5.2.3. Substrataufbereitung.....	51

5.2.4.	Gaserzeugung und Fermentertechnik .....	52
5.3.	Technologie der Biogasaufbereitung .....	54
5.3.1.	Gasspeicherung und -aufbereitung .....	54
5.3.2.	Korrosion und Entwässerung .....	55
5.3.3.	Entschwefelung .....	57
5.4.	Technologie der Biogasverwertung.....	59
5.4.1.	Verstromung über Kraft-Wärme-Kopplung .....	60
5.4.2.	Wärmegewinnung aus Biogas und Kraft-Wärme-Kopplung.....	61
5.4.3.	Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz .....	63
5.4.4.	Sonstige Verwertungsmöglichkeiten .....	67
5.5.	Verwertung von Gärresten.....	68
5.5.1.	Landwirtschaftliche Anlagen .....	69
5.5.2.	Abfallwirtschaftliche bzw. industrielle Anlagen .....	71
5.5.3.	Verfahren der Gärrestverwertung.....	72
6.	Stand der Technik in der Zementindustrie.....	76
6.1.	Zement- und Klinkerherstellung .....	76
6.2.	Brennstoffeinsatz und Feuerungssysteme .....	78
6.3.	Stickoxide .....	79
6.3.1.	Grundlagen der Stickoxidbildung .....	79
6.3.2.	Maßnahmen zur Stickoxidminimierung .....	81
6.4.	Schwefeldioxid .....	83
6.5.	Abwärme .....	84
6.6.	Zementanlagen, Produktionsdaten und Emissionsgrenzwerte in Österreich.....	86
6.7.	Aktuelle Situation der Zementindustrie in Österreich .....	87
7.	Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken .....	89
8.	Biogasnutzung im Verbundsystem Biogasanlage/Zementwerk .....	92
8.1.	Verbrennungsrechnung für Rohbiogas .....	92
8.2.	Verbleib von H <sub>2</sub> S bei der Verbrennung von Rohbiogas im Kalzinator .....	96
8.3.	Verbleib von NH <sub>3</sub> bei der Verbrennung von Rohbiogas im Kalzinator .....	102
8.4.	Siloxane .....	105
8.5.	Anlagentechnik der Rohbiogasnutzung im Zementwerk .....	106

8.6.	Modellrechnung, Schlussfolgerungen und Zusammenfassung .....	108
9.	Abwärmenutzung im Verbundsystem Biogasanlage/Zementwerk .....	111
9.1.	Energiebilanz eines Zementwerks .....	111
9.2.	Energiebilanz Biogasanlage mit BHKW .....	113
9.3.	Biogasanlage mit Gasaufbereitung zu Biomethan .....	115
9.4.	Biogasanlage im Verbundbetrieb mit Zementwerk .....	118
9.5.	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung .....	119
10.	Gärrestverwertung und Gewinnung eines Entstickungsmittels .....	121
10.1.	$\text{NH}_4^+$ -Entfernung mittels Ionentauscher-Loop-Stripping .....	122
10.2.	$\text{NH}_4^+$ - bzw. $\text{NH}_3$ -Analytik in der Gas- und Flüssigphase .....	125
10.2.1.	Flüssigphase .....	125
10.2.2.	Gasphase .....	129
10.2.3.	Auswahl geeigneter $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Analytikverfahren für die Laborversuche .....	130
10.3.	Laborversuche zum Ionentauscher-Loop-Stripping .....	130
10.3.1.	Versuchsaufbau zur $\text{NH}_4^+$ -Adsorption an einem Ionentauscherfestbett .....	130
10.3.2.	Versuchsaufbau zur $\text{NH}_4^+$ -Adsorption mit simultaner Strippung .....	131
10.3.3.	Durchführung der $\text{NH}_4^+$ -Analytik .....	132
10.3.4.	Charakterisierung des Ionentauschermaterials (Zeolith) .....	132
10.3.5.	Beschreibung der Versuchsdurchführung .....	133
10.3.6.	Versuchsergebnisse .....	135
10.3.7.	Massenbilanz und Entfrachtungsraten der Versuche 1 – 8 .....	145
10.3.8.	Filtration und weitergehende Laboranalytik der Gärrestproben aus Versuch 8 .....	147
10.3.9.	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung der Laborversuche .....	150
10.4.	Prozesssimulation des Ionentauscher-Loop-Strippings .....	151
10.4.1.	Prozesssimulation mittels ASPEN Plus V7.3 .....	151
10.4.2.	Abschätzung der spezifischen Aufbereitungskosten .....	153
10.5.	Aufbereitung und Verwertung der festen Gärrestphase .....	155
10.6.	Schlussfolgerungen und Zusammenfassung .....	157
11.	Feasibility-Modell der Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken (BioZem-Modell) .....	159
11.1.	Überblick über den Aufbau des BioZem-Modells .....	159
11.1.1.	Modul 1 - Substrate .....	160

11.1.2.	Modul 2 - Standortdaten Zementwerk .....	161
11.1.3.	Modul 3 - Auslegung Biogasanlage.....	161
11.1.4.	Modul 4 - Energie- und Massebilanzen .....	162
11.1.5.	Modul 5 - CO <sub>2</sub> -Einsparungen .....	163
11.1.6.	Modul 6 - Gärrestverwertung .....	164
11.1.7.	Modul 7 - Wirtschaftlichkeitsanalyse .....	164
11.2.	Durchführung einer Beispielrechnung im BioZem-Modell .....	167
11.2.1.	Interpretation der Ergebnisse der Beispielrechnung.....	172
11.3.	Vergleich der Energiegestehungskosten in Abhängigkeit der Rohbiogasproduktion .	173
12.	Weitere Aspekte eines Anlagenverbunds.....	175
13.	Zusammenfassung und Ausblick .....	177
	Verzeichnisse .....	179
	Abbildungsverzeichnis.....	179
	Tabellenverzeichnis.....	181
	Literatur .....	183
	Anhang .....	189

## 1. Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

Nach dem hauptsächlich durch nationale Förderinstrumente ausgelösten Biogasboom in den Jahren nach 2000 ist die installierte Engpassleistung der Biogasanlagen in Österreich seit 2007 nur mehr leicht angestiegen [1]. Europaweit sollen bis zum Jahr 2020 mindestens 20 % des Energieverbrauchs durch erneuerbare Energiequellen gedeckt werden (EU-Richtlinie 2009/28/EC; [2]), ein ambitioniertes Ziel verglichen mit dem aktuellen Anteil von 8,5 % [3]. Grundsätzlich würde das vorhandene Potential an Biomasse für die Biogaserzeugung allerdings in den nächsten Jahren einen deutlichen Ausbau im Bereich Biogas erlauben.

Aufgrund der regionalen Investitionsstrukturen und der von Natur aus dezentralen Energieerzeugung, ist die Biogasproduktion derzeit ein überwiegend lokaler Markt in ländlichen Gebieten. Dementsprechend weist die Mehrzahl der Biogasanlagen installierte Leistungen des Biogas-Verstromungsaggregats unter 500 MW<sub>el</sub> aus. Die Realisierung von Großanlagen über 1 MW installierter elektrischer Leistung gestaltet sich aufgrund des aus der nahen Umgebung zu deckenden Substratbedarfs und der Notwendigkeit eines optimalen Standortes mit ausgereiften Gasverwertungskonzepten als schwierig. Während bei der Verstromung hohe Abwärmemengen anfallen, für die aus Gründen der Wirtschaftlichkeit Verwertungskonzepte gefunden werden müssen, ist die Erzeugung von Biomethan als Erdgasersatz durch einen hohen Aufbereitungsaufwand und dementsprechend hohe Kosten gekennzeichnet. Viele Biogasanlagen kämpfen daher mit wirtschaftlichen Verlusten bzw. produzieren Biogas und Strom zu höheren Kosten, als sie durch die garantierten Einspeisetarife Erlösen. Die Gründe dafür sind neben den oben angeführten verfahrensbedingten Nachteilen der Biogasverwertung auch in den hohen Substratkosten durch den Konkurrenzkampf auf dem Markt für Biomasse zu suchen.

Daneben existiert aber noch ein weiterer, wesentlicher Punkt, der für einen erfolgreichen Betrieb von Biogasanlagen essentiell ist: wie für jede andere verfahrenstechnische Anlage auch müssen bereits in der Projektierungsphase von Biogasanlagen fundierte Überlegungen hinsichtlich Standortwahl, technischer Prozessgestaltung sowie Anlagenbilanzierung und Verfahrensoptimierung angestellt werden, um nicht in ein wirtschaftliches Desaster zu laufen. Die tendentiell negative Einschätzung der weiteren Entwicklung des Marktes durch Biogasanlagenbetreiber selbst [4] und die angespannte wirtschaftliche Lage vieler Biogasbetriebe zeigt, dass diese ingenieurwissenschaftlichen Grundforderungen durch die Entwicklung der Biogasbranche aus dem vorwiegend landwirtschaftlichen Bereich vor allem zu Beginn des Biogasbooms teilweise sträflich vernachlässigt wurden.

Vor dem Hintergrund gesetzlich geforderter Bioquoten, der Treibhausgasdiskussion und dem CO<sub>2</sub>-Emissionshandel sowie der Forderung nach neuen Konzepten für Abwärmenutzung und Stoffkreislaufschließungen im Sinn der oft zitierten „Nachhaltigkeit“, sind industrielle Betriebe auf der ständigen Suche nach Konzepten zur Einbindung erneuerbarer Technologien in bestehende Industrieprozesse. Der hohe thermische Energiebedarf der Zement- und Baustoffindustrie wird durch stetig steigende Mengen an Ersatz- bzw. Sekundärbrennstoffen gedeckt, wobei die Nutzung von Abwärme dieser energieintensiven Produktionsanlagen vor allem im Niedertemperaturbereich <100°C ein viel diskutiertes Thema der Baustoffindustrie darstellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll auf einer fundierten ingenieurwissenschaftlichen Basis die Grundlage für die Umsetzung einer örtlichen Kopplung von Biogasanlagen und bestehenden industriellen Produktionsanlagen z.B. der Baustoffindustrie geschaffen werden. Durch diesen Anlagenverbund kann Biogas als erneuerbare Energiequelle in direkter Umgebung zur Grundstoffindustrie produziert und als Brennstoff thermisch verwertet werden, wodurch die Biogaserzeugung von einer rein agrarischen Betrachtungsweise weg in ein industrielles Umfeld geführt und dort integrativ eingebunden wird. Dazu soll neben der Klärung der technischen Rahmenbedingungen ein abhängig vom Standort individuell anpassbares Modell zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit und der Stoff- und Energieflüsse im Anlagenverbund entwickelt werden, welches eine rasche Beurteilung potentieller Standorte hinsichtlich der lokalen Umsetzbarkeit ermöglicht.

Die Kombination von Biogasanlagen mit konventionellen industriellen Anlagen z.B. der Baustoffindustrie kann zu einer Entschärfung der oben angeführten Probleme im Bereich Biogasproduktion durch Schaffung eines integrativen Anlagenverbunds beitragen. Mittels einer direkten Nutzung von unaufbereitetem Rohbiogas als Brennstoff und der Schließung von Stoff- und Energiekreisläufen durch auftretende Synergieeffekte in einem Anlagenverbund können ökonomische und ökologische Vorteile im Vergleich zu konventionellen, autonom betriebenen Biogasanlagen erzielt werden. Die Kombination von Biogasanlagen mit energieintensiven, konventionellen Industrieprozessen der Baustoffherstellung wie Zement- und Kalkwerken kann vorwiegend als Konzept für Biogasanlagen über 1 MW<sub>e</sub>-Leistung durch einen geringeren Investitionsbedarf bei der Gasverwertung den Kostendruck deutlich senken. Zusätzlich wird der mögliche Transportradius für Substrate erhöht, wodurch das vorhandene Biomassepotential besser genutzt werden kann.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken, um von einem Grundkonzept ausgehend eine spätere Ausweitung auf Anlagen der Baustoffindustrie im Allgemeinen zu schaffen. Dazu wird eine umfassende, ingenieurwissenschaftliche Betrachtung des beschriebenen Ansatzes durch theoretische Berechnungen sowie experimentelle und wirtschaftliche Untersuchungen angestellt und mit anlagentechnischen Konzepten vereint, um alle wesentlichen verfahrenstechnischen Gesichtspunkte für die Umsetzung dieses neuartigen Anlagenverbunds zu beleuchten.

In diesem Sinne erfolgt im ersten Teil der Arbeit eine eingehende Darstellung der Biogaserzeugung sowie der Technologie und des Rohstoffeinsatzes einer Biogasanlage mit Schwerpunkt auf Österreich und Europa. Dabei wird auf die dem Stand der Technik entsprechenden, anlagentechnischen Gestaltungsmöglichkeiten und die aktuell vorherrschenden Gasverwertungspfade eingegangen, um im Vergleich dazu die Vorteile eines Verbundsystems aufzeigen zu können. Nach einer Darstellung des Zementprozesses folgen im zweiten Teil zunächst eine Beschreibung des Verfahrenskonzeptes von kombinierten Anlagen sowie theoretische und experimentelle Analysen zu den folgenden Schwerpunkten, welche die wesentlichen Vorteile einer Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken darstellen:

- Theoretische Berechnungen zum Einsatz von Rohbiogas im Zementprozess, Verbleib von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  und Siloxanen sowie resultierende  $\text{CO}_2$ -Einsparungen
- Erhebung und energetische Bilanzierung eines Anlagenverbunds Biogasanlage/Zementwerk im Vergleich zu konventionellen Biogasanlagen; Quantifizierung und Nutzung von (Niedertemperatur-)Abwärmequellen eines Zementwerks
- Experimentelle und technologische Entwicklung eines Aufbereitungsverfahrens für Gärreste zur Gewinnung eines konzentrierten, ammoniumhaltigen Flüssigprodukts für Entstickungszwecke

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird ein individuell anpassbares Prozessmodell zur ökonomischen und ökologischen Beurteilung des Verbundsystems Biogasanlage/Zementwerk entwickelt (BioZem-Modell), welches einen Vergleich von konventionellen Biogasanlagen mit gekoppelten Anlagen ermöglicht. Mit diesem Tool und den Erhebungen bezüglich Biogas- und Abwärmenutzung bzw. Gärrestverwertung werden die Grundlagen für eine standortspezifische Beurteilung der Wirtschaftlichkeit und technischen Umsetzbarkeit eines Verbundsystems aus Biogasanlagen und Zementwerken geschaffen.

## 2. Einleitung

In den folgenden Kapiteln wird ein Abriss über die Grundlagen und die Entwicklung der Biogasbranche im Allgemeinen gegeben, bevor anhand aktueller Zahlen und Umfragen der Biogassektor in der Steiermark, Österreich und Europa dargestellt und analysiert wird.

### 2.1. *Entwicklung der Biogasbranche*

Die Bildung von Methan ist ein natürlicher Prozess, welcher abläuft, wenn organisches Material („Biomasse“) in feuchter Umgebung unter Luftabschluss bzw. Abwesenheit von Sauerstoff („anaerob“) zersetzt wird. Der schrittweise Abbau erfolgt durch Gruppen von vergesellschafteten Mikroorganismen, welche dadurch Energie zur Aufrechterhaltung ihres Metabolismus gewinnen. In der Natur findet sich Methan unter anderem als Sumpf- und Grubengas und wird z.B. im Verdauungstrakt von Wiederkäuern oder auch in gefluteten Feldern für den Reisanbau gebildet [5]. Erdgeschichtlich gehören Methanbakterien zu den ältesten Lebewesen, die bereits existierten, als die Erde noch nicht die heutige sauerstoffhaltige Atmosphäre aufwies [6].

Bei der Umsetzung von organischem Material bildet sich ein Gasgemisch, welches aus Methan, Kohlendioxid und Spurengasen besteht und als „Biogas“ bezeichnet wird. Die für die Erzeugung von Biogas in technischen Anlagen eingesetzte Biomasse wird „Substrat“ genannt. Unter die Bezeichnung „Biogas“ fallen heute landwirtschaftlich und gewerblich erzeugtes Biogas sowie Klär- und Deponiegas. Holzgas wird zumeist nicht als Biogas bezeichnet, ist aber auch biogenen Ursprungs. [7]

Der Prozess der Bildung von Biogas wird als „Biomethanisierung“ oder „Gärung“ bezeichnet. Unter dem oft in diesem Zusammenhang als Synonym für Gärung verwendeten Begriff der „Fermentation“ wird heutzutage abweichend von der ursprünglichen Definition nach PASTEUR („Fermentation, c'est la vie sans l'air“) die Gesamtheit aller aeroben und anaeroben, technischen Bioreaktionen verstanden. Die Gärung ist streng genommen ein Teilbereich der Fermentation und läuft ausschließlich anaerob ab. Reaktoren, in denen solche biotechnologischen Prozesse ablaufen, werden als „Fermenter“ bezeichnet.

Die „anaerobe Zersetzung“ als natürlicher Vorgang wird im Gegensatz zu Fermentationsprozessen wie der alkoholischen Gärung von der Menschheit erst in neuerer Zeit gezielt zur Produktion eines Energieträgers bzw. zur Abwasserreinigung eingesetzt. Wissenschaftler wie Alessandro Volta beschäftigten sich zwar schon im späten 18. Jahrhundert mit Sumpfgas, erst im Jahr 1800 aber wurde die chemische Struktur von Methan erstmals von Dalton, Henry and Davy beschrieben und im Jahr 1821 von Avogadro endgültig als  $\text{CH}_4$  festgelegt. 1884 versuchte Louis Pasteur erfolgreich aus Pferdedung Biogas herzustellen, wobei es ihm gelang, aus einem Kubikmeter Dung bei  $35^\circ\text{C}$  100 l Methan zu erzeugen. Seinen Berechnungen nach hätte bei dieser Produktionsrate die Straßenbeleuchtung der Stadt Paris vollständig mit Biogas aus Pferdedung betrieben werden können – der erste Schritt zur Nutzung erneuerbarer Energieträger war getan. [5]

In den folgenden Jahrzehnten lagen die Anwendungsbereiche der Vergärung organischer Substanz vor allem im Bereich der Abwasserreinigung. In Deutschland galt Karl Imhoff als Pionier der Abwassertechnik, der mit seinen Entwicklungen (Imhoff-Tank) den Grundstein für die moderne Abwasserbehandlung legte. Er war es auch, der in den 1940er-Jahren die Nutzung von landwirtschaftlichen Abfällen und Gülle zur Biogasproduktion propagierte. Ab ca. 1950 wurden in Deutschland rund 50 Biogasanlagen gebaut. Gleichzeitig wurden auch weltweit Anstrengungen unternommen, die biologischen und chemischen Vorgänge während der Vergärung besser zu verstehen. Obwohl 1955 aufgrund des niedrigen Ölpreises nahezu alle Biogasanlagen in Deutschland geschlossen wurden, kam es in den 60er-Jahren zu Durchbrüchen im Bereich der Identifikation von Methanbakterien und deren optimalen Lebensbedingungen. Erst mit der Ölkrise stieg der Bedarf an alternativen Energiequellen wieder und Biogas bekam vor allem im landwirtschaftlichen Bereich eine neue Chance. Die geänderte Energiegesetzgebung der EU zusammen mit nationalen Förderprogrammen für Strom aus Biogas sorgte für einen regelrechten Boom der Branche in den Jahren nach 2000. Gleichzeitig wurden die Anlagen immer größer und stießen in den MW-Bereich (installierte elektrische Leistung) vor. [5]

Generell wird der Landwirtschaft neben der kommunalen Erzeugung von Biogas bei der Abwasserreinigung in Kläranlagen (Faultürme) das größte Potential zur Biogasbereitstellung zugesprochen. Der Trend geht dahin, die Landwirte unabhängiger von Lebensmittelpreisen zu machen und ihnen die Möglichkeit einer zusätzlichen Einnahmequelle als Wärme- und Stromlieferanten in einem nationalen Energieverbundsystem zu geben. Diese Entwicklungen zeigen sich in nahezu allen europäischen Staaten, wobei neuerdings tendenziell die Einspeisung von Biogas in bestehende Erdgasnetze anstelle einer Verstromung in den Vordergrund tritt. [5]

## **2.2. Biogasproduktion in Europa, Deutschland, Österreich und der Steiermark**

2006 wurden in den 27 Mitgliedsstaaten der **Europäischen Union** laut AEBIOM rund 250 PJ Energie in Form von Biogas produziert [3]. Dieser Wert wurde bis zum Jahr 2009 auf rund 348,5 PJ gesteigert. Mit diesem Biogasoutput wurden insgesamt 25.170 GWh Strom erzeugt (~90 PJ/a) und ins Netz eingespeist. Außerdem wurden 7,26 PJ als Abwärme an Fernwärmenetze und externe Verbraucher abgegeben. [8]

Besonders in **Deutschland** wird der Anbau von Energiepflanzen stark gefördert, weshalb Deutschland auch die führende Biogasnation in Europa ist und für praktisch die Hälfte des europäischen Energie- und Stromoutputs aus Biogas im Jahr 2009 verantwortlich zeichnet (1893 MW installierte Leistung, 175,4 PJ Energie in Form von Biogas produziert). [8]

In Abbildung 1 wird die Entwicklung der Leistung von als Ökostromanlagen anerkannten Biogasanlagen in **Österreich** vom Jahr 2001 an dargestellt. Es zeigt sich der durch die EU-Gesetzgebung bereits erwähnte Boom der Branche in den Jahren nach 2000, wobei die Mehrzahl der Anlagen in den Jahren 2004/2005 in Österreich in Betrieb gingen und die installierte Leistung von unter 10 MW auf rund 80 MW rasant zunahm. In den Jahren nach 2005 ist nur noch ein leichter Anstieg in der Anzahl und installierten Leistung der Anlagen zu beobachten.

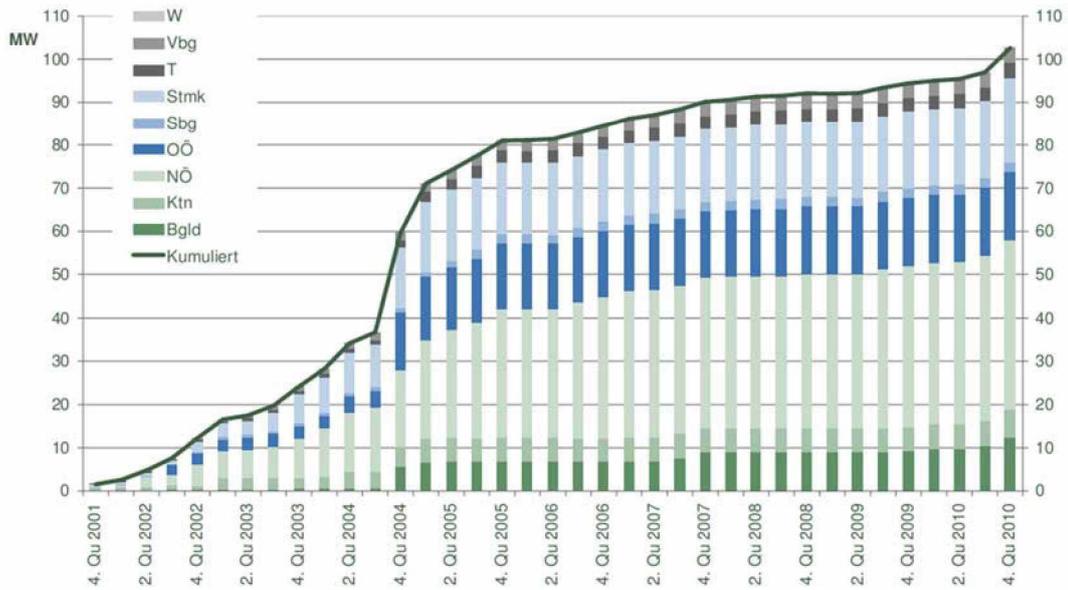


Abbildung 1 – Entwicklung der Leistung anerkannter Biogasanlagen in Österreich (2001 bis 2010) [1]

Im ersten Quartal des Jahres 2005 waren laut Ökostrombericht 298 Anlagen mit einer installierten Leistung von 71,31 MW als Ökostromanlagen anerkannt. Legt man für 2005 mittlere Volllaststunden der Anlagen von 7200 h zugrunde und berücksichtigt einen Wirkungsgrad von 30 % für die Verstromung, so ergibt sich rechnerisch eine produzierte Energiemenge von 5,6 PJ und eine eingespeiste Strommenge von 540 GWh in Österreich Anfang 2005 (vgl. Tabelle 2) [9].

Laut einer Studie der European Biomass Association (AEBIOM) wurden österreichweit im Jahr 2009 6,7 PJ Energie in Form von Biogas produziert (ohne Deponiegas), woraus rund 638 GWh an Strom erzeugt und ins Netz eingespeist wurden. [8]

Ende 2010 waren laut aktuellem Ökostrombericht 360 Biogasanlagen mit einer gesamten Leistung von 102,59 MW in Österreich anerkannt (Tabelle 1). Unter denselben Randbedingungen wie in der obigen Rechnung für 2005 ergeben sich für 2010 ein zur Biogasproduktion genutztes Potential von rund 8 PJ/a und eine eingespeiste Strommenge von rund 740 GWh/a.

Die durchschnittliche Größe einer Biogasanlage betrug 2010 286 kW. Die Mehrheit (90 %) der Anlagen hatte eine Leistung bis 500 kW. Diese stellen mit insgesamt 71 MW auch gleichzeitig 69 % der Leistung bereit, nur 3 Anlagen sind größer als 1 MW. [1]

Tabelle 1 - Leistung und Anzahl anerkannter Biogasanlagen in Österreich (Stand: 31.12.2010) [1]

Bundesland	Leistung [MW]	Anzahl
Niederösterreich	38,95	102
Steiermark	19,54	53
Oberösterreich	15,95	79
Burgenland	12,33	28
Kärnten	6,55	35
Vorarlberg	3,56	33
Tirol	3,43	18
Salzburg	2,29	12
Wien	-	-
<b>Kumuliert</b>	<b>102,59</b>	<b>360</b>

Es ist deutlich zu erkennen, dass vor allem aufgrund der agrarischen Strukturen Niederösterreich hinsichtlich Zahl und Leistung der Biogasanlagen führend ist. Steiermark und Oberösterreich folgen auf den Plätzen zwei und drei, wobei sich eine ähnlich große installierte Leistung in der Steiermark auf eine geringere Anzahl Anlagen verteilt, d.h. dass diese im Schnitt deutlich größer dimensioniert sind als Biogasanlagen in Oberösterreich.

Für die **Steiermark** ergibt sich auf Basis einer installierten Leistung von 19,54 MW eine aus Biogas produzierte Energiemenge von insgesamt 1,4 PJ und eine eingespeiste Strommenge von 135 GWh für das Jahr 2010.

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich der erwähnten Studien auf regionaler, länder- und europaweiter Ebene und gibt einen Überblick über aktuelle und vergangene Daten zur Energiebereitstellung aus Biogas.

Tabelle 2 - Vergleich der bei der Biogasproduktion entstehenden Energiemengen

	<b>Stmk. 2010</b>	<b>Österreich 2005</b>	<b>Österreich 2009</b>	<b>Österreich 2010</b>	<b>Dtld. 2009</b>	<b>EU-27 2009</b>
Quelle	E-Control; [1]	E-Control; [1]	AEBIOM; [8]	E-Control; [1]	AEBIOM; [8]	AEBIOM; [8]
Zahl d. Anlagen [-]	53	298	-	360	4 984	-
installierte Leistung [MW]	19,54	71,31	-	102,59	1 893	-
produzierte Strommenge [GWh]	135*	540*	638	740*	12 562	25 170
produzierte Energiemenge in Form von Biogas [PJ]	1,4*	5,6*	6,7	8*	175,4	348,5
davon Abwärmemenge [PJ]	-	-	0,44	-	1,28	7,26

\* Berechnung anhand installierter Leistung, Basis 7200 Volllaststunden und 33 % Wirkungsgrad der Verstromung

### **2.3. Biogaspotential in Europa, Österreich und der Steiermark**

Eine genaue Abschätzung der vorhandenen Biogaspotentiale wird durch die unterschiedlichen Annahmen der jeweiligen Modelle, mit denen diese Abschätzungen durchgeführt werden, erschwert.

Für die **EU-27** wird für das Jahr 2020 ein Biogaspotential von 1040 PJ/a aus Reststoffen (ohne gemischte Siedlungsabfälle) und ca. 950 PJ/a aus Energiepflanzen veranschlagt (Gesamt: 1990 PJ/a). Dabei ist ein Anbau auf 10 Millionen Hektar von Energiepflanzen mit einem Ertrag an Frischmasse von 40 t/ha\*a unterstellt [10]. Eine Studie der European Biomass Association (AEBIOM) geht davon aus, dass in Europa 2020 ein Potential von 980 PJ aus Energiepflanzen

und etwa 260 PJ aus Gülle (bei 35 % Nutzungsanteil), gesamt also 1230 PJ nutzbares Biomassepotential im Jahr 2020 zur Verfügung stehen werden. Zählt man sonstige landwirtschaftliche Reststoffe, Bioabfall und Klärschlamm dazu, so wird von einem Potential von 1620 PJ/a ausgegangen [3]. Das tatsächlich nutzbare Potential für 2020 bewegt sich europaweit also im Bereich zwischen 1500 und 2000 PJ/a.

Für **Österreich** unterscheiden z.B. HOFMANN et al. (2005) auf Basis einer Nutzbarkeitsschätzung zwischen technischem (theoretischem) bzw. erschließbarem technischem Potential, welches grundsätzlich geringer als das technische ist, da auch Nutzungskonkurrenzen berücksichtigt werden. Dieses mittlere erschließbare technische Potential der Biogaserzeugung aus organischen Reststoffen wird österreichweit auf 11,5 PJ/a, das Potential der Produktion von Biogas aus Energiepflanzen auf 10,8 PJ/a geschätzt. Gesamt ergibt sich daraus ein erschließbares Biomassepotential zur Biogaserzeugung von 22,3 PJ/a bzw. 6194 GWh/a (vgl. Abbildung 2). [9]

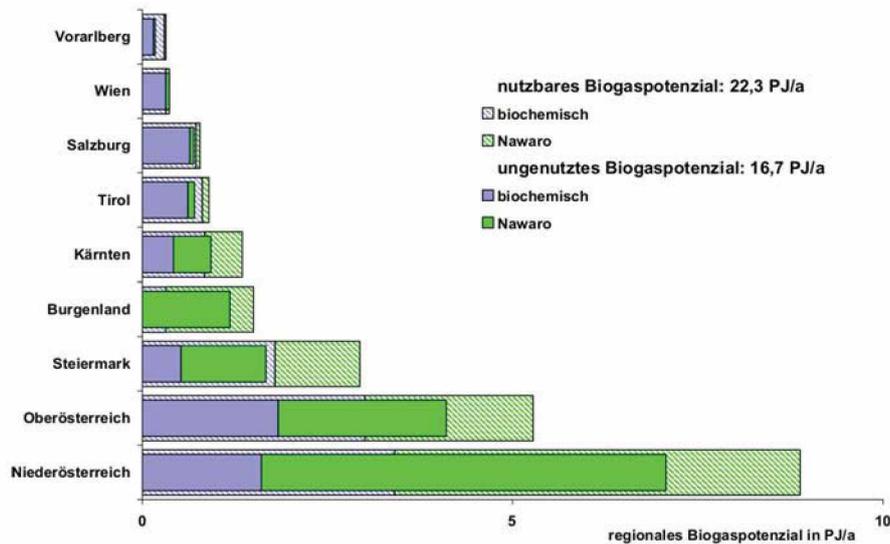


Abbildung 2 – Erschließbares Biogaspotential in Österreich nach Bundesländern [9, 11]

Nach einer Berechnung von AMON (1998) beläuft sich das in Österreich kurzfristig technisch nutzbare Rohstoffpotential zur Biogaserzeugung auf 5665 GWh/a bzw. 20,4 PJ, ein Wert, der in etwa dem von HOFMANN et al. geschätzten Potential entspricht. [12]

Für die **Steiermark** gehen HOFMANN et al. von einem Potential von rund 2,9 PJ/a (~ 800 GWh/a) aus (vgl. Abbildung 2). In der Biogaspotentialstudie für das Land Steiermark herausgegeben vom LandesEnergieVerein Steiermark (LEV; [13]) wird ein kurzfristig verfügbares Energiepotential für Biomasse zur Biogasproduktion von 3025 GWh/a angeführt, ein Wert, der das von HOFMANN et al. für die Steiermark geschätzte Potential bei weitem übersteigt. Allerdings wird in der LEV-Studie sämtliches Grünland, welches nicht zur Produktion von Futter für die Tierhaltung benötigt wird, als Biomassequelle herangezogen, ohne Nutzungskonkurrenzen zu berücksichtigen. Abzüglich dieser Quelle (1271 GWh; [13]) ergibt sich für die Steiermark ein geschätztes Energiepotential von 1753 GWh/a, welches aber immer noch deutlich über den von HOFMANN et al. angegebenen Werten liegt und in keinem sinnvollen Verhältnis zum österreichweit geschätzten Potential steht.

In Tabelle 3 werden die geschätzten, technisch nutzbaren Potentiale an Rohstoffen für die Biogasproduktion gegenübergestellt.

Tabelle 3 - Geschätzte, technisch nutzbare Biogaspotentiale für Steiermark, Österreich und Europa

	<b>Stmk. 2005</b>	<b>Stmk. 2005</b>	<b>Österreich 1998</b>	<b>Österreich 2005</b>	<b>EU27 2020</b>	<b>EU27 2020</b>
	HOFMANN et al.; [9]	LEV; [13]	AMON; [12]	HOFMANN et al.; [9]	TRÄHN et al.; [10]	AEBIOM; [3]
Biogaspotential aus Energiepflanzen [PJ]	-	4,6	-	10,8	950	980
Biogaspotential aus Gülle [PJ]	-	-	-	-	-	260
Biogaspotential aus Reststoffen [PJ]	-	6,3	-	11,5	1040*	380
gesamtes Biogaspotential [PJ]	2,9	10,9	20,4	22,3	1990	1620
gesamtes Biogaspotential [GWh]	800	3025	5665	6200	~ 553.000	~ 450.000

\* Gülle in Reststoffen eingerechnet

#### **2.4. Vergleich der Produktionsdaten mit dem Biogaspotential**

In Europa beträgt der Nutzungsgrad 2009 in etwa 21,5 % des für das Jahr 2020 prognostizierten Biomassepotentials, wobei Deutschland den Hauptteil daran trägt und vor allem in den osteuropäischen Ländern starke Wachstumsraten des Biogasmarktes in den nächsten Jahren zu erwarten sind.

Das genutzte Biogaspotential in Österreich wurde auf Grundlage eines Potentials von 21,35 PJ (Mittelwert aus AMON und HOFMANN et al.) demnach von rund 26 % im Jahr 2005 auf etwa 37 % im Jahr 2010 ausgebaut. Dieser Ausbau wirkt sich aufgrund von Nutzungskonkurrenzen stark auf die in den letzten Jahren zu beobachtende, steigende Preisentwicklung von Substraten aus. Dennoch bleiben auch im Jahr 2010 knapp 2/3 des technisch für die Biogaserzeugung einsetzbaren Potentials ungenutzt.

Für die Steiermark würde sich für das Jahr 2010 ergeben, dass je nach zugrunde gelegter Potentialschätzung entweder ca. 48 % (nach HOFMANN et al.) oder lediglich 13 % (nach LEV) des zur Verfügung stehenden Biomassepotentials für die Biogaserzeugung ausgeschöpft wurden. Vermutlich wird der tatsächlich erzielte Nutzungsgrad zwischen diesen beiden angesiedelt sein.

## **2.5. Nutzungskonkurrenzen**

Der Anteil von Biogas an der Energieerzeugung wird im Vergleich zu fossilen Energieträgern aufgrund des prognostizierten Substitutionspotentials in den nächsten Jahren weiter zunehmen, wobei beim Ausbau der Biogasproduktion vor allem hinsichtlich der Substratbereitstellung Nutzungs- bzw. Flächenkonkurrenzen zu erwarten sind.

Die verstärkte Verwendung von Biomasse für die energetische Nutzung ruft die Nachfrage nach land- und forstwirtschaftlichen Rohstoffen sowie Nebenprodukten, Reststoffen und Rückständen hervor. Für die Biogasproduktion werden vorwiegend feuchte Biomassen nachgefragt. Während für eine dezentrale Produktion von Biogas vor allem tierische Exkrememente und Reststoffe unter derzeitigen Rahmenbedingungen günstig erscheinen, ist die großtechnische, zentrale Produktion von Biomethan unter Verwendung von Energiepflanzen als effektiver einzuschätzen. Gründe dafür sind in der komprimierten Quellstruktur der Biomasse, der höheren Energiedichte von Energiepflanzen und in logistischen Aspekten zu suchen. [10]

Die Ausweitung des Energiepflanzenanbaus wiederum kann regional Konkurrenzen in Bezug auf die verfügbare landwirtschaftliche Anbaufläche hervorrufen. Besonders viehstarke Regionen sind gekennzeichnet durch eine höhere Biogasanlagendichte und somit durch einen höheren Substratbedarf. Vor dem Hintergrund des angesprochenen verstärkten Einsatzes von Energiepflanzen ist in solchen Regionen auch mit einer höheren Konkurrenz zwischen dem Energiepflanzen- und dem Nahrungs- bzw. Futtermittelanbau zu rechnen. [10]

Der Wahl des Standortes einer neuen Biogasanlage kommt deshalb herausragende Bedeutung zu, wobei diese derzeit vorwiegend aufgrund logistischer Aspekte (Transportkosten) und im Hinblick auf die Substratverfügbarkeit getroffen wird.

### 3. Die Biogasbranche in Österreich

Auf den folgenden Seiten soll der aktuelle Stand der Biogasbranche in Österreich dargestellt und relevante Informationen zu Verfahrensparametern, Substrateinsatz und Nutzungspfaden angeführt werden, um die im Kapitel 5 „Stand der Technik im Bereich Biogas“ beschriebenen Gestaltungsmöglichkeiten für Biogasanlagen und die verschiedenen Nutzungspfade in einen nationalen Kontext zu setzen.

#### 3.1. Verfahrensparameter österreichischer Biogasanlagen

Im Jahr 2008 wurden in einer branchenweiten Umfrage die wichtigsten Verfahrensparameter österreichischer Biogasanlagen erhoben (Tabelle 4). [4]

Tabelle 4 - Verfahrensparameter österreichischen Biogasanlagen 2008; nach Tragner et al. [4]

Verfahrensparameter	Auswahl	Prozent
Vergärungsverfahren	Nassvergärung	97 %
Fermenteranzahl / -art	1 Hauptfermenter, 1 Nachfermenter	66 %
	nur 1 Hauptfermenter	25 %
Ausführung Hauptfermenter	Beton	80 %
	Stahl	15 %
Ausführung Nachfermenter	Beton	97 %
	Stahl	4 %
Hauptfermentertyp	stehend	81 %
	liegend	17 %
Nachfermentertyp	stehend	90 %
	liegend	9 %
Beschickung Hauptfermenter	kontinuierlich (öfter als alle 4 h)	67 %
	diskontinuierlich (weniger als einmal alle 4 h)	33 %
Rührwerk	Paddel- oder Haspelrührwerk	48 %
	Tauchmotor-Propellerrührwerk	45 %
Beheizung Hauptfermenter	Wandheizung	72 %
	Externer Wärmetauscher	13 %
Prozesstemperatur	mesophil	62 %
	thermophil	33 %
Gärrestlager	offen	40 %
	geschlossene Bauweise	36 %
	gasdichte Membranabdeckung	15 %
Gasspeicher	Niederdruckspeicher	51 %
	Gasdom	27 %
	Folienspeicher	11 %
BHKW-Typen	Gasaggregat	81 %
	Zündstrahlaggregat	13 %
Biogasnutzung	Verstromung und Wärmeproduktion	79 %
	nur Stromproduktion	14 %
	nur Wärmeproduktion	4 %

### 3.2. Substrateinsatz

Die Auswertung der Rohstoffbilanzen von 200 der 341 Biogasanlagen, die 2009 in Österreich als Ökostromanlagen anerkannt waren, wurde von der E-Control im Ökostrombericht 2010 veröffentlicht und ergab, dass in Summe an diesen Anlagen 287.753 Tonnen Gülle und Mist, 885.228 Tonnen weitere landwirtschaftliche Produkte und 362.135 Tonnen andere Stoffe, wie Speisereste, Bioabfall usw. eingesetzt wurden. [14]

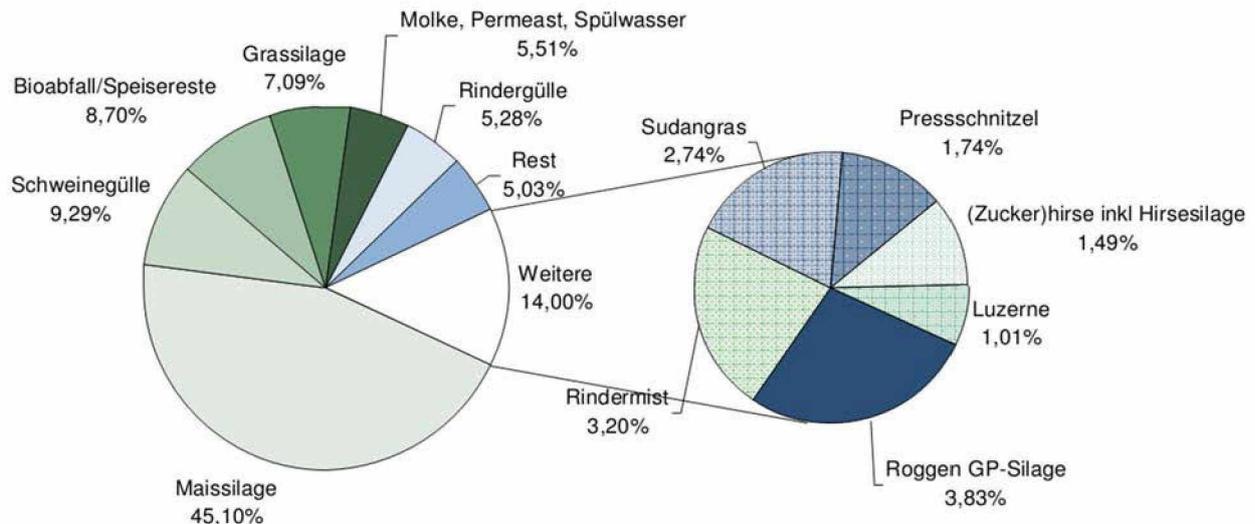


Abbildung 3 - Mengenverteilung der Substrate von österreichischen Biogasanlagen (2009); [14]

Bei den landwirtschaftlichen Reststoffen macht Maissilage mit 45 % den größten Teil am Rohstoffeinsatz aus, gefolgt von Grassilage mit 7 % und Roggen-Ganzpflanzen - Silage mit 4 %. Bei Gülle und Mist hat Schweinegülle mit 9 % den größten Anteil am Rohstoffeinsatz, gefolgt von Rindergülle mit 5 % und Rindermist mit 3 %. Bei den anderen Stoffen machen Bioabfälle und Speisereste mit 8 % den größten Teil aus. Gülle und Mist haben auf Grund ihres geringen spezifischen Energiegehaltes mit rund 4 % allerdings einen wesentlich geringeren Anteil an der Energieerzeugung als ihr Massenanteil darstellt. Aus den 45 Masseprozent Mais wird immerhin ein Anteil von 60 % der gesamten, in Form von Biogas bereitgestellten, Energie gewonnen. [14]

In der betrieblichen Praxis arbeiten die meisten Biogasanlagen mit Substratmischungen mehrerer Stoffgruppen, wobei vorwiegend Gülle als Grundsubstrat eingesetzt wird. In ihrer Erhebung aus dem Jahr 2008 kommen TRAGNER et al. zu folgenden Schlüssen [4]:

Lediglich 15 % aller Biogasanlagen werden ausschließlich mit Energiepflanzen wie Maissilage, Grassilage oder Grünschnitt versorgt. Etwa gleich häufig (14 %) wird auf eine reine Versorgung mit Lebensmittelrückständen oder tierischen Exkrementen zurückgegriffen. In Summe setzen

- 77 % der Befragten Energiepflanzen als Substrate ein (62 % Silomais, 41 % Grassilage, 22 % Grünschnitt)
- 73 % auch tierische Exkreme (48 % Rindergülle, 29 % Schweinegülle, 15 % Hühnermist) und
- 40 % außerdem biogene Rückstände aus der Lebensmittelindustrie.

Abbildung 4 zeigt die 2008 in österreichischen Biogasanlagen eingesetzten Substratmischungen im Detail.

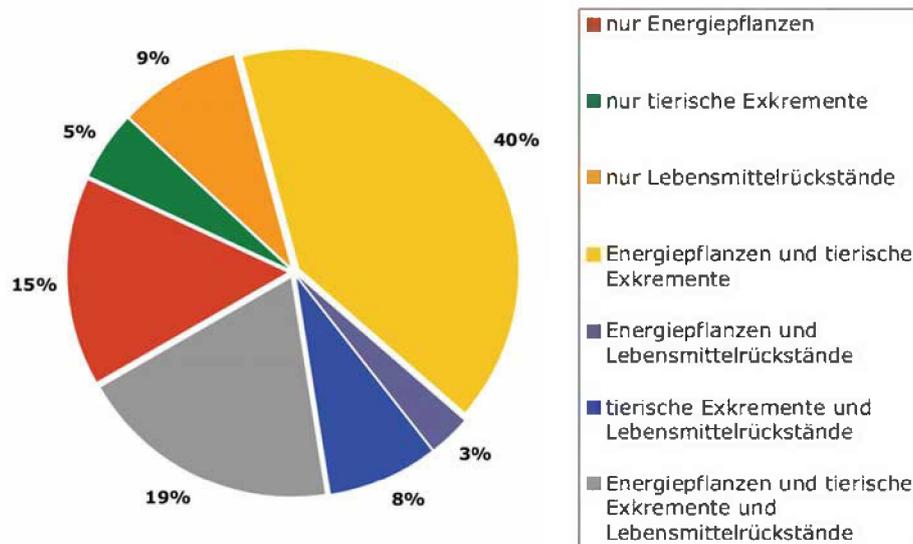


Abbildung 4 – Verwendete Substratarten in österreichischen Biogasanlagen 2008 [4]

### 3.3. Biogasnutzungspfade

In der Betreiberbefragung von TRAGNER et al. wurden auch die Pfade der Biogasnutzung erhoben, welche sich wie folgt darstellen (Abbildung 5): [4]

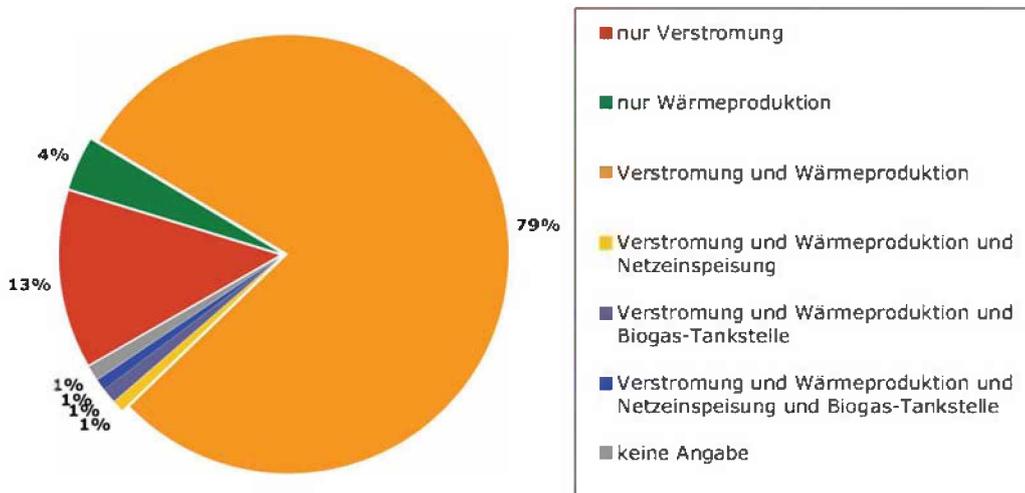


Abbildung 5 - Nutzungspfade von Biogas in Österreich [4]

Das gewonnene Biogas wird in fast allen Fällen (79 %) zur Verstromung und zur gleichzeitigen Wärmeproduktion genutzt. In der Studie befinden sich bereits zwei Biogastankstellen und drei Anlagen mit Einspeisung von Biogas in an das öffentliche Netz. Derzeit bedient sich 1 % der Betreiber sogar der Möglichkeit, das erzeugte Gas (nach der Aufbereitung auf Erdgasqualität) in das öffentliche Gasnetz einzuspeisen und zusätzlich eine Biogastankstelle zu betreiben. Eine ausschließliche Verwendung zur Verstromung (14 %) oder Wärmeproduktion (4 %) findet nur vereinzelt statt. Die drei an das öffentliche Gasnetz angeschlossenen Biogasanlagen führen

jeweils unterschiedlich große Anteile (20, 50 und 100 %) ihrer Biogasgesamtproduktion dem Gasnetz zu. Da sich auch die Gesamterträge verschieden gestalten, werden je nach Anlage ca. 6 m<sup>3</sup>, 15 m<sup>3</sup> bzw. 100 m<sup>3</sup> Biogas pro Stunde in das Erdgasnetz eingespeist. Jährlich ergibt dies eine Menge von etwa 919.000 m<sup>3</sup> aufbereitetem Biomethan, die von diesen drei Anlagen eingespeist wird. Von den zwei in Österreich vorhandenen Biogastankstellen ist eine derzeit noch nicht in Betrieb. Die andere hat eine Leistung von 25 kg Biomethan pro Stunde oder 200.000 kg CH<sub>4</sub> pro Jahr. Die Auslastung liegt derzeit, aufgrund der geringen Anzahl von Gasfahrzeugen, nur bei ca. 20 %. [4]

### **3.4. Aktuelle Situation am Biogassektor in Österreich**

Im folgenden Kapitel soll die aktuelle Situation bzw. die Probleme am Biogassektor in Österreich aufgezeigt werden, wobei zunächst auf die Hauptproblematiken eingegangen wird, um anschließend eine zusammenfassende Beurteilung der aktuellen Situation abgeben zu können.

#### Gasverwertung mittels Kraft-Wärme-Kopplung

Die frühen landwirtschaftlichen Biogasanlagen wurden primär zur Geruchsverminderung von Gülle, Vermeidung von Emissionen (NH<sub>3</sub>) bzw. Düngerwertverbesserung errichtet. Ökonomisch gesehen waren diese Anlagen auch unter Berücksichtigung des anfallenden Biogases meistens unwirtschaftlich und von hohen Förderungen abhängig. Die Mitverwertung von Co-Substraten verbessert zwar die Wirtschaftlichkeit landwirtschaftlicher Biogasanlagen aufgrund der zusätzlich erlösten Abfall-Behandlungsbeiträge, führt aber rasch zu unerwünschten landwirtschaftlichen „Abfallentsorgungsanlagen“. In diesem Spannungsfeld konnten erst durch die garantierten Strom-Einspeisetarife sowie Förderungen für die Biogasnutzung in Kraft-Wärme-Kopplungssystemen Verbesserungen bei den ökonomischen Randbedingungen erzielt werden. [15]

Der aus der Energieumwandlung gewonnene Strom (30 – 38 % der im Gas gebundenen chemischen Energie) wird je nach Anlagengröße und Netzanbindungsmöglichkeit entweder direkt oder über einen Trafo in das öffentliche Stromnetz eingespeist. Ein geringer Teil der BHKW-Abwärme dient der Beheizung der Fermenter. Da die elektrischen Wirkungsgrade bei größerer BHKW-Leistung besser sind, führt diese Entwicklung zu einer effizienteren Verstromung. Im Sinne der bestmöglichen Ausnutzung der eingesetzten Ressourcen ist es aber sinnvoll, auch die bei der Verstromung anfallende Wärme zu nutzen. Nicht zuletzt wegen ihrer dezentralen Lagen stellt die wirtschaftliche Nutzung der Abwärme aber mangels Absatzmöglichkeiten für Biogasanlagen oft ein kaum zu bewältigendes Problem dar. [16]

In Österreich wurde im Jahr 2008 laut einer Befragung von TRAGNER et al. die Abwärme vor allem zur Eigenversorgung von Haus und Hof (72 % der Betreiber) verwendet. Gut die Hälfte nutzt die abfallende Wärme darüber hinaus als Prozesswärme für die Industrie (55 %), wohingegen nur 35 % sie als Fernwärme verwerten. Nur 1 % erklärte, die Abwärme gar keiner Verwertung zuzuführen. Die produzierte Wärmemenge ist zumeist um ein vielfaches höher als der Bedarf bei ausschließlicher Eigenverwertung und als Prozesswärme für die Biogasanlage erforderlich ist. [4]

Um die tatsächlich einer Nutzung zugeführte Abwärmemenge auf Biogasanlagen beurteilen zu können, erhoben STENULL et al. [17] im Jahr 2009 aus einer Betreiberumfrage die folgenden Anteile der inner- und außerbetrieblichen Wärmenutzung (Abbildung 6).

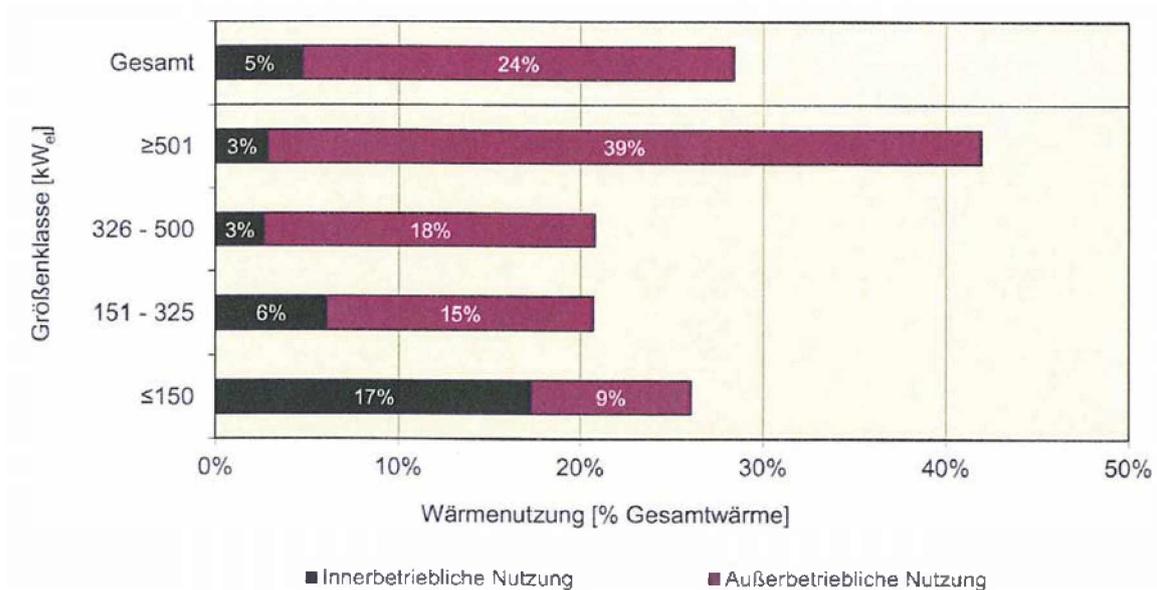


Abbildung 6 - Anteile der inner- und außerbetrieblichen Wärmenutzung an der erzeugten Gesamtwärmemenge (Fermenterheizung nicht berücksichtigt) (STENULL et al. 2009; [17])

Es zeigte sich, dass in den untersuchten Anlagen durchschnittlich nur knapp 30 % der erzeugten Gesamtwärme genutzt wurden, wobei bei größeren Anlagen tendenziell eine außerbetriebliche Wärmenutzung im Vordergrund stand und diese im Schnitt deutlich mehr Abwärme einer Nutzung zuführten. Innerbetrieblich wurde die Wärme bei kleinen Anlagen vor allem in den eigenen Wohnhäusern und Aufenthaltsräumen genutzt, danach folgten die Beheizung der Betriebsräume sowie des Stalls und die Substrattrocknung. Außerbetrieblich dominierte ebenfalls die Wärmeversorgung von Wohnhäusern mittels Wärmenetzen, bei steigender Anlagengröße nahmen generell die Abgabe der Wärme an öffentliche Versorger, die Holz Trocknung sowie der Verkauf an unterschiedliche Industrie- und Gewerbebetriebe zu. Im Schnitt konnten die Anlagenbetreiber 2009 für ihre verkaufte Wärme 3 ct/kW<sub>th</sub> Erlösen. [17]

TRAGNER et al. kommen in ihrer Umfrage zu dem Schluss, dass das Potential der (kommerziellen) Abwärmennutzung auf Biogasanlagen bislang nicht ausreichend genutzt wird, eine Aussage, die bei Betrachtung der Daten von Stenull et al. nur bestätigt werden kann. [4, 17]

Die Versorgung von nahe gelegenen Industrieanlagen oder die Nutzung als Fernwärme stellen daher wertvolle Maßnahmen zur effizienten Wärmenutzung dar. In Deutschland werden beispielsweise immer häufiger Biogasanlagen in dicht besiedelten Gebieten gebaut, um die Abwärme möglichst zentral vor Ort nutzen zu können. Eine Alternative dazu ist die Aufstellung von zentralen (Groß-)BHKWs fern von der Biogasanlage möglichst nahe zum Wärmeabnehmer. Diese arbeiten aufgrund der Baugröße mit höheren Wirkungsgraden und können durch mehrere dezentrale Biogasanlagen versorgt werden. So können auch die Wärmeverluste und die Investitionskosten für Fernwärmenetze reduziert werden. Bei den Anlagen mit Kraft-Wärme-

Kopplung sollte jedenfalls die Abwärmenutzung stets genau begutachtet werden. Auch hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit muss eine vollständige Wärmenutzung, auch während der Sommerzeit, gefordert werden. [4]

### Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz

Bei der Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz ist die Rentabilität der Gasaufbereitung auf Erdgasqualität aufgrund der Vielzahl an Prozessschritten und Zusatzeinrichtungen nur bei einem hohen Gasdurchsatz gegeben. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Aufbereitung ab einer Gasproduktion von 250 Nm<sup>3</sup>/h lohnt, wobei nur wenige diesbezügliche Erfahrungen vorliegen. Wird Biogas ins Netz eingespeist entfällt zwar das kostspielige BHKW, aber gleichzeitig wird ein Aggregat (Heiz-/Dampfkessel) zur Prozesswärmeversorgung der Biogasanlage selbst benötigt [18]. Auch hier ist die Wirtschaftlichkeit eng an das Anlagenkonzept und die Betriebsweise geknüpft und sollte im Vorfeld bzw. im Zuge der Anlagenplanung genauestens geprüft werden.

### Gärrestverwertung

Ein weiteres Problem, welches eng mit der Verwertung von Co-Substraten zur Steigerung des Biogasertrages einhergeht, ist die Problematik der Verwertung der Gärreste, wobei die Verwertungswege maßgeblich von der Qualität der eingesetzten Materialien bestimmt werden. Während in landwirtschaftsorientierten, kleineren Biogasanlagen, der Gärrest in den meisten Fällen ohne weitere Behandlung als Dünger direkt auf die Felder ausgebracht werden kann, erfordern größere Vergärungsanlagen durch den Einsatz landwirtschaftsfremder Co-Substrate meist differenzierte Verwertungswege (Hygienisierung, Kompostierung, Trocknung, Additive). Grundsätzlich dürfen Gärrückstände nur ausgebracht werden, wenn sie den Bestimmungen der Düngemittelverordnung hinsichtlich der Zusammensetzung und sachgerechter Angabe der Inhaltsstoffe entsprechen. Das gilt auch für die Ausbringung auf betriebseigenen Flächen. Beim Einsatz von Co-Substraten muss neben den Hygienebestimmungen auch darauf geachtet werden, dass der zusätzliche Nährstoffeintrag die landwirtschaftlichen Ausbringungskapazitäten nicht übersteigt. Weil zu ungünstigen Zeitpunkten ausgebrachte Gärrückstände eine schlechte N-Wirkung zeigen und zu Nitratbelastungen des Sickerwassers führen können, müssen die Gärrückstände gelagert werden. Üblicherweise wird dafür eine Lagerkapazität von mindestens sechs Monaten angesetzt. Bei sehr ungünstigen Witterungsverhältnissen (z. B. langen Winterperioden), wenigen Fruchtarten mit gleichzeitig wenigen Ausbringterminen, sind größere Lagerkapazitäten erforderlich. [19]

### Substratpreise

Der durch nationale Förderinstrumente ausgelöste Anstieg in der Anzahl und installierten Leistung von Biogasanlagen bedingt gleichzeitig eine Steigerung in der Nachfrage nach geeigneten Substraten, welche sich teilweise von reinen Abfallstoffen hin zu Wertstoffen entwickelt haben. Den Gesetzen des freien Marktes folgend führt die erhöhte Nachfrage auch zwangsläufig zu einer erhöhten Preislage dieser Substrate. Aufgrund der Entwicklungen der letzten Jahre am Substratmarkt (vor allem bei nachwachsenden Rohstoffen = NaWaRos) ist der Preis für die Rohstoffe zur Biogasproduktion ein wesentlicher Faktor und beeinflusst stark den wirtschaftlichen

Betrieb von Biogasanlagen. Da eine Deckung des Rohstoffbedarfs aus eigener Produktion meist nur bei kleineren Anlagen möglich ist, müssen Betreiber meist in der Umgebung bzw. auf dem Markt geeignete Substrate einkaufen und stehen somit im betrieblichen Wettbewerb mit anderen Biomassennutzern.

Bestehende NaWaRo-Anlagen wurden bisher in der Regel für die Fermentation von Mais optimiert, weil dieser als Einzelkultur eine hohe Flächenproduktivität aufweist, wodurch Alternativen als Substrat für Biogasanlagen betriebswirtschaftlich kaum in Betracht kommen. Mais weist unter den aktuellen Bedingungen auch deshalb große Vorzüge auf, weil er sich durch eine relativ hohe Energiedichte auszeichnet und auch über Entfernungen von 15 – 20 km noch transportwürdig ist. Die Nutzung von Biomasse mit geringerer Energiedichte z. B. Aufwüchse von Zwischenfrüchten oder Gülle ist hingegen wegen des geringeren Energiegehalts nur dann sinnvoll, wenn diese in einem Umkreis von 5 – 10 km um den Fermenter herum anfallen [20]. Die spezifischen Substratkosten pro kWh installierter elektrischer Leistung bewegten sich laut STENULL et al. im Jahr 2009 in der Größenordnung von ca. 480 bis 570 €/kWh<sub>el</sub> und Jahr (Erhebung für Baden-Württemberg). Diese hatten somit den größten Anteil an den jährlichen betriebs- und verbrauchsgebundenen Kosten (sonstige Kosten z.B. Versicherung, Personal, Strom, Betriebsmittel 168 – 246 €/kWh<sub>el</sub>\*a). Für das am meisten eingesetzte Substrat Silomais betragen die Kosten im Schnitt 28 €/t Frischmasse für eigenen Silomais und 29 €/t Frischmasse für zugekauften Mais frei Anlage. [17]

Je nach Substratart und -abnahmemenge können die Preise bzw. Erlöse, z.B. bei der Verwendung von Abfällen als Co-Substrate, stark schwanken und müssen deshalb Gegenstand einer genauen Planung sein. Derzeit wird meist versucht, die Rohstoffversorgung einer Anlage durch längerfristige Lieferverträge über Jahre hinweg sicherzustellen, vor allem da bei Biogasanlagen kurzfristige Änderungen in der Substratzusammensetzung nur bedingt möglich sind.

### Beurteilung der aktuellen Situation am Biogassektor in Österreich

Aus den genannten Gründen ist die derzeitige Situation der Biogasbranche in Österreich sehr gespannt. Beinahe jeder zweite Anlagenbetreiber gab laut TRAGNER et al. im Jahr 2008 an, bislang einen Verlust durch die Investition in eine Biogasanlage erlitten zu haben. Laut Befragung traf das vor allem Anlagen ab einer Größe von 250 kW<sub>el</sub>. Nahezu ein Drittel der Betreiber erwog deshalb eine Stilllegung der Anlage. Die betroffenen Betriebe lagen vor allem in Nieder- und Oberösterreich, da sich deutliche Unterschiede in Bezug auf den Standort bzw. die jeweiligen Bundesländer ergaben. Am erfolgreichsten arbeiteten die landwirtschaftlichen Betriebe bis 100 kW, wobei besonders Tirol und Vorarlberg als ertragreichste Standorte benannt werden konnten, zumal dort zu einem sehr hohen Anteil der Substrate selbst produziert wurden. In Salzburg, Niederösterreich und der Steiermark zeigte sich eine sehr hohe Unzufriedenheit. [4]

Aus den Ergebnissen dieser Umfrage lässt sich die derzeitige Situation in der Biogasbranche gut ablesen. Hohe Rohstoffpreise und eine erhebliche Nachfrage an NaWaRos gefährden die Existenz von Anlagen mit einer geringen Selbstversorgung. Weitere Gründe für die angespannte Lage sind schlechte Wärmenutzungsgrade und die nicht kostendeckende Vergütung für Strom, die vielen Biogasanlagen keinen wirtschaftlichen Betrieb erlaubt. Außerdem führt mangelndes Know-how bei vielen Anlagenbetreibern meist zu einem nicht optimalen Betrieb der

Biogasanlage. In diesem Punkt könnte die Effizienz durch technische und ingenieurwissenschaftliche Betreuung und Beratung teilweise erheblich gesteigert werden. Eine ungewisse Rechtslage stellt ein weiteres Hindernis für langfristige Planung sowohl in der Bauindustrie als auch bei den Anlagenbetreibern dar und sorgt, nebst der übermäßig hohen Bürokratie bei Bewilligungen, für Unmut und Resignation bei den Betreibern und Investoren. [4]

Nicht zu unterschätzen ist die aufgrund zahlreicher Vorfälle in jüngster Zeit deutlich gesunkene Akzeptanz für Biogasanlagen in der Bevölkerung, die vor allem Geruchsemissionen befürchten und nicht selten von vornherein negativ gegen eine geplante Anlage eingestellt sind und zu teilweise drastischen Maßnahmen des zivilen Ungehorsams greifen. Eine konsequente Aufklärung und transparente Vorgehensweise bei Planung und Errichtung einer Biogasanlage ist deshalb unbedingt anzuraten.

Laut TRAGNER et al. hätte 2009 nur ein Drittel der Befragten wieder in eine Biogasanlage investiert, wobei Biogasanlagenbetreiber, die ausschließlich oder in hohen Anteilen Energiepflanzen als Substrate benutzten, sich überdurchschnittlich häufig gegen eine neuerlichen Investition aussprachen. Dies ist ein neuerlicher Hinweis darauf, dass die Substratpreise eine entscheidende Rolle für die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen spielen. Von nahezu allen Befragten wurde die aktuelle Lage der Biogasbranche negativ eingeschätzt. Dieses Ergebnis überrascht nicht, sondern repräsentiert die desolate Lage des Biogas-Sektors in Österreich. [4]

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten mikrobiologischen und biochemischen Grundlagen der Biogasproduktion in einfacher Form vorgestellt bzw. festgehalten.

#### 4. Grundlagen des anaeroben Abbaus von organischem Material

Mikroorganismen haben wie alle Lebewesen das Bestreben ihre Lebensfunktion aufrecht zu erhalten und sich zu vermehren. Dazu sind Energie und Baustoffe erforderlich, die beide u.a. durch die Umsetzung von organischer Substanz gewonnen werden. Die Umsetzung erfolgt grundsätzlich von hochmolekularen, energiereichen Stoffen in niedermolekulare, energiearme Produkte, wobei die bei der Reaktion frei werdende Energie von den Mikroorganismen entweder chemisch gespeichert (Bildung von ATP) oder als Wärme frei wird. Der wesentliche Unterschied zwischen dem aeroben und dem anaeroben Abbau eines Substrates besteht in der Höhe des Energiegewinns, den die Organismen aus dem Stoffwechselschritt erzielen. Während beim aeroben Abbau von Glukose insgesamt - 2870 kJ/mol entstehen, von denen  $\Delta G^0 = - 1100$  kJ/mol als freie Energie für die Bildung von 38 ATP zur Verfügung stehen, wird bei der anaeroben Vergärung der Energieinhalt überwiegend in Biogas überführt. Den Organismen bleiben als Energiegewinn nur  $\Delta G^0 = - 58$  kJ/mol, die die Bildung von lediglich 2 ATP ermöglichen. [6] Im anaeroben Bereich müssen die Mikroorganismen also mit wenig Energie auskommen, weshalb im Vergleich zum aeroben Abbau dieser Umsetzungsprozess extrem energieeffizient ist [21] und kaum Abwärme erzeugt wird, welche z.B. bei der Kompostierung zu einer selbstständigen Temperaturerhöhung in den Mieten führt. Beim anaeroben Abbau muss allerdings über externe Wärmequellen der für die Mikroorganismen optimale Temperaturbereich aufrechterhalten werden.

Der größte Teil der Energie der verstoffwechselten Substrate bleibt beim anaeroben Abbau im Biogas erhalten, lediglich 3 – 10 % des umgesetzten Kohlenstoffs werden zur Neubildung von Biomasse genutzt. Im Vergleich dazu werden beim aeroben Abbau ca. 50 % des Kohlenstoffs zur Biomasseneubildung verwendet, wobei kein verwertbares Biogas entsteht (Abbildung 7). [22]

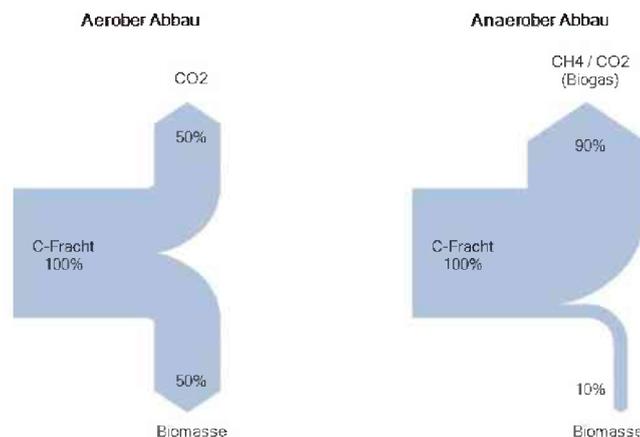


Abbildung 7 – Kohlenstoff-Bilanz bei vollständigem aeroben und anaeroben Abbau; nach [22]

Die geringe Biomasseneubildung, welche eine ideale Entsorgung biogener Abfallstoffe ermöglicht und eine fast vollständige Speicherung der Energie der Ausgangsstoffe im Produkt erlaubt, stellt gleichzeitig hohe Anforderungen an die Gestaltung kontinuierlicher Prozesse, da für den Stoffumsatz eine ausreichende Bakterienkonzentration im Reaktor aufrechterhalten werden muss. Die Generationszeiten der obligat anaeroben Methanbakterien liegen im Bereich von 5 – 15 Tagen, wohingegen aerobe Mikroorganismen wie z.B. Escherichia coli lediglich 20 Minuten für

eine Zellverdoppelung benötigen. Daher dürfen bei Reaktorsystemen, die über keine Biomasserückhaltung verfügen, hydraulische Verweilzeiten von 10 – 15 Tagen nicht unterschritten werden, da sonst die Methanbakterien aus dem Reaktor ausgewaschen werden und der Prozess zum Erliegen kommt. Die geringe Wachstumsgeschwindigkeit hat auch zur Folge, dass bei Praxisanlagen eine relativ lange Startphase von bis zu drei Monaten benötigt wird, sofern die für eine volle Anlagenleistung erforderliche Impfschlammmenge erst gebildet werden muss. [22]

Tabelle 5 – Generationszeiten verschiedener Mikroorganismen; nach [22]

<b>Anaerobe Mikroorganismen</b>	
Säurebildende Bakterien	
Bacterioides	< 24 h
Clostridien	24 – 36 h
Acetogene Bakterien	80 – 90 h
Methanogene Bakterien	
Methanosarcina barkeri	5 – 15 d
Methanococcus	ca. 10 d
<b>Aerobe Mikroorganismen</b>	
Escherichia coli	20 min.
Belebtschlamm	2 h

Der Vorgang der Vergärung von biogenen Roh- und Reststoffen ist ein komplexer, mehrstufiger, mikrobieller Prozess, an dem unterschiedlichen Bakteriengruppen (Bakterien und Archaeen) beteiligt sind, welche teilweise in syntropher Wechselbeziehung stehen und unterschiedliche Milieuanprüche aufweisen [7]. Nach dem aktuellen Stand des Wissens läuft der vollständige anaerobe Abbau von polymeren Stoffen bis zum Methan in vier Stufen (Abbildung 8):

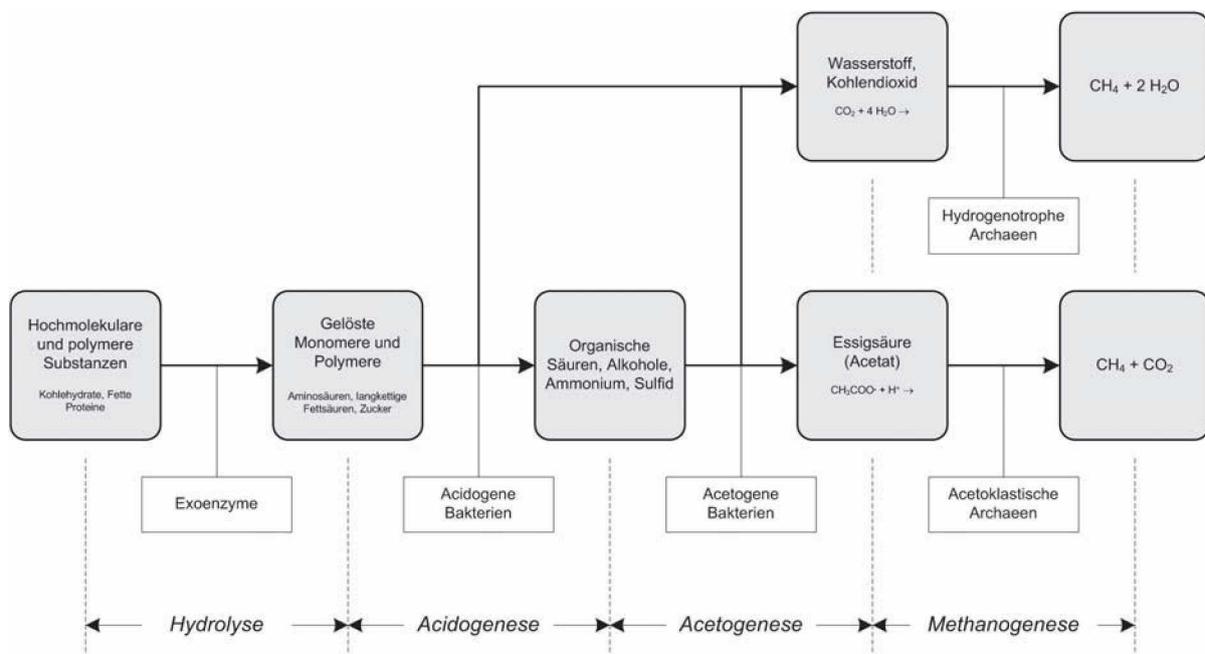


Abbildung 8 – Schema des anaeroben, methanogenen Abbaus von organischem Material; nach [23]

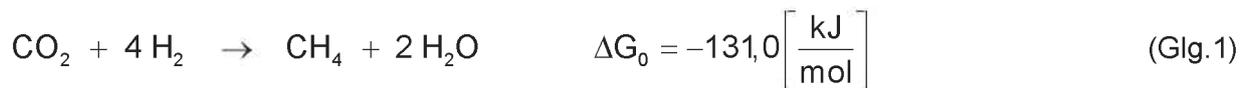
Der anaerobe Abbau von organischem Material beginnt mit der **Hydrolyse**. In dieser Phase werden ungelöste, biogene Polymere biochemisch unter Anlagerung von Wasser in niedermolekulare Verbindungen gespalten. Die Hydrolyse erfolgt mittels von Bakterien abgesonderten Exoenzymen, welche das ungelöste, partikuläre Material angreifen können [24]. Dabei werden komplexe Makromoleküle wie Kohlenhydrate (z.B. Stärke), Fette und Proteine in kürzere Spaltprodukte (Oligomere, Monomere) wie Zucker, Aminosäuren und Fettsäuren umgewandelt. Die Hydrolyse der meisten Biopolymere benötigt von wenigen Stunden (Kohlenhydrate) bis hin zu einigen Tagen (Proteine, Lipide). Dabei entstehen das sogenannte Hydrolysegas (Wasserstoff und Kohlendioxid) sowie der wesentliche Teil der organischen Säuren und Alkohole. Der Vorgang der Enzymproduktion ist für die beteiligten Mikroorganismen zunächst mit Energieaufwand verbunden. Nachdem ein Energiegewinn erst in den nachfolgenden Abbauschritten (Acidogenese) erfolgte, werden beide Schritte weitgehend von denselben Mikroorganismen durchgeführt und sind technisch nicht zu trennen. [21]

In der **Acidogenese** oder Versäuerung entstehen aus den Produkten der Hydrolyse niedermolekulare organische Säuren (Fettsäuren) und Alkohole. Außerdem entstehen mit Acetat, Wasserstoff und Kohlendioxid bereits Ausgangsprodukte für die Methanbildung [24]. Beim Einsatz von veresterten Ölen/Fetten (z.B. Rapsöl) und proteinreichen Substraten (z.B. Klee gras) ist zu beachten, dass bereits in dieser Phase aus den darin enthaltenen Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff bzw. aus Stickstoffverbindungen Ammoniak entstehen, die für Mensch, Umwelt und den Prozess selbst toxisch werden können. Ein verstärktes Auftreten der Abbauprodukte aus der Acidogenese d.h. Propionsäure (C3-Verbindung), Isobuttersäure (C4-Verbindung), Isovaleriansäure (C5-Verbindung), Capronsäure (C6-Verbindung) und Oenanthsäure (C7-Verbindung) ist ein Indikator für einen instabilen Prozess, in dem die folgenden Schritte der Acetogenese und der Methanogenese nicht effizient ablaufen. [21]

Während der **Acetogenese** wird aus den Fettsäuren und Alkoholen der Acidogenese Essigsäure (Acetat), Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet. Die Umsetzung der Fettsäuren erfordert allerdings den Einsatz von Energie, welche die acetogenen Bakterien von den Methanbildnern quasi im Austausch für die Aufarbeitung der Fettsäuren zur Verfügung gestellt bekommen. Die Produktion von Wasserstoff bei der Acetogenese lässt dessen Partialdruck ansteigen. Dieser hemmt als „Abfallprodukt“ der Acetogenese jedoch den Stoffwechsel der acetogenen Bakterien [24]. Nur wenn daher der Wasserstoff durch weitere Umsetzung durch die methanogenen Archaeen aus dem Reaktionsgleichgewicht gebracht wird, werden die sonst in umgekehrter Richtung verlaufenden Reaktionen möglich. Fettsäureabbauende sowie acetogene Bakterien und methanogene Archaeen sind also notwendigerweise aufeinander angewiesen. Diese strikte, an Symbiose grenzende Abhängigkeit wird „Syntrophie“ genannt. [21]

Im letzten Schritt, der Methanbildung (**Methanogenese**), werden Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid von methanogenen Archaeen in Kohlendioxid, Wasser und Methan umgewandelt. Diese Umsetzung erfolgt entweder über den hydrogenotrophen (Wasserstoff verwertenden) oder acetoklastischen (Essigsäure spaltenden) Weg. [21]

Wasserstoff verwertende (hydrogenotrophe) Methanogenese



Essigsäure spaltende (acetoklastische) Methanogenese



Laut BISCHOFBERGER [6] sowie DEUBLEIN [5] erfolgt die Methanbildung zu 70 % durch die Verwertung von Acetat durch acetogenotrophe Methanbakterien auf dem Wege der Decarboxilierung. Etwa 30 % des erzeugten Methans entstammt der Methanisierung von Kohlendioxid und Wasserstoff durch hydrogenotrophe Organismen.

Entgegen der Lehrbuchmeinung zeigen neue Studien (BAUER et al. [25], LEBUHN et al. [26]), dass in landwirtschaftlichen Biogasanlagen die Methanogenese bei höherer Raumbelastung und höherer Temperatur vorwiegend über den hydrogenotropen (Wasserstoff verwertenden) Reaktionsweg erfolgt. Acetat wird weniger direkt in Kohlendioxid und Methan gespalten, sondern zunächst zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt (syntrophe Acetat-Oxidation), welche dann über die hydrogenotrophe Methanogenese in Biogas umgesetzt werden. Die Methanbildung über die Essigsäurespaltung findet in nennenswertem Maß nur bei vergleichsweise geringer Raumbelastung bzw. längerer Verweilzeit und niedrigen Essigsäure-Gehalten statt. [21]

#### **4.1. Mikroorganismen des anaeroben Abbaus**

Beim Biogas-Prozess handelt es sich in erster Linie um mikrobiologische Umsetzungen, wenngleich auch mechanische und chemische Prozesse ablaufen. Den Prozess vollziehen unterschiedliche Arten von Mikroorganismen, vor allem Bakterien und Archaeen leisten den Substratabbau und die Umsetzung der organischen Stoffe. Die Mikroorganismen werden entsprechend ihrer Leistung in den einzelnen Abbauschritten als hydrolytische, acidogene, acetogene und methanogene Mikroorganismen (Bakterien bzw. Archaeen) bezeichnet. Die Vielfalt der Mikroorganismen, deren Wachstum und Aktivität werden insbesondere durch die Gärtemperatur, den pH-Wert und das Nährstoffangebot sowie weitere Faktoren beeinflusst. [21]

Hinsichtlich der Gärtemperatur werden drei Thermiestufen mit überlappenden Bereichen unterschieden:

- Thermophile Thermiestufe (Temperaturen etwa 45 – 55°C).
- Mesophile Thermiestufe (Temperaturen etwa 30 – 45°C) und
- Psychrophile Thermiestufe (Temperaturen kleiner ca. 25°C)

Während die optimale Temperatur der versäuernden (acidogenen) Bakterien bei ca. 30°C liegt, muss bei den Methanbildnern zwischen psychrophilen, mesophilen und thermophilen Mikroorganismen unterschieden werden. Typischerweise erfolgen der Abbau des Gärsubstrats sowie die Produktion von Biogas bei einer höheren Temperatur schneller, weswegen die Verweilzeit des Substrats im Fermenter entsprechend verringert werden kann. Darüber hinaus

bewirkt die höhere Prozesstemperatur eine Abtötung von seuchen- und phytopathogenen Keimen, sodass bei entsprechender Verfahrensgestaltung (Temperatur 55°C, reale Verweilzeit > 23 h) zum Teil auf eine separate Hygienisierung der Substrate verzichtet werden kann. Zu beachten ist aber, dass es bei der thermophilen Vergärung stickstoffreicher Substrate eher zur Bildung von toxischem Ammoniak kommt, welches den Prozess hemmen kann. Gleichzeitig reagieren thermophile Gärprozesse sehr sensibel auf Temperaturschwankungen und andere Änderungen der Umweltbedingungen, da in thermophilen Reaktoren normalerweise eine geringere mikrobielle Diversität vorherrscht. Der mesophile Prozess erlaubt hingegen einer größeren Vielfalt an Mikroorganismen aktiv zu werden, was den Prozess stabiler macht. Wenn einzelne Mikroorganismen, z.B. auf Grund einer Änderung ihrer Lebensbedingungen, ausfallen, können andere mit gleicher Leistung die Aufgabe leichter übernehmen. Der psychophile Prozess wird aufgrund der langsamen Umsetzung in der Praxis nicht angestrebt. [21, 22]

Es gibt viele verschiedene Mikroorganismen, die die zum Substratabbau erforderlichen hydrolytischen bzw. acidogenen Prozesse durchführen können, vorwiegend sind es Bakterien. Hydrolytisch-acidogene Mikroorganismen zersetzen unter Einsatz von Wasser Fette, Zuckerverbindungen oder Proteine mit Hilfe von Enzymen, wie Lipasen, Amylasen oder Proteasen. Typischerweise wachsen sie deutlich schneller als syntrophe Bakterien und methanogene Archaeen. Für die Biogasproduktion aus NaWaRos sind die cellulolytischen Bakterien, die die ersten Schritte des Abbaus der Lignocellulose-Komplexe in der pflanzlichen Biomasse durchführen, von besonderem Interesse. Hier sind offenbar manche Arten der Clostridien besonders effizient. Hydrolyse und Acidogenese sind meist nicht klar zu trennen, da sie - wie schon oben erwähnt - typischerweise gemeinsam im Stoffwechsel der „Hydrolysierer“ ablaufen. Die Acidogenese kann bei Bakterien über unterschiedliche Stoffwechselwege erfolgen. Das Spektrum der gebildeten Säuren hängt dabei stark vom pH-Wert, den aktuellen Gehalten an länger-kettigen Kohlenstoffverbindungen (insbesondere Fettsäuren) und anderen Faktoren ab. [21]

Die syntrophen Bakterien der Acetogenese sind strikt anaerob, schwer kultivierbar und daher kaum erforscht. Die Reaktionen, die sie durchführen, erfordern den Einsatz von Energie, der beim anaeroben Abbau aus der Methanogenese gespendet wird. Sie leben damit an der Grenze thermodynamisch möglicher Energiegewinnung und wachsen typischerweise nur langsam. [21]

Archaeen sind einzellige Anaerobier, die früher wegen ihres Aussehens den Bakterien zugeordnet wurden. Heutzutage sind sie aber neben den Eukaryota (Organismen mit typischen Zellkernen: Tiere, Pflanzen, Pilze) und Bacteria (den eigentlichen Bakterien) als eine eigenständige Domäne anerkannt. Archaeen wurden zunächst bei der Untersuchung extremer Lebensräume gefunden ("Extremophile"). Sie wurden sowohl in stark sauren (acidophile Archaeen) sowie basischen (alkaliphile Archaeen) Umgebungen nachgewiesen, in stark salzhaltigen Gebieten (halophile Archaeen) sowie in Regionen mit Dauerfrost und Umgebungen, die über 100°C heiß sind. Gemäß neueren Untersuchungen kommen sie ubiquitär vor und können im anaeroben Milieu Aktivität entfalten. Meeressedimente und Böden, ozeanische und kontinentale vulkanische Gebiete, Salzseen, Sümpfe, Tundren, Moore, Reisfelder, Verdauungstrakte von Mensch und Tier (z.B. Wiederkäuer-Pansen) sowie Biogasanlagen sind typische Lebensräume von Archaeen. Zu einer nennenswerten Bildung von Methan sind nur bestimmte Archaeen fähig. [21]

Methanogene Archaeen können im Wesentlichen nur Kohlenstoffverbindungen mit einem C-Atom (C1-Verbindungen, z.B.  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure) sowie Wasserstoff oder Acetat (C2-Verbindung) verwerten. Produkte der vorhergehenden Prozesse mit mehr als 2 C-Atomen müssen für die Methanogenen oxidiert bzw. „zerkleinert“ werden. Dies übernehmen die syntrophen Bakterien, wobei bei der Oxidation von Fettsäuren zu Essigsäure und C1-Verbindungen überschüssige Elektronen anfallen („Reduktionsäquivalente“). Aufgrund des Mangels an geeigneteren Elektronenakzeptoren als  $\text{H}^+$  ist dies praktisch nur über die Bildung von energiereichem Wasserstoff möglich. Ein alternativer, längerfristiger Zusatz von Sulfat oder Nitrat als Elektronenakzeptor würde die Methanogenese unterdrücken und ist deshalb normalerweise nicht anzuraten. Da Wasserstoff in Wasser aber kaum löslich ist, würde sich ohne dessen Weiterverwertung in unmittelbarer Nähe der Syntrophen schnell eine hohe  $\text{H}_2$ -Konzentration ausbilden, welche die Acetogenese thermodynamisch hemmt (Endprodukthemmung). Die energiezehrende Fettsäureoxidation wird trotzdem möglich, wenn  $\text{H}_2$  und Acetat aus dem Gleichgewicht entzogen, also weiter umgesetzt wird. Diese Funktion erfüllen die methanogenen Archaeen unter Energiegewinn, den sie mit den syntrophen Bakterien „teilen“. Syntrophe Bakterien und hydrogenotrophe methanogene Archaeen wachsen daher auch typischerweise sehr eng zusammen (Abb. 5). Man spricht hier von „Inter-Species-Elektronentransfer“, da die Elektronen zwischen diesen sehr unterschiedlichen Mikroorganismen übertragen werden. Syntrophe und hydrogenotrophe Methanogene leben dabei nicht weiter als wenige Mikrometer (ca. eine Bakterienlänge) von einander entfernt (Abbildung 9). Um diese Nahrungskette nicht zu stören, sollten keine hohen Scherkräfte ausgeübt werden, wie sie z.B. bei zu intensivem Rühren auftreten. Ob der Elektronentransfer auch anders erfolgen kann, ist noch umstritten. [21]

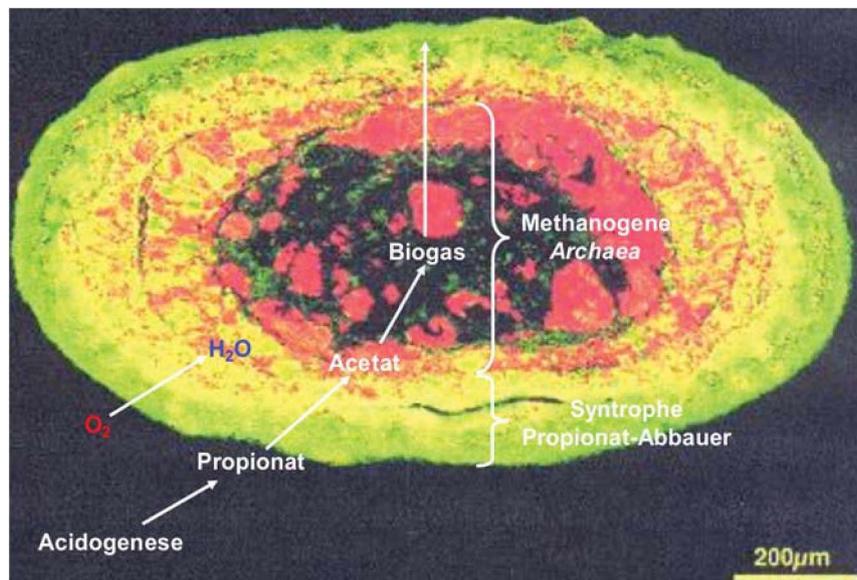


Abbildung 9 – Schnitt durch ein Belebtschlamm-Granulum:  
Eng aneinander lebende Bakterien (grün-gelb) und Archaeen (rot-orange) [21]

In Biogasanlagen produzieren methanogene Archaeen im Normalfall bei einem pH-Wert von 6,8 – 7,5 am meisten Biogas. Im Gegensatz zu hydrolytischen und acidogenen Bakterien schaffen Archaeen ein eher alkalisches Milieu. Dies geschieht einerseits direkt durch die Verwertung von Essigsäure (acetoklastische Methanogenese), da das entstehende  $\text{CO}_2$  sich teilweise im

Fermenter löst und Karbonat-Pufferkapazität schafft, während CH<sub>4</sub> entweicht. Andererseits machen sie den Fermenterinhalt indirekt mit Hilfe der syntrophen Bakterien basischer, indem sie den Wasserstoff verwerten, den die syntrophen Bakterien beim Säureabbau produzieren. [21]

Im optimalen pH-Bereich der säurebildenden Bakterien (pH 5,2 – 6,3) wiederum ist die Methanbildung gehemmt, weshalb oft auf eine apparative Trennung der Hydrolyse und Versäuerung von der Methangärung zurückgegriffen und der Fermentationsprozess zweistufig betrieben wird. Dadurch können für die beteiligten Mikroorganismen jeweils optimale Milieubedingungen eingestellt werden (Tabelle 6), wodurch der Gärverlauf positiv beeinflusst wird. Sofern sämtliche Abbaureaktionen im gleichen Reaktorsystem (einstufig) ablaufen sollen, müssen vorrangig die Milieuanforderungen der Methanbildner erfüllt werden, da diese aufgrund ihrer geringeren Wachstumsgeschwindigkeit und der höheren Empfindlichkeit gegenüber den Milieufaktoren ansonsten keine Überlebenschance innerhalb der Mischkultur hätten. [22]

Tabelle 6 – Milieuanforderungen bei der Vergärung biogener Roh- und Reststoffe; nach [22]

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

Aus den Anforderungen an die Bedingungen im Fermenter erklärt sich auch das Phänomen der „Versäuerung“ des Biogasprozesses, z.B. durch fehlerhafte Substratzugaben. Werden große Mengen frisches bzw. leicht abbaubares Substrat (Kohlenhydrate) zugegeben, so setzen rasch Hydrolyse und Versäuerung ein. Sinkt der pH-Wert zu stark ab, verringert sich die Abbauleistung der methanogenen Bakterien und es konzentriert sich Acetat auf. Dies bewirkt eine weitere Absenkung des pH, wodurch der Prozess zum Erliegen kommen kann. Man spricht dann von einer Versäuerung bzw. vom „Kippen“ des Reaktors, welcher dann entleert und neu angefahren werden muss. Mit einer rechtzeitigen Unterbrechung der Substratzufuhr kann diesem Prozess entgegengewirkt werden. In extremen Fällen ist die Zugabe von neutralisierenden Stoffen wie Kalk oder Natronlauge notwendig. [24]

Das C/N-Verhältnis des Substrates spielt für den Gärprozess eine wichtige Rolle und muss im Bereich 20 – 30 liegen, da einerseits genügend Stickstoff für die Zellvermehrung vorhanden sein muss, um die C-Quelle vollständig zu verwerten, und andererseits kein Überschuss vorliegen darf, um toxische NH<sub>3</sub>-Konzentrationen zu vermeiden. Der Feststoffgehalt sollte einen Grenzwert von 30 % Trockensubstanz nicht übersteigen, da bei unzureichender Wasseraktivität jegliches Zellwachstum gehemmt wird und auch der Stofftransport innerhalb des Substrates zunehmend zum limitierenden Faktor wird. [22]

Der Bedarf an Nährstoffen ist aufgrund der geringen Biomasseneubildung sehr niedrig, so dass für die Methanbildung bereits ein Nährstoffverhältnis C:N:P:S von 600:15:5:3 ausreichend ist. Eine Besonderheit stellt der Bedarf an den Spurenelementen Nickel, Cobalt, Molybdän und Selen dar, die für den Zellaufbau unentbehrlich sind und bei Mangel zum Absterben der Bakterien führen. [22]

## **4.2. Anaerober Abbau spezieller Substratgruppen**

Die mikrobiologische Population in Biogasanlagen kann in ihrer Zusammensetzung stark schwanken. Sie wird von den jeweiligen Einsatzstoffen (Substraten) und den Prozessbedingungen, wie Temperatur oder Verweilzeit, beeinflusst. Aufgrund der Unterschiedlichkeit und Variabilität der Biozönose können sehr viele verschiedene Stoffwechselwege zum Abbau der Substrate besprochen werden. Besonders in der Hydrolyse und Acidogenese ist eine breite Palette an Abbauwegen und Zwischenprodukten möglich. Systematische Untersuchungen zum anaeroben Abbau im Biogas-Prozess liegen bisher aus der anaeroben Abwasserreinigung, der Klärschlamm- und der Bioabfallvergärung vor. Die speziellen Gegebenheiten in Biogasanlagen sind in vielen Aspekten noch nicht ausreichend erforscht [21]. Die nachfolgend dargestellten Abbauwege einzelner Stoffgruppen sind daher als Anhaltspunkte zu verstehen, sollen aber aufgrund der Relevanz hinsichtlich Substratauswahl und Verfahrensführung behandelt werden.

### 4.2.1. Kohlenhydrate

Kohlenhydrate können in biogenen Rohstoffen als Einfachzucker (Monozucker) oder Mehrfachzucker (Oligozucker) vorliegen. Häufig vorkommende Monozuckerbausteine sind Glucose, Fructose und Xylose. Saccharose als Zweifachzucker (Dimer) aus Fructose und Glucose findet sich in zuckerhaltigen Pflanzen, die aus langen Ketten polymer verknüpfter Glucoseeinheiten aufgebaute Stärke stellt einen wichtigen Speicherstoff in Fruchtkörpern wie Getreidekörnern oder Kartoffeln dar. Die Cellulosen oder Hemicellulosen stellen mengenmäßig die häufigsten in Pflanzen vorkommenden polymeren Mehrfachzucker. Zusammen mit Lignin bilden sie die Hauptbestandteile der Lignocellulose, welche die Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellwände darstellt. Einfachzucker und viele kurzkettige Mehrfachzucker können von Gärorganismen direkt in die Zelle aufgenommen und verstoffwechselt werden. Polyzucker (z.B. Stärke) müssen zunächst durch Hydrolyse gespalten werden. [21]

Die Zuckerbausteine aus dem Hydrolyseschritt können von den Mikroorganismen in ihre Zellen aufgenommen und intrazellulär weiter verstoffwechselt werden. Die Oxidation der Glucose zu Essigsäure z.B. verläuft in der Summe nach folgender Gleichung (Glg.3):



Pro Molekül Glucose entstehen zusätzlich zu Essigsäure und Kohlendioxid vier Moleküle Wasserstoff (durch Ausschleusen von Elektronen z.B. über das NAD(P)<sup>+</sup>/NAD(P)H-System). Dies kann nur bei geringen Wasserstoffpartialdrücken erfolgen, weshalb dieser beispielsweise durch die nachfolgende hydrogenotrophe Methanogenese verbraucht werden muss. Neben der Essigsäuregärung können bei der Acidogenese der Kohlenhydrate verschiedene weitere Stoffwechselwege besprochen werden, z.B. die alkoholische Gärung, Buttersäuregärung,

Propionsäuregärung oder Milchsäuregärung, die zu verschiedenen Säuren (z.B. Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure), Alkoholen (z.B. Ethanol, Butanol, iso-Propanol) und weiteren Produkten führen. Bei erhöhtem  $H_2$ -Partialdruck und niedrigem pH-Wert ist die Bildung derartiger Produkte im Allgemeinen begünstigt. [21]

Wegen der Produktion von Carbonsäuren tendiert die Acidogenese von Kohlenhydraten in der Regel dazu, den pH-Wert in den sauren Bereich abzusenken. In der Praxis besteht so bei Zufuhr hoher Frachten leicht vergärbare Kohlenhydrate in den Fermentern die Gefahr einer Versäuerung des Reaktors. Die Gehalte an Propionsäure, das Verhältnis zwischen Essigsäure und Propionsäure und die Gehalte weiterer Carbonsäuren in der Gärmaische sind wichtige Indikatoren zur Beurteilung der Stabilität des Gärprozesses. Dies gilt nicht nur für den Abbau von Kohlenhydraten, sondern im Prinzip auch für die Vergärung der übrigen Stoffgruppen. [21]

### 4.2.2. Proteine

Proteine sind ein wesentlicher Bestandteil pflanzlicher und tierischer Zellen, beispielsweise des Muskelfleisches. Sie bilden außerdem die Grundsubstanz spezieller tierischer Gewebe, wie Federn oder Haare. Auch Enzyme zählen zu den Proteinen und ermöglichen in ihrer Funktion die Stoffwechselforgänge in biologischen Systemen. Proteine sind Makromoleküle, die aus polymer verknüpften Aminosäuren bestehen. Alle Aminosäuren besitzen eine Säuregruppe ( $-COO^-$ ) und eine benachbarte Aminogruppe ( $-NH_3^+$ ), unterscheiden sich aber ansonsten in ihrem Aufbau. [21]

Der anaerobe Abbau von Proteinen beginnt mit der Hydrolyse durch verschiedene Enzyme (Proteasen), wobei Aminosäuren und kurzkettige Bruchstücke aus zwei oder mehreren Aminosäuren (Dipeptide, Oligopeptide) entstehen. Aminosäuren, Oligo- und Dipeptide können dann durch die Gärorganismen aufgenommen und intrazellulär weiterverarbeitet werden. Beim weiteren Abbau finden Reaktionen statt, die  $NH_3$  und  $CO_2$  aus den Aminosäuren abspalten. Die Freisetzung von  $NH_3$  bewirkt zusammen mit der Produktion von Fettsäuren und  $CO_2$  eine pH-Pufferung und eine Stabilisierung des pH-Wertes im neutralen bis schwach basischen Bereich. Anders als der Kohlenhydratabbau tendiert der Proteinabbau daher nicht zu einer Versäuerung der Gärmaische. Vielmehr werden häufig basische pH-Werte bis pH 8 oder 9 beobachtet. [21]

Einige Aminosäuren wie Cystein und Methionin enthalten außerdem eine Schwefelgruppe. Dieser organisch gebundene Schwefel kann im Zuge des Abbaus in sulfidischer Form ( $HS^-$  bzw.  $S^{2-}$ ) in die Gärflüssigkeit ausgeschleust werden. Dort hydrolysieren  $S^{2-}$  bzw.  $HS^-$  zu  $H_2S$  (Schwefelwasserstoff), der aus der Gärflüssigkeit ins Biogas entweichen kann. Im Biogas-Prozess führen deswegen hohe Frachten an proteinreichen Substraten zu hohen Konzentrationen an Ammoniumstickstoff ( $NH_4^+$ -N) in der Gärflüssigkeit sowie zu hohen Belastungen an  $H_2S$  und  $NH_3$  im Biogas, allerdings auch zu höheren Methangehalten als bei kohlenhydratreichen Mischungen. Einige Aminosäuren enthalten darüber hinaus aromatische Ringsysteme, beispielsweise Phenylalanin, Tryptophan oder Tyrosin, welche sich als Produkte des langsamen Abbaus im Biogasprozess in Form von Phenylacetat, Skatol, Indol oder Phenylpropionat im Gärablauf wiederfinden. [21]

### 4.2.3. Fette

Fette (Lipide) findet man in der Natur unter anderem in Form von Neutralfetten (Triglyzeriden), Phospholipiden und Glykolipiden. Triglyzeride sind typische Speicherstoffe, die in Pflanzen, z.B. als pflanzliche Öle in Ölsaaten, aber auch in tierischen Organismen und Mikroorganismen vorkommen. Natürlich vorkommende Triglyzeride bestehen aus einer Glycerineinheit, die mit verschiedenen langkettigen Fettsäuren über sogenannte Esterbindungen verknüpft ist. Die Kettenlänge ergibt sich aus der Anzahl der miteinander verknüpften Kohlenstoffatome (C-Atome). Sie liegt üblicherweise zwischen 12 und 24 C-Atomen ( $C_{12}$  bis  $C_{24}$ ). Wichtige Fettsäuren sind beispielsweise Ölsäure ( $C_{18}$ ), die in vielen Pflanzenölen enthalten ist, sowie Stearinsäure ( $C_{18}$ ) oder Palmitinsäure ( $C_{16}$ ). Phospholipide und Glykolipide sind keine Speicherstoffe, sondern funktionelle Bestandteile von Zellen, beispielsweise als Bausteine biologischer Membranen. Im Unterschied zu Triglyzeriden enthalten sie Stickstoff, Phospholipide auch Phosphor. Fette sind hydrophob, das heißt, sie sind nicht oder kaum in Wasser löslich. Für eine zügige Hydrolyse von Fettfraktionen müssen ausreichend Angriffspunkte für die beteiligten Enzyme vorhanden sein. Dies erfordert möglichst große Kontaktflächen zwischen Fett- und Wasserphase, beispielsweise durch Emulgierung der Fette, was durch in der Gärmaische enthaltene natürliche grenzflächenaktive Substanzen (Biotenside) begünstigt wird. [21]

Zusammengefasst werden aus Fetten hohe spezifische Biogaserträge und sehr methan- und damit energiereiche Biogase erhalten. Der Abbau von Phospho- und Glykolipiden erzeugt außerdem Phosphate, die im Gärrest verbleiben, und trägt, ähnlich dem Proteinabbau, zur Anreicherung von  $NH_4$ -N in der Gärflüssigkeit und von  $NH_3$  im Biogas bei. In der Praxis enthalten Fettchargen, die eigentlich aus Triglyzeriden bestehen (Pflanzenöle oder Altfette), häufig auch mehr oder weniger große Mengen an stickstoff-, schwefel- oder phosphorhaltigen Begleitstoffen aus denen Phosphate,  $NH_3$  und  $H_2S$  entstehen. [21]

### 4.2.4. Lignocellulose

Lignocellulose bildet die Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellen und stabilisiert deren Struktur. Im Durchschnitt besteht die Trockenmasse pflanzlicher Zellen zu etwa 80 % aus Lignocellulose. Lignocellulose findet sich deswegen in nahezu allen für Biogasanlagen relevanten NaWaRos, wenn auch in variablen Mengen. Lignine sind hoch verzweigte, biologisch schwer abbaubare Makromoleküle aus phenolischen Grundeinheiten. Daher wird oft die Hydrolyse als der geschwindigkeitsbestimmende, d.h. langsamste Schritt beim anaeroben Abbau von Lignocellulose angesehen. In der Natur soll die Lignininkrustierung den Abbau der Pflanze verzögern. Soweit bislang bekannt, wird Lignin unter anaeroben Bedingungen mikrobiologisch nicht oder nur sehr langsam abgebaut. Allerdings gibt es große Unterschiede, die unter anderem von Struktur und Ligningehalt abhängen. So werden junges Gras, grüne Stängel von Mais und Getreide relativ gut, Stroh deutlich schlechter und Holz quasi nicht umgesetzt. Bei der Vergärung von Lignocellulose in Biogasanlagen verbleiben deswegen faserige Fraktionen im Gärrest, die vor allem schwer abbaubare kristalline Cellulose und Lignin enthalten. Substrate mit hohen Ligninanteilen werden deswegen im Biogas-Prozess praktisch nicht umgesetzt. [21]

An Stellen, an denen die Lignocellulosestruktur für Enzyme zugänglich ist, können die Cellulose- und Hemicellulosefraktionen zu vergärbaren Zuckerbausteinen hydrolysiert werden. Die Zugänglichkeit kann z.B. durch intensive Zerkleinerung des Materials verbessert werden. Diese ist in der Regel aber sehr energieaufwändig, so dass in der Praxis ein wirtschaftliches Optimum zwischen Zerkleinerungsgrad und Kosten gefunden werden muss. Ähnliches gilt für den Einsatz von Verfahren zur weitergehenden Desintegration der Biomasse, wie beispielsweise Dampf-Explosionsverfahren (Steam-Explosion), thermische Hydrolyse oder Extrusion. [21]

### 4.3. Hemmstoffe anaerober Abbauprozesse

Bei Planung und Betrieb von Vergärungsanlagen ist zu beachten, dass eine Reihe von Verbindungen, die teilweise als Stoffwechselprodukte des anaeroben Abbaus gebildet werden, für die Biozönose hemmend und bei höheren Konzentrationen sogar toxisch sein können. Einige häufig auftretende Hemmstoffe sind in Tabelle 7 aufgeführt. [22]

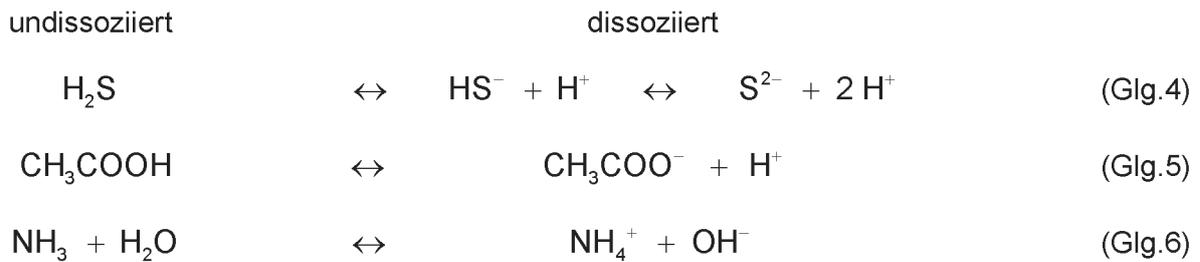
Tabelle 7 – Typische Hemmstoffe bei anaeroben Abbauprozessen [22]

Hemmstoff	Hemmkonzentration	Anmerkungen
Sauerstoff	> 0,1 mg/l O <sub>2</sub>	Hemmung der obligat anaeroben Methanbakterien
Schwefelwasserstoff	> 50 mg/l H <sub>2</sub> S	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert
Flüchtige Fettsäuren	> 2000 mg/l HAc <sup>1</sup> (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert; hohe Adaptionfähigkeit der Bakterien
Ammoniumstickstoff	> 3500 mg/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur; hohe Adaptionfähigkeit der Bakterien
Schwermetalle	Cu > 50 mg/l Zn > 150 mg/l Cr > 100 mg/l	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend; Entgiftung durch Sulfidfällung
Desinfektionsmittel Antibiotika	k. A.	Hemmwirkung produktspezifisch

<sup>1</sup> ... gerechnet als Essigsäure (HAc)

Grundsätzlich muss für die Methangärung ein strikt anaerobes Milieu vorliegen, da Sauerstoff für die obligat anaeroben Methanbildner toxisch ist. Da unter Praxisbedingungen die Methanbildner stets in Gegenwart von fakultativ anaeroben versäuernden (acidogenen) Bakterien wachsen, die eingetragenen Sauerstoff sofort aufzehren, sind diese Bedingungen in geschlossenen Reaktoren relativ leicht einzuhalten. Selbst der Eintrag geringer Luftmengen in den Reaktionsraum, der häufig zur mikrobiellen Entschwefelung des Biogases Anwendung findet, hat in der Regel keinen hemmenden Einfluss auf die Methanbildung. [22]

Schwefelwasserstoff, flüchtige Fettsäuren und Ammoniumstickstoff wirken ausschließlich in ihrer undissoziierten Form hemmend auf den Abbauprozess. Aufgrund des Dissoziationsgleichgewichtes steigt die Hemmwirkung von Schwefelwasserstoff sowie flüchtigen Fettsäuren mit sinkendem pH-Wert, bei Ammoniak mit steigendem pH-Wert. [22]



Für die angeführten Verbindungen wird der Anteil der undissoziierten Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert in Abbildung 10 wiedergegeben.

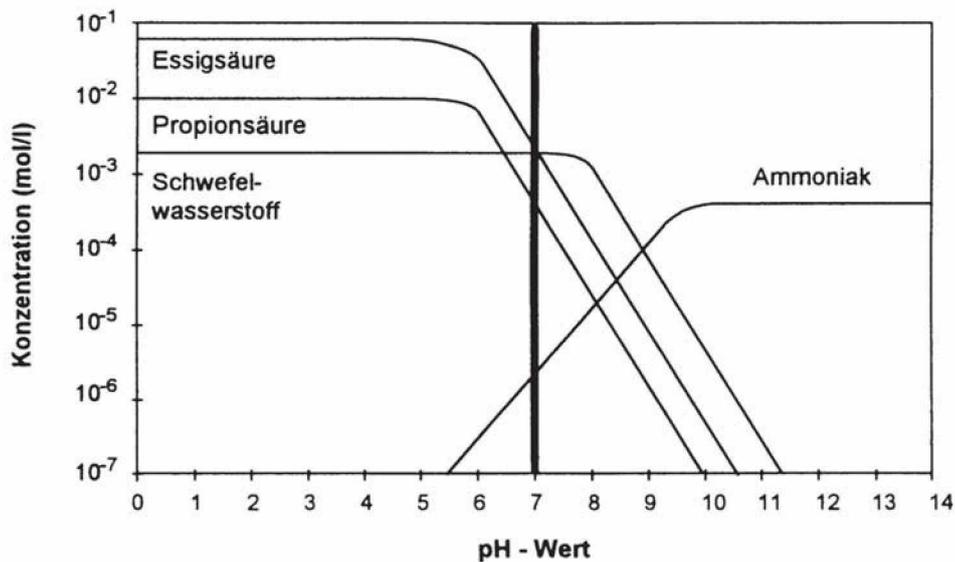


Abbildung 10 – Undissoziierte Anteile von Substrat- und Hemmstoffen in Abhängigkeit des pH-Werts [27]

Schwefelwasserstoff, der bei fast sämtlichen, praxisrelevanten Substraten als Nebenprodukt entsteht, wirkt in gelöster, undissoziierter Form bereits ab einer Konzentration von 50 mg/l als Inhibitor, wobei einige Mikroorganismen sich an höhere Schwefelwasserstoffbelastungen anpassen können und sogar Konzentrationen von 1000 mg/l überleben können. Für die meisten Mikroorganismen liegt die Toxizitätsgrenze jedoch bei etwa 200 mg/l (Abbildung 11).

Bei einer Überlastung des Fermenters und einem daraus resultierenden Absinken des pH-Wertes verschiebt sich obiges Gleichgewicht (Glg.4) auf die Seite des undissoziierten Schwefelwasserstoffes, und die Hemmwirkung nimmt zu. Eine besonders starke Abhängigkeit vom pH-Wert liegt in einem Bereich zwischen pH 6 bis pH 8 vor, der für den Betrieb von Anaerobanlagen wichtig ist. Bei pH 6 liegen etwa 90 % des Gesamtsulfids als Schwefelwasserstoff vor, bei pH 8 hingegen weniger als 10 %.

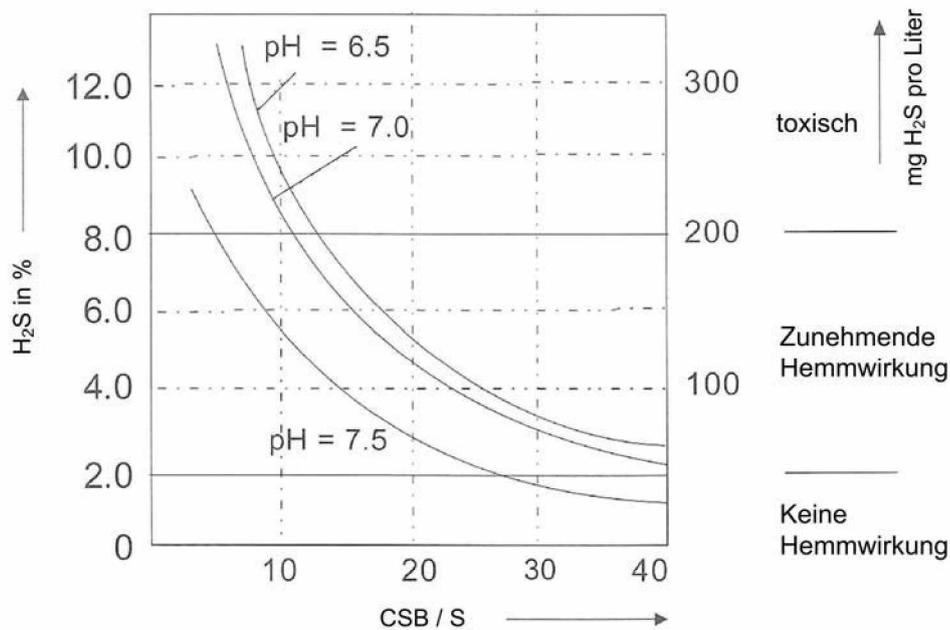
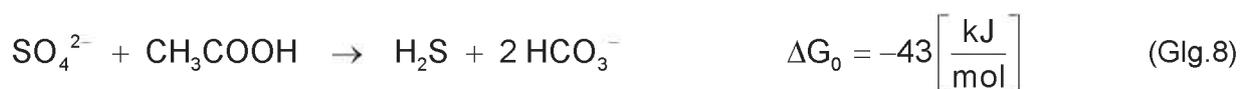
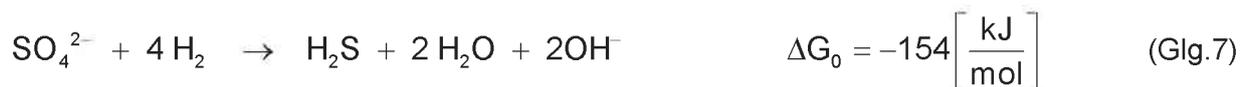


Abbildung 11 – Hemmwirkung von H<sub>2</sub>S bei 30 % CO<sub>2</sub> / 38°C / 10 g/l; organische Bestandteile als CSB [5]

Die Toxizität von H<sub>2</sub>S nimmt außerdem mit zunehmender Temperatur zu, darüber hinaus kann H<sub>2</sub>S auch durch Fällung essentieller Spurenelemente als unlösliche Sulfide indirekt eine Prozesshemmung verursachen. Maßnahmen, um einer hohen H<sub>2</sub>S-Konzentration entgegenzuwirken, sind unter anderem die Anhebung des pH-Wertes durch Natronlauge, die Reduzierung der Raumbelastung im Fermenter sowie die Zugabe von Eisensalzen, welche durch sulfidische Fällung Schwefel entfernen. [5]

Sulfate können ebenfalls zu Problemen führen, weil sulfatabbauende Mikroorganismen daraus Schwefelwasserstoff nach folgenden Reaktionen produzieren können:



Die freie Reaktionsenthalpie der sulfatverwertenden Reaktionen beträgt - 154 kJ/mol bzw. - 43 kJ/mol. Bei der Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff oder Essigsäure zu Methan betragen die freien Reaktionsenthalpien hingegen nur - 131,0 kJ/mol bzw. - 35,9 kJ/mol. Dadurch kommt es zu einer Hemmung der Methanogenese durch Konkurrenz um das Substrat Wasserstoff zwischen sulfatreduzierenden und methanogenen Mikroorganismen. Aus energetischen Gründen wird die Reduktion des Sulfates zu Schwefelwasserstoff der Methanbildung vorgezogen, für die Methanbildung fehlen der nötige Wasserstoff bzw. Essigsäure. Gleichzeitig hemmen die Sulfatverwerter mit ihrem Stoffwechselprodukt H<sub>2</sub>S die methanogenen Mikroorganismen. Aus diesem Grund wird z.B. bei der anaeroben Behandlung stark sulfathaltiger Abwässer ein zweistufiger Prozess empfohlen. [5] Die Auswirkungen der Sulfatreduktion bzw. die Konzentration an Schwefelwasserstoff beeinflussen die hydrolysierenden und versäuernden

Mikroorganismen nicht. Durch zweistufige Prozessführung kann in der ersten Stufe, bedingt durch den niederen pH-Wert, ein Großteil des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff mit dem Hydrolysegas entfernt werden. Dies bringt zwei entscheidende Vorteile mit sich. Zum Einen ist die Gefahr einer Hemmung durch Schwefelwasserstoff in der Methanstufe dadurch minimiert, zum Anderen ist der Anteil an Schwefelwasserstoff im Biogas der zweiten Stufe deutlich geringer. Falls das Gas der ersten Stufe getrennt erfasst und z.B. über einen Biofilter abgeleitet wird, vermindert dies die Notwendigkeit einer aufwendigen Gasreinigung und Korrosionsprobleme bei der anschließenden Gasverwertung. [23]

Die organischen Säuren (flüchtige Fettsäuren) gelangen zum Teil mit dem Substrat in die Fermenter oder werden im Verlauf der oben geschilderten, anaeroben Abbaureaktionen aus dem Substrat gebildet. Während eines stabilen Prozessverlaufes stehen die Säurebildung aus den Substraten und der Säureabbau in der acetogenen und methanogenen Phase im Gleichgewicht. Übersteigt das Angebot an freien Fettsäuren, aufgrund zu hohem Substratangebot oder schlechten Milieubedingungen in der Methanstufe die Abbaukapazität der Methanbakterien, kommt es zu einer Anhäufung an flüchtigen organischen Fettsäuren im Fermenter. [23]

Ähnlich wie bei der Hemmung durch Schwefelwasserstoff geht man davon aus, dass vornehmlich der undissoziierte Anteil der freien Fettsäuren für die Hemmeffekte verantwortlich ist. In dieser undissoziierten Form sind die freien Fettsäuren lipophil und können unkontrolliert in die Mikroorganismenzelle diffundieren. Durch das neutrale Milieu im Inneren der Zelle verschiebt sich obiges Dissoziationsgleichgewicht wieder zur Seite der dissoziierten Fettsäuren. Diese Dissoziation bewirkt eine Ladungsverschiebung innerhalb der Zelle, welche eine Denaturierung von Zellproteinen verursacht. [23]

Eine Anhäufung an organischen Säuren führt zunächst zum Absinken des pH-Wertes, vor allem bei ungenügender Pufferkapazität des Fermenterinhaltendes, einhergehend mit einem ansteigenden Kohlendioxidgehalt im Biogas. Der niedrige pH-Wert wirkt sich negativ auf die Methanbildung aus. Dieser Effekt wird verstärkt durch einen zunehmenden Anteil an hemmenden, undissoziierten organischen Säuren, einhergehend mit sinkendem pH-Wert. Bei pH-Werten von unter 7 können bei Konzentrationen von mehreren 100 mg/l Essigsäure Hemmerscheinungen auftreten. Für verzweigte Fettsäuren, wie Isobuttersäure oder Isovaleriansäure, kann die verträgliche Obergrenze bei unadaptierten Kulturen schon bei wenigen ppm (50 ppm für Isobuttersäure) undissoziiertem Fettsäureanteil liegen. Auch langkettige Fettsäuren, die beim anaeroben Fettabbau entstehen, hemmen in größeren Konzentrationen sowohl die acetogenen, als auch die methanogenen Mikroorganismen. Eine Hemmung kann schon bei 1,2 mM C<sub>12</sub> und C<sub>18</sub> eintreten. Es wurde eine 50 %-ige Inhibierung der Methanogenese bei 4,4 mM Ölsäure und bei 3,2 mM Linolsäure beobachtet. [23]

Eine Hemmung durch Ammoniak kann vor allem bei der Vergärung einweißhaltiger Roh- und Reststoffe auftreten, da durch die Aktivität proteolytischer Bakterien Ammoniumstickstoff freigesetzt wird. Die Hemmwirkung von Ammonium/Ammoniak beruht auf dem Dissoziationsgleichgewicht, welches mit steigenden pH-Werten in Richtung der undissoziierten und damit toxischen Form (NH<sub>3</sub>) verschoben wird (Glg.6).

Im üblichen pH-Bereich von Methangärungen (6,7 – 7,5) genügen oft bereits geringe Schwankungen, um eine Ammonium-Hemmwirkung auszulösen. Das Gleichgewicht ist wie beim Schwefelwasserstoff temperaturabhängig, wobei mit zunehmender Temperatur die NH<sub>3</sub>-Konzentration steigt. Der Gehalt an undissoziierten Ammoniak kann nach der folgenden Formel berechnet werden, in die sowohl der pH als auch die Temperatur Eingang findet [28].

$$\{NH_3\} = \frac{0,94412 * \{NH_4\}_{ges}}{1 + 10^{pK_A - pH}} \quad (Glg.9)$$

mit  $pK_A = 0,0925 + \frac{2728,795}{t + 273,15}$  (Glg.10)

wobei:

$\{NH_4\}_{ges}$	...	Gesamtammoniumgehalt in mg/l
$\{NH_3\}$	...	Ammoniakgehalt in mg/l
t	...	Temperatur in °C
pH	...	pH – Wert

Im Bereich von pH 5 bis 12 ergeben sich daraus für Temperaturen von 10 bis 50°C die folgenden Anteile an undissoziiertem Ammoniak in einer Ammoniumlösung (Verhältnis NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

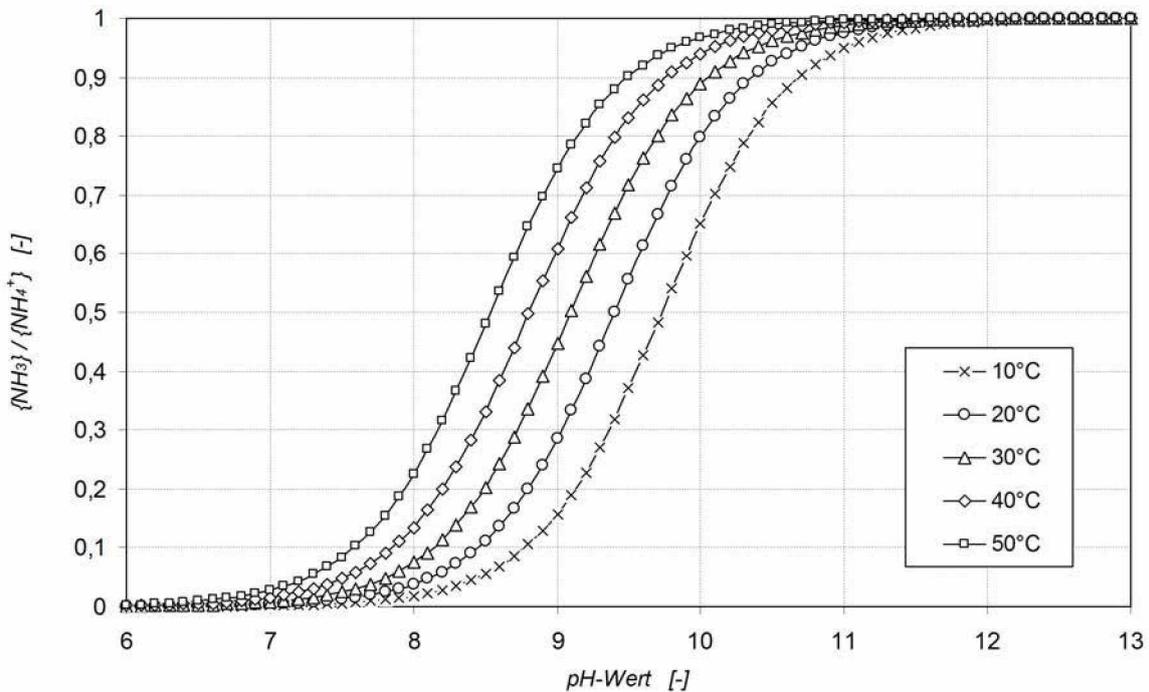


Abbildung 12 – Ammonium-/Ammoniakgleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert (ideal); berechnet nach [28]

#### 4.4. Eigenschaften und Zusammensetzung von Biogas

Biogas besteht hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid, ist ab einem Methangehalt von ca. 45 % entzündbar und enthält neben diesen Hauptbestandteilen auch einige Spurengase bzw. Verunreinigungen. Für ein typisches Biogas mit 60 % Methan und 40 % Kohlendioxid können die folgenden Gaseigenschaften im Vergleich zu Erdgas angegeben werden [5, 23, 29].

Tabelle 8 – Physikalische Eigenschaften von Biogas [5, 23, 29]

		Biogas	Erdgas (100 % CH <sub>4</sub> )
Heizwert (H <sub>u</sub> )	kWh/m <sup>3</sup>	~ 6,0 – 6,5	9,97
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1,2	0,72
Zündtemperatur	°C	700	650
Verbrennungsgeschwindigkeit	m/s	0,25	0,39
Zündgrenze (in Luft)	Vol.-%	siehe Abbildung 13	5 – 15
kritischer Druck	bar	75 - 89	47
kritische Temperatur	°C	- 82,5	- 82,5

Die Dichte von Biogas ist ab einem Methananteil von mehr als 65 Vol.-% im Regelfall kleiner als die Dichte der Umgebungsluft. Daher sammelt sich austretendes Biogas nicht immer am Boden, wie etwa Propan oder reines Kohlendioxid, sondern verflüchtigt sich abhängig von der Zusammensetzung. Eine Einschränkung der Nutzungsmöglichkeit von Biogas liegt in der Schwierigkeit der Verflüssigung, die nur bei sehr tiefen Temperaturen möglich ist. Die kritische Temperatur von Methan liegt bei - 82,5°C. Der Heizwert H<sub>u</sub> von Biogas ist abhängig vom Methananteil. Reines Methan hat einen Heizwert von 35,9 MJ/m<sup>3</sup> oder 9,97 kWh/m<sup>3</sup>. Der Heizwert von Biogas lässt sich grundsätzlich nach folgender Beziehung berechnen (Glg.11):

$$H_u = [c_{CH_4} * 35,883 + c_{H_2} * 10,783] \left[ \frac{MJ}{m^3} \right] = [c_{CH_4} * 9,968 + c_{H_2} * 2,995] \left[ \frac{kWh}{m^3} \right] \quad (Glg.11)$$

In Abbildung 13 ist der zündbare Bereich von Biogas/Luft-Gemischen aufgetragen. Biogas ist unterhalb eines Methangehaltes von 23 Vol.-% Methan nicht entzündbar. Bei einem Methangehalt von z.B. 70 Vol.-% ist ein Biogasgemisch zwischen 7 und 17 Vol.-% in Luft entzündbar.

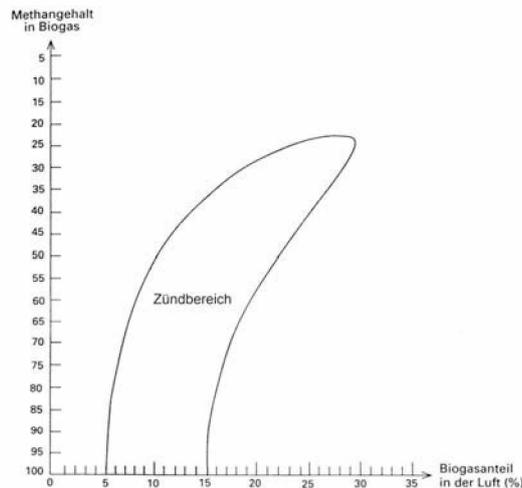


Abbildung 13 – Zündfähigkeit von Biogas in Abhängigkeit des Methangehaltes

Biogas enthält im Wesentlichen die in Tabelle 9 angeführten Bestandteile, wobei Methan den eigentlich nutzbaren „Wertstoff“ im Biogas darstellt.

Tabelle 9 – Typische Zusammensetzung und Inhaltsstoffe von Biogas [5]

Komponente	Konzentration	Anmerkungen
Methan CH <sub>4</sub>	50 – 75 Vol.-%	
Kohlendioxid CO <sub>2</sub>	25 – 50 Vol.-%	verringert Heizwert; verursacht Korrosion (Kohlensäure); kann alkalische Brennstoffzellen schädigen
Schwefelwasserstoff H <sub>2</sub> S	0 – 0,5 Vol.-%	verursacht Korrosion; verursacht SO <sub>2</sub> -Emissionen bei der Verbrennung; Katalysatorgift
Ammoniak NH <sub>3</sub>	0 – 0,05 Vol.-%	verursacht NO <sub>x</sub> -Emissionen bei der Verbrennung; schädigt Brennstoffzellen
Wasserdampf H <sub>2</sub> O	1 – 5 Vol.-%	Kondensatbildung führt zu Schäden durch Korrosion; Einfrieren
Staub	> 5 µm	kann Düsen, Rohrleitungen und Brennstoffzellen verstopfen
Stickstoff N <sub>2</sub>	0 – 5 Vol.-%	verringert Heizwert
Sauerstoff O <sub>2</sub>	0 – 2 Vol.-%	kann anaerobe Prozesse hemmen
Wasserstoff H <sub>2</sub>	0 - 500 ppm	kann auf Störungen im anaeroben Abbau hindeuten
Siloxane	0 – 50 mg/Nm <sup>3</sup>	wirkt abrasiv; bildet Ablagerungen

Die Ammoniakkonzentration im Biogas ist aufgrund der guten Löslichkeit im Gärrest bzw. dem Gleichgewicht zum Ammonium generell sehr niedrig (< 0,1 mg/m<sup>3</sup> Biogas). Beim Einsatz hoher Mengen an Co-Substraten und dabei vor allem bei Geflügelkot können die Konzentrationen 1 – 1,5 mg/m<sup>3</sup> Biogas überschreiten. Hohe Ammoniakkonzentrationen > 150 mg/m<sup>3</sup> können die Verbrennungseigenschaften und die Standzeiten von Motoren negativ beeinflussen. [5]

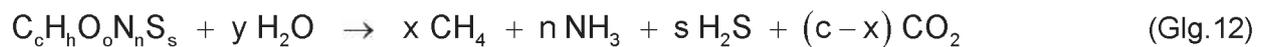
Das aus dem Fermenter entnommene Biogas ist vollständig mit Wasser gesättigt. Bei 35°C entspricht dies einem Wassergehalt von etwa 40 g/m<sup>3</sup> Biogas. Dieser hohe Wassergehalt kann zusammen mit Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid bei Kondensatbildung zu Korrosion führen. Daher wird Biogas zunächst entschwefelt und über Kondensattöpfe durch Abkühlung getrocknet. Aufgrund der Entschwefelung, welche meist über die gezielte Zugabe von Luft in den Fermenter auf mikrobiellem Wege erfolgt, finden sich im Biogas oft Spuren von Sauerstoff und Stickstoff. [5]

Die Konzentration von Chlor, Fluor, Mercaptanen bzw. Thiolen sowie BTEX und PAKs liegen meist unter den Nachweisgrenzen der gängigen Analysemethoden (0,1 mg/m<sup>3</sup> für Chlor, Fluor und Thiole sowie 1 mg/m<sup>3</sup> für BTEX und 0,01µg/m<sup>3</sup> für PAKs). [5]

Siloxane stellen eine eigene Gruppe von Verunreinigungen in Biogas dar. Diese organischen Silikonverbindungen bestehen aus einem Gerüst von Silikonen und Sauerstoffatomen. Sie sind typischerweise in Kosmetika, Detergentien, Druckfarben und Baumaterialien enthalten und finden so den Weg über die Kanalisation in die Abwasserbehandlungsanlagen und die Faultürme kommunaler Kläranlagen. Vor allem bei der Vergärung von kommunalem Klärschlamm aber auch beim Einsatz von manchen Lebensmittelrückständen und Industrieabfällen als Co-Substrate können die Siloxankonzentrationen im Biogas das empfohlene Limit von 0,2 mg/m<sup>3</sup> übersteigen. Bei der Verbrennung in Gasmotoren werden die Siloxane zu SiO<sub>2</sub> umgesetzt, welches sich an den Maschinenteilen und Rohrleitungen ablagern kann. Dies kann zu Verstopfungen und erhöhtem Abrieb führen. Die Auswirkung von Siloxanen auf die Verwertung von Biogas in Brennstoffzellen ist noch nicht vollständig erforscht. [5]

#### 4.5. Gaserträge und Methangehalte in Biogas

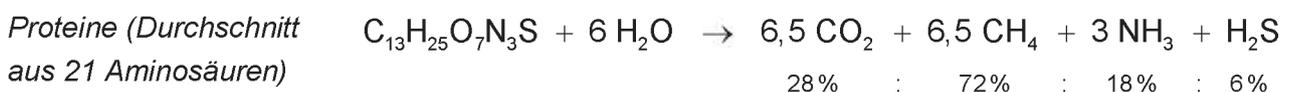
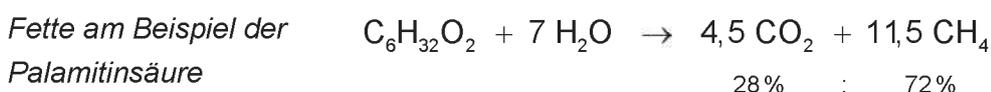
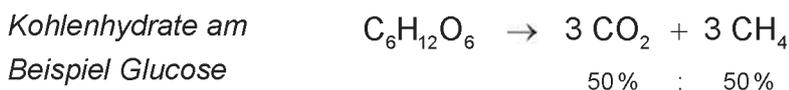
Die Reinheit und Qualität des Biogases sowie der Ertrag an Gas bzw. Methan werden maßgeblich von der stofflichen Zusammensetzung des Gärsubstrates bestimmt. Der Biogasertrag kann durch Anwendung einer chemischen Umsatzgleichung (Glg.12) theoretisch berechnet werden (modifiziert nach BUSWELL & MUELLER (1952) bzw. BOYLE (1976); [30, 31]).



wobei  $x = \frac{1}{8}(4c + h - 2o - 3n - 2s)$

$y = \frac{1}{4}(4c - h - 2o + 3n + 2s)$

Somit ergeben sich für einzelne Stoffgruppen beispielhaft folgende Umsatzgleichungen [5].



Generell ist die Gaszusammensetzung vom Oxidationsgrad der eingesetzten Substrate abhängig. Bei rein chemischer Betrachtung ergibt sich der in Abbildung 14 dargestellte Zusammenhang zwischen mittlerer Oxidationsstufe des Kohlenstoffs und Methangehalt im Biogas. [22]

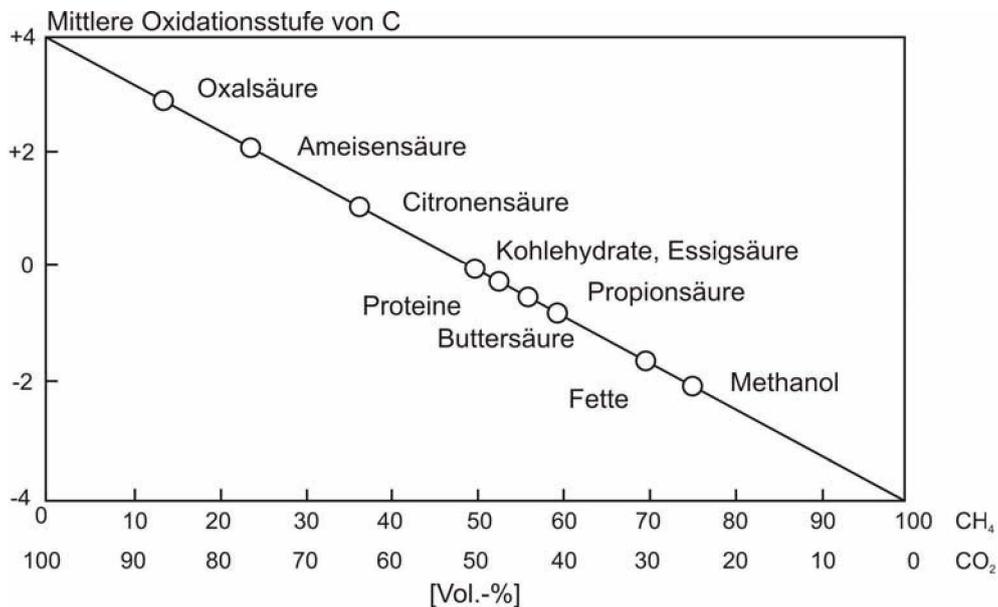


Abbildung 14 - Zusammensetzung von Biogas als Funktion der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs im Substrat (theoretisch berechnet); nach [22]

Die unter realen Prozessbedingungen erreichbaren Gaserträge und Methangehalte ausgewählter organischer Stoffgruppen zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10 – Biogasertrag und Methangehalt ausgewählter organischer Stoffe [22]

Stoffgruppe	Biogasertrag [NI/kg oTS]	Methangehalt [Vol.-%]	Heizwert [kWh/m <sup>3</sup> ]
Kohlenhydrate	700 - 800	50 - 55	5,0 - 5,5
Proteine	600 - 700	70 - 75	7,0 - 7,5
Fette	1000 - 1250	68 - 73	6,8 - 7,3
Bioabfall	350 - 500	55 - 68	5,5 - 6,8
Nachwachsende Rohstoffe	500 - 700	50 - 62	5,0 - 6,2

oTS ... organische Trockensubstanz

Die höchsten Biogaserträge können demnach bei der Vergärung fetthaltiger Substrate erreicht werden, wobei die in der Praxis tatsächlich erzielbaren Biogaserträge meist geringer sind. Die Gründe sind zum Einen, dass die zum Abbau verfügbaren Verweilzeiten aus Wirtschaftlichkeitsgründen eingeschränkt werden müssen und zum Anderen die mikrobielle Verfügbarkeit der einzelnen Stoffgruppen in der Regel durch einen unzureichenden mechanischen Aufschluss des Substrates ebenfalls eingeschränkt ist. Die maximalen Biogaserträge für gemischte organische Abfälle und nachwachsende Rohstoffe liegen in der Regel zwischen 700 – 1000 NI/kg organischer Trockensubstanz (oTS). Erträge über 1000 NI/kg oTS werden nur bei Substraten mit hohem Fettanteil erreicht. Für eine energetische Betrachtung ist neben der aus einem Substrat gewinnbaren absoluten Gasmenge auch der

Methangehalt entscheidend. Demzufolge werden, wie in Tabelle 10 angeführt, bei der Vergärung von Kohlenhydraten die niedrigsten Methangehalte im Biogas erzielt, wohingegen fett- und proteinhaltige Substrate zu den höchsten CH<sub>4</sub>-Gehalten führen. Bei der Vergärung komplexer organischer Stoffgemische stellt sich ein mittlerer Methangehalt ein, der zusätzlich von der Löslichkeit des Kohlendioxids im Gärsubstrat und vom Prozessverlauf beeinflusst wird. So sind aufgrund der Löslichkeit die tatsächlichen Methangehalte im Biogas etwas größer als die in Abbildung 14 dargestellten, errechneten Werte. [22]

Der aus Abfallstoffen und nachwachsenden Rohstoffen pro Masseinheit erzielbare Gasertrag hängt neben der Spezifik des Gärsubstrates vor allem von dessen Gehalt an organischer Trockensubstanz ab (Abbildung 15). So ist der Ertrag pro Tonne Rinder- und Schweinegülle im Vergleich zu nachwachsenden Rohstoffen und biogenen Abfallstoffen um das 4 bis 20-fache geringer, da die tierischen Exkremete weniger als 10 % oTS enthalten. Die meisten nachwachsenden Rohstoffe und biogenen Abfälle weisen einen doppelt bis dreifach so hohen Gehalt an organischer Trockensubstanz auf. Bei Fettabscheiderrückständen und Altfett, die bereits aufgrund der Zusammensetzung der Organik hohe Gaserträge liefern, liegen häufig gleichzeitig sehr hohe organische Trockensubstanzgehalte von über 70 % vor, weshalb diese Abfälle für die energetische Verwertung in Biogasanlagen besonders geeignet sind. [22]

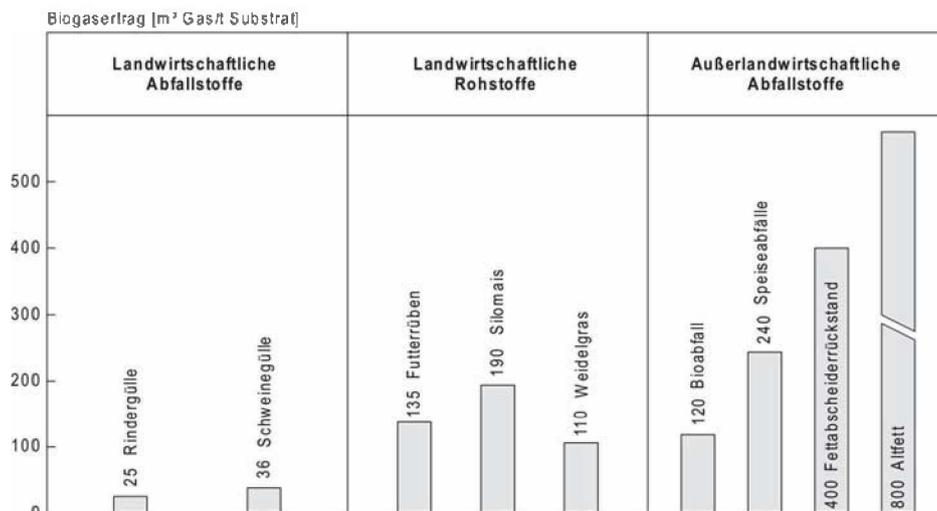


Abbildung 15 - Biogausausbeute verschiedener Substrate [22]

An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über die Gaserträge verschiedener Roh- und Reststoffe angeführt werden, eine detaillierte Aufstellung zu Gaserträgen, TS und oTS-Gehalten sowie Methanausbeuten verschiedenster Substrate wurde für die Wirtschaftlichkeitsberechnungen des Kapitels 12 aus unterschiedlichsten Quellen zusammengetragen. Einen Auszug aus der eigens erstellten Substratdatenbank zeigt Tabelle 26.

#### 4.6. Einsetzbare Substrate

Für die Biogaserzeugung sind sämtliche biogenen Roh- und Reststoffe geeignet, die anaerob weitgehend abbaubar sind und Hemm- bzw. Schadstoffe in so geringer Konzentration enthalten, dass weder der Gärprozess noch eine mögliche nachfolgende landwirtschaftliche Verwertung des

Gärrückstandes nachteilig beeinflusst wird. [29] Als Grundsubstrat von landwirtschaftlichen Biogasanlagen dient vorwiegend Flüssigmist (Gülle) bzw. Festmist. Zusätzlich zum Grundsubstrat werden heutzutage weitere Stoffe verwertet, die als Co-Substrate (z.B. landwirtschaftliche Abfälle) bezeichnet werden. Eine Co-Fermentation kann einerseits für den wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage notwendig sein (z.B. höhere spezifische Gasausbeute), aber andererseits auch einen Mehraufwand für den Betrieb der Anlage bedeuten (z.B. Substrataufbereitung, Hygienisierung). Vermehrt werden auch Anlagen mit nachwachsenden Rohstoffen (Energiepflanzen) als Grundsubstrat betrieben. [32]

Neben den vielfältigen Verarbeitungsrückständen aus der Nahrungs- und Agroindustrie spielen insbesondere Fettabscheiderrückstände, Flotatfette und Speiseabfälle als Co-Substrate eine bedeutende Rolle, da sie eine deutliche Steigerung der Biogasausbeute bewirken und damit die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen erheblich verbessern. [29]

Als Gärsubstrate zur Biogasproduktion kommen grundsätzlich eine Vielzahl an biogenen Roh- und Reststoffen in Frage (Abbildung 16):

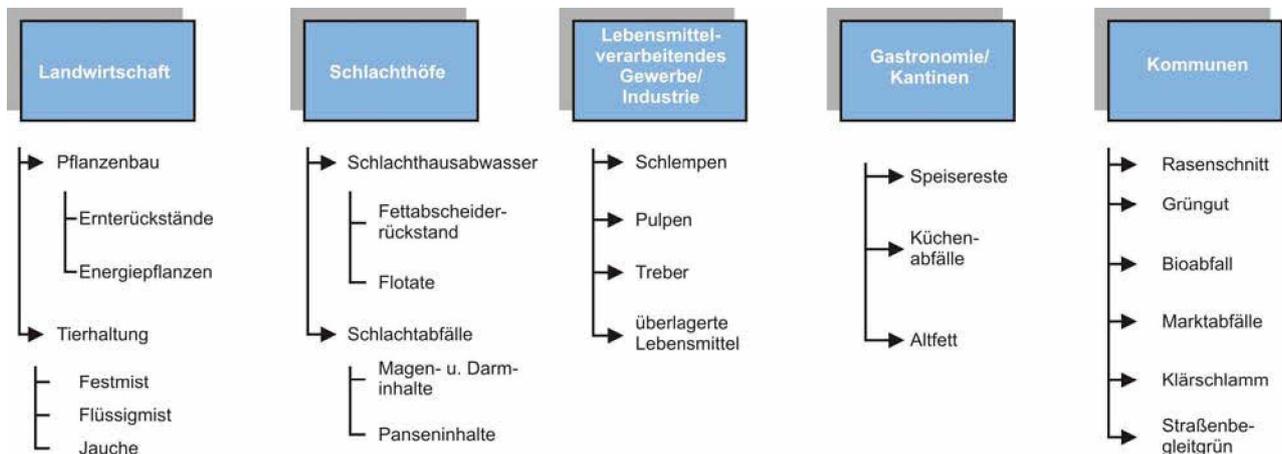


Abbildung 16 - Ausgangsstoffe für die Biogasproduktion [7]

### Landwirtschaftliche Substrate

Landwirtschaftliche Substrate werden in tierische und ein pflanzliche Komponenten unterteilt. Zum tierischen Anteil zählen einerseits die Ausscheidungen der einzelnen Nutztiere (Gülle und Festmist) und andererseits die bei der Schlachtung entstehenden Abfälle (z.B. Panseninhalt). Aufgrund der strengen Hygienevorschriften hält sich der Anfall von Schlachtabfällen im landwirtschaftlichen Bereich in Grenzen und wird dementsprechend auch in der Literatur nicht als landwirtschaftliches Substrat, sondern als fester industrieller Abfall eingestuft. Zur pflanzlichen Komponente zählen z.B. Ernterückstände aus der Landwirtschaft. [32]

In Biogasanlagen wird in der Regel **Flüssigmist (Gülle)** als Grundsubstrat eingesetzt. Gülle hat einen ausgewogenen Nährstoff- und Spurenelementgehalt, steigert durch den hohen Wassergehalt die Pump- und Fließfähigkeit des Gärgutes und wirkt pH-Wert-Schwankungen im Gärgut durch ihr Pufferungsvermögen für organische Säuren entgegen [7]. Die Methanausbeute aus der Gülle hängt vom Tierleistungsniveau und von der Fütterungsintensität ab. Rinder- und Schweinegülle werden bedingt durch die anfallenden Mengen und Fermentationseigenschaften bevorzugt. Im Vergleich zu Flüssigmist ist bei **Festmist** eine gesonderte Einbringung notwendig.

Aus heutiger Sicht ist das Einmischen des Festmistes in den flüssigen Wirtschaftsdünger die Vorzugsvariante für die Biogaserzeugung, aber auch Techniken zur direkten Feststoffeinbringung in den Fermenter werden in der Praxis eingesetzt. [24]

Unter **Reststoffen aus der Landwirtschaft** werden alle aus der Pflanzenproduktion resultierenden Stoffe verstanden (z.B. Kartoffeln, Kartoffelkraut, Rübenblatt, etc.). Diese Reststoffe sind wegen ihres hohen Kohlenstoffanteils und ihrer hohen Abbaubarkeit (Ausnahme: Stroh) als Co-Substrate gut geeignet. So kann eine optimale Mischung mit einem ausgewogenen C:N-Verhältnis für die Mikrobiologie erreicht und der Methanertrag wesentlich erhöht werden. [24]

### Nachwachsende Rohstoffe bzw. Energiepflanzen

In der Landwirtschaft wird zunehmend die Möglichkeit genutzt, spezielle Pflanzen zur Energiegewinnung anzubauen, die als Nachwachsende Rohstoffe (NaWaRo) oder Energiepflanzen bezeichnet werden. Diese werden entweder als Co-Substrat neben Gülle oder auch als reines Monosubstrat zu Biogas vergoren. Im letzteren Fall wird die erforderliche Trockensubstanzkonzentration – abhängig von der Wahl des Verfahrens – mit der Zugabe von Wasser erreicht. Zu den am häufigsten eingesetzten Energiepflanzen zählen Mais, Getreideganzpflanzen, Gräser mit hohem Biomasseertrag und Feldfrüchte (Rüben). Mit welchen Pflanzen der größtmögliche Ertrag erzielt wird bzw. welche Fruchtfolgen für eine ökologische Gasproduktion erforderlich sind, ist Gegenstand intensiver Forschungen und wird an dieser Stelle nicht genauer erörtert. Ein Kriterium für die Nutzung von Energiepflanzen ist jedenfalls, einen möglichst hohen Energieertrag pro Hektar bei niedrigen Ernte- und Bereitstellungskosten zu erreichen. [32]

### Rückstände aus der Lebensmittelindustrie

Organische Produktionsabfälle, vorrangig aus der Nahrungs- und Genussmittelindustrie (z. B. Brauereien, Brennereien, Kellereien, Zuckerindustrie), sind unter bestimmten Rahmenbedingungen für die Fermentation gut geeignet, da sie geringe Trockenmassegehalte aufweisen und meist biologisch leicht abbaubar sind. Bei Prozessrückständen der Lebensmittelindustrie handelt es sich um Abfälle aus der Lebensmittelherstellung und -verarbeitung, überlagerte Lebensmittel oder solche mit Transportschäden. Die Bandbreite der Substrate ist sehr weit und reicht von Melasse, Treber, Trester und Schlempe bis hin zu Molke und Rückständen der Stärkeindustrie. Außerdem können Reststoffe wie Glycerin aus der Biodieselproduktion oder Bleicherde aus der Raffination von Fetten zu dieser Gruppe gezählt werden. [24]

### Rückstände aus der Gastronomie

Reststoffe aus dem Gastronomiebereich werden nach ihrer Zusammensetzung in zwei Gruppen unterteilt. Auf der einen Seite gibt es die **Abfälle aus Backfabriken und Konditoreien** (Altbrot, Hefe, Backabfälle), die in ihrer Zusammensetzung relativ homogen sind und einen sehr hohen durchschnittlichen TS-Gehalt von 90 % aufweisen. Aufgrund des meist großen Stärkeanteils liefern sie einen hohen Biogasertrag. Auf der anderen Seite gibt es Reststoffe aus Gaststätten, Großküchen und Einrichtungen zur Gemeinschaftsverpflegung (Krankenhäuser, Altenheime etc.). Diese **Speiseabfälle** weisen sehr stark schwankende Nährstoff- und TS-Gehalte und damit auch Biogaserträge auf. [24] Für Küchen- und Speiseabfälle, die nicht mit unbehandelten, rohen

tierischen Nebenprodukten in Kontakt waren, gelten nationale Sammel- und Behandlungsvorschriften. In Österreich unterliegen diese Stoffe z.B. der Tiermaterialienverordnung (BGBl. II Nr. 484/2008) i.d.g.F. in der Bestimmungen über den Umgang mit Küchen- und Speiseabfällen, ehemaligen Lebensmitteln, Milch und Gülle festgehalten sind und speziell in Anhang IV die Verarbeitung derartiger Abfälle in Biogasanlagen geregelt wird.

### Stoffe nach der Nebenprodukte-VO (EG) Nr. 1774/2002

Bei Reststoffen des Schlachtungsprozesses handelt es sich um sehr nährstoffreiche Substrate mit einem einerseits hohen Methanertragspotenzial, aber andererseits einem hohem Risiko der Belastung mit pathogenen Mikroorganismen. Das wesentliche Risiko besteht darin, dass durch den Materialfluss auf Biogasanlagen Infektionsketten zwischen Tier und Tier sowie Tier und Mensch geschlossen werden. Maßnahmen zur Unterbrechung dieser Infektionsketten sind sowohl durch die Einhaltung rechtlicher Regelungen als auch durch technische Maßnahmen zur Pasteurisierung (siehe Kapitel 5.2.3) zu erfüllen.

In der Verordnung (EG) 1774/2002 werden tierische Nebenprodukte je nach Seuchenrisiko in drei Kategorien eingeteilt. Kategorie 1 umfasst all jene tierischen Nebenprodukte, die ein hohes Risiko für Mensch, Tier und Umwelt (hygienisches Risiko, BSE-Risiko, etc.) darstellen. Material dieser Kategorie darf prinzipiell nicht in Biogasanlagen verwertet werden. Kategorie 3 enthält jene tierischen Nebenprodukte, die von schlacht- bzw. genusstauglichen Tieren stammen, aber nicht für den menschlichen Verzehr bestimmt sind. Kategorie 2 umfasst all jene tierischen Nebenprodukte, die in keiner anderen Kategorie aufgelistet sind. Material dieser Kategorie – außer Gülle, von Magen und Darm getrennter Magendarminhalt, Milch und Kolostrum – muss vor der Fermentation bei 133°C und 3 bar für mindestens 20 min drucksterilisiert werden. Dabei darf die Partikelgröße nicht über 50 mm liegen. Tierische Nebenprodukte der Kategorie 3 können nach einer Vorzerkleinerung auf 12 mm Partikelgröße und einer anschließenden 60-minütigen Pasteurisierung bei 70°C in Biogasanlagen verwertet werden. [24] Bei einer Behandlung mehrerer vermischter Materialien muss immer die jeweils strengste, gesetzlich vorgeschriebene Behandlungsvorschrift durchgeführt werden.

### Kommunale und gewerbliche Reststoffe

In diesen Bereich fallen zum Einen **Rückstände aus der Landschaftspflege** wie Gras und Laub, die abhängig von ihrem Ligningehalt mehr oder weniger gut für die Fermentation geeignet sind. Zum Anderen zählen **Reststoffe aus der Biotonne** dazu, welche im Allgemeinen aufgrund ihres hohen Störstoffgehaltes und ihrer heterogenen Zusammensetzung unter die schwer vergärbaren Stoffe einzuordnen sind. Für die Behandlung fester Bioabfälle aus der kommunalen Sammlung spielt die Co-Fermentation deshalb bislang eine untergeordnete Rolle. Die anaerobe Fermentation eignet sich gut für strukturschwache und wasserreiche Abfälle, enthaltene Stör- und Schadstoffe können sich jedoch negativ auf den Gärprozess auswirken und sowohl die Qualität des Gärrückstandes mindern, als auch die Ausbeute an Biogas reduzieren. [24]

Auch **Klärschlämme** fallen in diesen Bereich, die jedoch bei der Nutzung in Biogasanlagen und bei der Ausbringung des Gärrestes erhebliche Probleme in rechtlicher Hinsicht verursachen können. [24] Die anaerobe Stabilisierung von Schlämmen aus der biologischen

Abwasserreinigung kommunaler Anlagen erfolgt gleich wie bei der Biogaserzeugung in einem Fermenter (Faulturm), dient jedoch bei der Abwasserreinigung in erster Linie der Reduktion des anfallenden Klärschlammes bzw. des organischen Anteiles des Schlammes und dessen Stabilisierung. Das entstehende Klärgas wird direkt zur Energieversorgung der Kläranlage verwendet. Seit der Forcierung der Biogaserzeugung und aufgrund einer unzureichenden Auslastung der Faultürme auf Kläranlagen gibt es allerdings an vielen Standorten Überlegungen zur Mitvergärung von Co-Substraten sowie mal mehr, mal weniger erfolgreiche praktische Beispiele zur Umsetzungen dieses Ansatzes. [32]

## 5. Stand der Technik im Bereich Biogas

Nach der Vorstellung des grundlegenden Aufbaus einer Biogasanlage wird auf den folgenden Seiten unterteilt in die Hauptkapitel „Technologie der Biogaserzeugung“, „Technologie der Biogasaufbereitung“, „Technologie der Biogasverwertung“ sowie „Verwertung von Gärreste“ der aktuelle Stand der Technik erhoben. Dabei konzentrieren sich die Betrachtungen schwerpunktmäßig auf die laut Tabelle 4 in Österreich derzeit vorherrschenden Verfahrensparameter und Anlagentechnik. Diese Kapitel bilden die Grundlage für die weiter unten folgenden Betrachtungen zum Vergleich konventioneller Biogasanlagen mit solchen, die im Anlagenverbund mit Zementwerken arbeiten.

### 5.1. Aufbau einer Biogasanlage

Grundsätzlich sollte die anlagentechnische Gestaltung einer Biogasanlage darauf abzielen, optimale Lebensbedingungen für die Mikroorganismen des anaeroben Abbaus zu schaffen und zu erhalten. Eine Biogasanlage zur Nassvergärung von Substraten ist im Allgemeinen wie folgt aufgebaut (Abbildung 17):

Biogas-Anlage

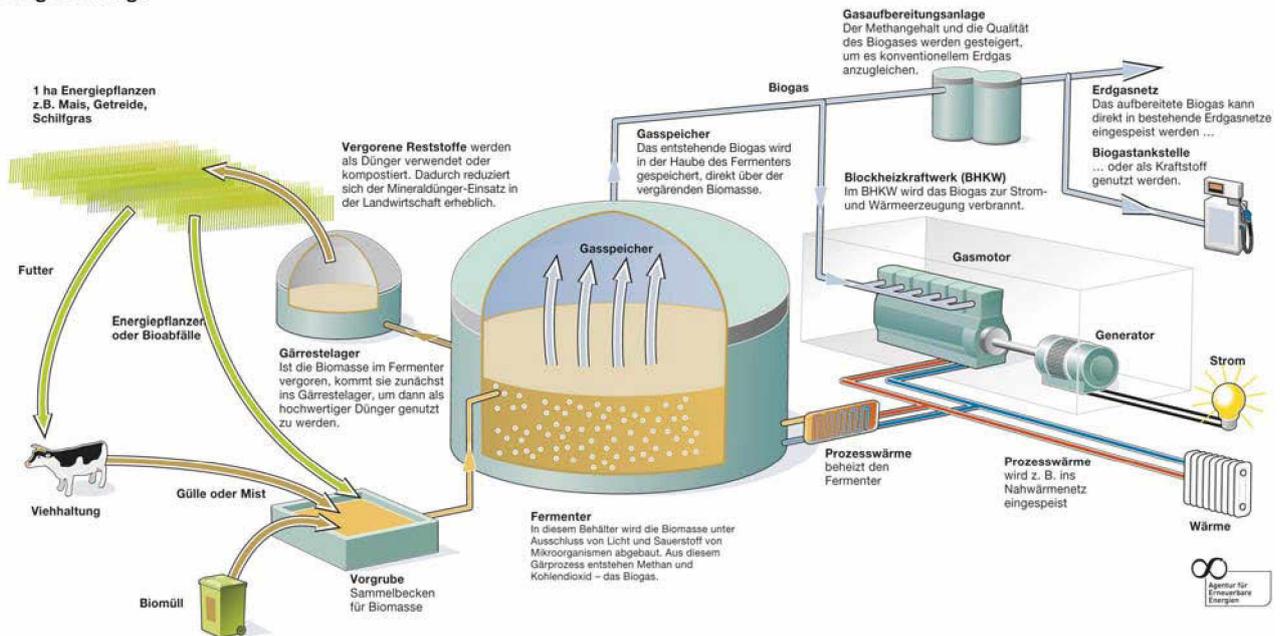


Abbildung 17 - Allgemeines Schema einer Biogasanlage zur Nassvergärung [33]

Das zentrale Aggregat stellt der Fermenter dar, in den die Substrate wie z.B. Gülle und/oder organische Reststoffe möglichst gleichmäßig aus einem Misch- bzw. Lagertank eingebracht werden. Der Gärrest aus dem Fermenter wird meist zwischengelagert und kann unter Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben (DüngerVO) auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden. Das Biogas sammelt sich im Fermenter und wird nach der Aufbereitung (Entschwefelung, Trocknung) entweder zur Erzeugung von Strom und Wärme in einem BHKW verbrannt oder nach weitergehender Aufbereitung ins Erdgasnetz eingespeist bzw. als Treibstoff verwendet.

Dieser Ablauf stellt ein gängiges Konzept einer Biogasanlage dar, wobei alle Anlagen die Verfahrensschritte Substrataufbereitung, Biogasreaktor (Fermenter), Nachgärraum (Gärrestlager), Gasspeicherung und -verwertung sowie Gärrestbehandlung umfassen. Wesentliche Unterscheidungsmerkmale von Anlagensystemen finden sich erst in der Verfahrens- und Betriebstechnik der Anlagen. Es existieren keine „Typenanlagen“ für einen jeweils spezifischen Einsatzbereich, sondern alle Anlagen werden individuell angepasst an die jeweiligen Substrat- und sonstigen Rahmenbedingungen geplant und errichtet [15]. Aufgrund der umfangreichen Möglichkeiten der Anlagengestaltung wird hier nur auf die wichtigsten Aggregate eingegangen.

## 5.2. Technologie der Biogaserzeugung

Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Verfahrensmerkmale der Biogasproduktion sowie der Substratanlieferung und - einbringung bzw. der Fermentertechnik beleuchtet.

### 5.2.1. Verfahrensmerkmale der Biogaserzeugung

Die große Zahl verschiedener Biogasverfahren lässt sich auf wenige typische verfahrenstechnische Varianten zurückführen (Abbildung 18).

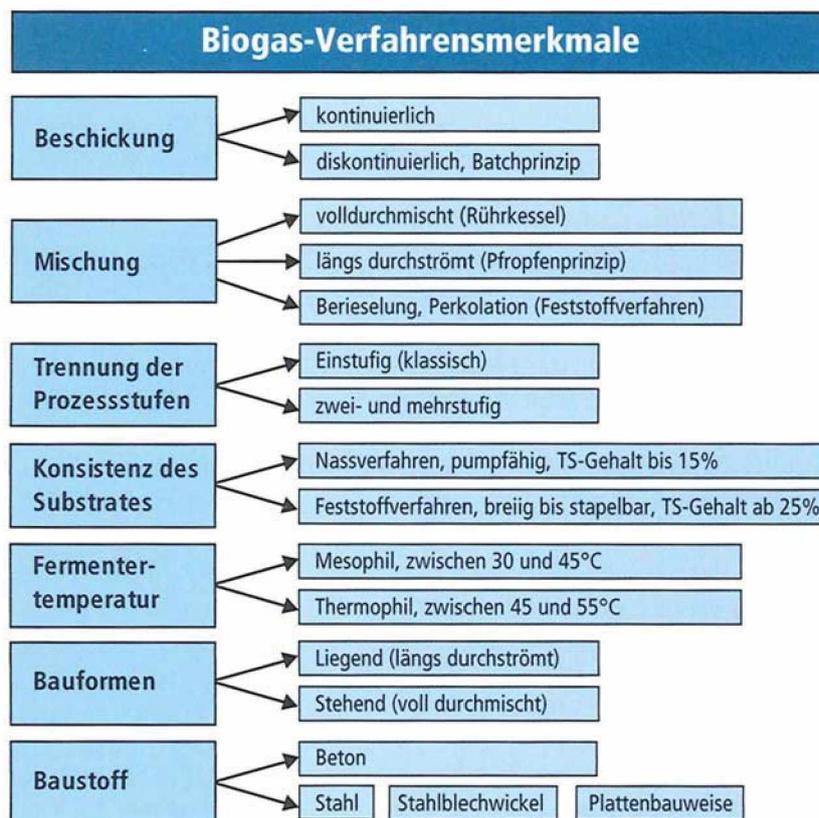


Abbildung 18 - Unterschiede und Merkmale verschiedener Biogasverfahren [18]

Unter den am Markt angebotenen Biogasanlagen-Systemen lassen sich prinzipiell Nassvergärungs- und Trockenvergärungsanlagen unterscheiden. Ganz grob kann festgehalten werden, dass Nassvergärungsanlagen den Biogasreaktor bei Trockensubstanzgehalten (TS-Gehalten) zwischen 5 – 15 % betreiben, wobei sich die obere Grenze aus der Pumpfähigkeit der

Substrate und die untere Grenze aufgrund der Wirtschaftlichkeit (zuviel Wasser) ergibt. Trockenvergärungssysteme, die streng genommen als Feststoffverfahren bezeichnet werden sollten, arbeiten mit stapel- und schütffähigem Material bei TS-Gehalten von über 25 %. [15, 18]

Trockenvergärungssysteme haben sich derzeit noch nicht durchgesetzt, sind aber aufgrund der einfacheren Bauweise (keine Pumpen und Rührwerke) im Vergleich zu Nassgäranlagen interessant. Derzeit ist der manuelle Bedienungsaufwand zur Beschickung der Systeme ein eindeutiger Nachteil. Das dürfte auch einer der Gründe für die noch nicht erfolgte Marktdurchdringung sein. Zu diesen Verfahren zählen der sogenannte „ANACOM“-Fermenter und die Trockenfermentation nach dem Garagensystem bzw. in Folienschläuchen. [34]

Bei den Nassverfahren kann nach der Art der Beschickung unterschieden werden, wobei im sogenannten Batch-Verfahren (Abbildung 19) der ganze Faulbehälter auf einmal gefüllt wird. Die Charge fault bis zum Ende der gewählten Verweilzeit aus und wird bis auf einen Teil des Faulschlamm, der als Impfschlamm zurückbleibt, entleert. Um einen Batch-Fermenter zügig befüllen zu können, braucht man einen ebensogroßen Vor- und Lagerbehälter, wodurch das Verfahren teuer wird. Außerdem stört die unregelmäßige Gasproduktion, die zum Teil aufgrund der Lagerzeiten schon im Vorbehälter einsetzen kann. Aus diesen Gründen haben Batch-Verfahren in der Nassvergärung außer bei der Bestimmung des Gasertrags in Laborversuchen bei Großanlagen kaum Bedeutung. [18]

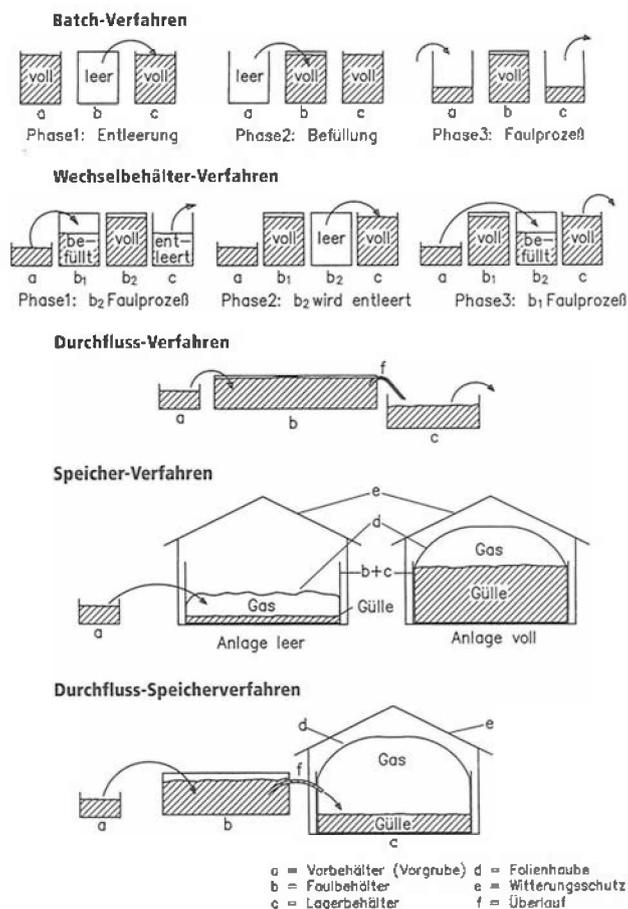


Abbildung 19 - Funktionsschema typischer Biogasverfahren [18]

Gleiches gilt für reine Speicherverfahren, bei denen Fermenter und Lagerbehälter nicht getrennt sind. Es erfolgt die direkte Zugabe von Substrat in den Behälter, wodurch der Füllstand steigt und die Gasproduktion einsetzt. Beim Entleeren des ausgefaulten Substrates wird der Behälter bis auf einen kleinen Rest entleert (Impfslamm) und neuerlich befüllt, wobei die Gasproduktion mit dem Füllstand im Behälter schwankt. [18]

Die meisten Biogasanlagen weltweit arbeiten nach dem Durchflussverfahren entweder in reiner Form oder kombiniert mit dem Speicherverfahren. Dabei sind die Fermenter ständig gefüllt und werden kontinuierlich mit Substrat beschickt, wobei gleichzeitig mit der Beschickung Gärrest aus dem Fermenter entnommen und in einen Lagerbehälter ausgetragen wird. Vorteilhaft sind die gleichmäßige Gasproduktion, die gute Faulraumauslastung und damit eine kostengünstige, kompakte Bauweise mit niedrigen Wärmeverlusten. Nachteilig ist, dass je nach Rührtechnik und Behälterttyp Frischsubstrat mit ausgefaultem Material vermischt wird, wodurch einerseits die Hygienisierung beeinträchtigt wird und andererseits unvergorenes Material auch direkt aus dem Fermenter wieder ausgetragen werden kann. Dadurch kann für die Verweilzeit des Substrates nur eine mittlere, errechnete Verweilzeit angegeben werden. In der Praxis wird dieser Wert bei volldurchmischten Anlagen deshalb von vornherein höher angesetzt, um eine angemessene Ausfäulung der Substrate sicherzustellen. Alternativ können Anlagen nach dem Pfropfenstromverfahren oder mehrstufig (Trennung der Hydrolyse- und Methanogenese) bei gleichzeitiger Vergleichmäßigung der Verweilzeitverteilung betrieben werden. [18]

Bei der Kombination eines Durchflussfermenters mit einem Speicherbehälter wird der ursprünglich offene Lagerbehälter eines Durchflussverfahrens mit einer Abdeckung versehen und dient als Nachgärbehälter. Ursprünglich wurden die Lagerbehälter vor allem zur Vermeidung von Stickstoffverlusten abgedeckt, heutzutage geht man vermehrt dazu über diese wie den Fermenter auch mit Rührwerken, Wärmedämmung und Heizung auszustatten. Vor allem bei hoch belasteten Fermentern können bei heute üblichen Lagerzeiten von bis zu 7 Monaten 20 bis 40 % des gesamten Gasertrages aus dem Nachgärbehälter kommen. [18]

Eine oberirdische Anordnung der Behälter wird meist bei hohem Grundwasserstand gewählt, hat den Vorteil der geringeren Kosten für Erdarbeiten und Dämmmaterialien allerdings größere Wärmeverluste im Winter und ab 6m Behälterhöhe auch höhere Baukosten. Völlig versenkte Anlagen verändern das Landschaftsbild nicht und haben einen geringeren Prozessenergiebedarf durch den umgebenden und isolierenden Erdboden. Allerdings ist mit höheren Investitionskosten durch die Erdbewegungen und für die Ausrüstung mit teuren, feuchtigkeitsbeständigen Dämmstoffen zu rechnen. [18]

### 5.2.2. Substratanlieferung, -lagerung und -einbringung

Der Verfahrensbereich „Anlieferung“ ist nur für Anlagen von Bedeutung, die betriebsfremde Substrate einsetzen. Die Lagerung ist notwendig, um eine für die Biozönose im Fermenter möglichst gleichmäßige Mischung aus verschiedenen Ausgangsstoffen herzustellen, mit der die Fermenter beschickt werden. Die Dimensionierung der Lager muss sich dabei nach den Liefermengen und -intervallen sowie den täglichen Einbringungen in den Fermenter richten. Bei geruchsintensiven Stoffen (z.B. Altfett) ist auf eine geschlossene Lagerung mit entsprechender

Abluftreinigung zu achten. Werden tierische Nebenprodukte (z.B. Speise- oder Schlachtabfälle – s. auch Verordnung (EG) Nr. 1774/2002 und BioAbfV) eingesetzt, muss je nach Material eine mehr oder weniger strikte Trennung zwischen Annahmestation und Lager vom landwirtschaftlichen Betrieb (Tierhaltung) gegeben sein. Ebenso ist eine Durchmischung von hygienisch bedenklichem und unbedenklichem Material nach Passage einer Pasteurisierung auszuschließen. Vor dem Fermenter wird beim Einsatz von Co-Substraten häufig eine kalte Zwischenlagerung installiert. Mit entsprechender Zerkleinerungstechnik wird aus einzusetzenden Feststoffen und bedarfsweise Flüssigkeit ein Brei hergestellt, der dann über Tage und Wochen unter Umgebungstemperatur gelagert wird und dabei versäuert. Dadurch wird ein effektiver Aufschluss der Substrate erreicht und die Fermenterbefüllung kann automatisiert direkt aus dem Lagerbehälter erfolgen. Nachteilig kann eine Geruchsentwicklung während der Sommermonate sein. Außerdem ist zu klären, ob sich die Substrate während der Lagerdauer entmischen. [18, 24]

Die Einbringung in den Fermenter kann über eine Vorgrube bzw. einen Vorlagebehälter mit einem Fassungsvermögen von etwa 3 – 5 Tagesmengen an Substrat erfolgen, wobei dieses System meist an landwirtschaftlichen Anlagen zum Einsatz kommt, an denen vorwiegend flüssige Substrate chargiert werden. Unter indirekter Zugabe von Substraten versteht man jene Lösungen, welche Feststoffe über einen Flüssigkeitsstrom (meist dem Fermenterinhalt selbst) eintragen. Dazu zählen Einspülschächte in offener und geschlossener Ausführung sowie die Feststoffzugabe über Druckleitungen. Bei der direkten Zugabe kommen Schneckenförderer, Futtermischer oder auch spezielle Dosierstationen bzw. hydraulische Einbringvorrichtungen zum Einsatz, wobei die Auswahl nach den Kriterien „zu erwartender Störstoffanteil“, „Wartungsintensität“, „Automatisierungsgrad“ sowie „Strombedarf“ erfolgt. [18]

Der Materialfluss innerhalb der Anlage bzw. zwischen den Behältern wird bei Nassvergärungsanlagen über Pumpen bewerkstelligt. Dabei kommen bei dünnflüssigen Substraten mit weniger als 8 % TS-Gehalt vorwiegend Kreiselpumpen zum Einsatz, da sie einfach und robust gebaut sind. Eine Sonderform der Kreiselpumpen stellen Schneidpumpen dar, welche durch gehärtete Laufradkanten und Gegenschneiden am Gehäuse langfaserige Bestandteile wie Stroh und Futterreste fördern und gleichzeitig zerkleinern können. Verdrängerpumpen werden bei Substraten mit höheren Trockenmassegehalten eingesetzt, sind selbstansaugend, wesentlich druckstabiler als Kreiselpumpen und können in beide Richtungen fördern. Von den verschiedenen Verdrängerpumpen kommen an Biogasanlagen vorwiegend Exzentrerschneckenpumpen und Drehkolbenpumpen zum Einsatz. [18]

### 5.2.3. Substrataufbereitung

Zu den Verfahren der Aufbereitung zählen vor allem die Konservierung, Zerkleinerung und Pasteurisierung. Um die bereits erwähnt kontinuierliche Beschickung des Fermenters mit gleichbleibendem Substratmix während des gesamten Jahres sicherzustellen, müssen saisonal anfallende Rohstoffe entsprechend konserviert werden. Hier kommt üblicherweise eine angepasste Siliertechnik zum Einsatz. Für einen ausreichenden und zügigen Abbau der zugeführten organischen Substanz im Fermenter ist eine große Angriffsfläche für die Bakterien wichtig. Dies gilt besonders für langfaserige Substrate (Stroh, Gras, etc.), deren Struktur aufgebrochen und aufgeschlossen werden muss. Durch eine Zerkleinerung dieser Substrate vor

der Beschickung des Fermenters bzw. der Vorgrube kann die Abbaugeschwindigkeit erhöht werden. Dadurch werden höhere Abbauraten bei kürzeren Verweilzeiten ermöglicht, wodurch die Effektivität der Fermentation erheblich gesteigert werden kann. Darüber hinaus werden durch langfaserige Stoffe verursachte Probleme wie Verminderung der Pumpfähigkeit, Verstopfung von Leitungen, Festsetzung von Rührwerken und Neigung zur Schwimmdeckenbildung vermieden. Strukturstarke Substratbestandteile werden deshalb vor der Beschickung in den Fermenter durch Dosiervorrichtungen mit Schneidwerkzeugen oder in der Vorgrube durch Schneidrührwerke oder -pumpen zerkleinert, wobei diese vor einer eventuell notwendigen bzw. vorgeschriebenen Pasteurisierung erfolgt. [24]

#### 5.2.4. Gaserzeugung und Fermentertechnik

Bei der Nassvergärung können stehende und liegende Fermenter zum Einsatz kommen. Liegende Fermenter aus Beton haben einen rechteckigen oder quadratischen Querschnitt und zeichnen sich durch eine sehr große Einsatzvariabilität aus. Gewöhnlich wird in der Praxis die liegende, manchmal auch leicht geneigte röhrenförmige Bauform, in Stahl- oder in Betonausführung, gewählt. Die liegende Bauweise hat den Vorteil, dass leistungsfähige, funktionssichere und energiesparende Rührwerke eingesetzt werden können, die eine Pfropfenströmung im Fermenter erzeugen, welche bei gleicher Abbaurate durch prozessbiologische Vorteile kürzere Verweilzeiten als in stehenden, vollaufmischenden Fermentern ermöglicht. Außerdem sind höhere Faulraumbelastungen möglich ( $7 - 10 \text{ kg oTS/m}^3$ ). Die im Verhältnis zum Volumen relativ große Oberfläche bringt aber größere Wärmeverluste mit sich, wodurch der Materialbedarf für Bau und Isolierung steigt. Aufgrund des Platzbedarfs sind liegende Fermenter in ihrem Volumen heute auf etwa  $1000 \text{ m}^3$  begrenzt. [18, 34]

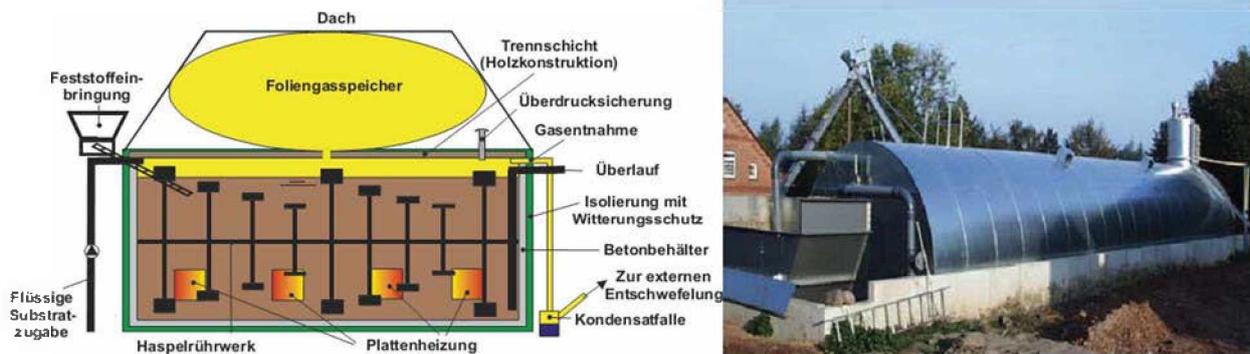


Abbildung 20 - Aufbau und Beispiel eines liegenden Fermenters [24]

Stehende Fermenter (auch Rührkesselfermenter) werden üblicherweise in zylindrischer Bauweise errichtet, sind voll durchmischend und zeichnen sich durch weitgehend variable Faulraumvolumina aus. Heute ist man in der Lage Gärraumvolumina von bis zu  $6000 \text{ m}^3$  und mehr sicher zu betreiben. Durch die Durchmischung des Substrates im Fermenter wird man den Milieuanprüchen der einzelnen Bakteriengruppen (Hydrolyse bzw. Methanogenese) allerdings nicht wirklich gerecht. Diese suboptimalen Bedingungen werden in der Praxis durch relativ lange Verweilzeiten wieder wettgemacht [34]. Unterschiedliche Literaturquellen geben eine maximale Faulraumbelastung von  $3 \text{ bis } 5 \text{ kg oTS / m}^3 \text{ Fermentervolumen und Tag an}$ . [18, 24]

Die Behälterhülle wird in der Regel aus Beton oder Stahl gefertigt, wobei es preislich kaum einen Unterschied zwischen beiden Materialien gibt. Vorteil von Beton ist, dass er statische und dynamische Lasten schwerer Aggregate gut aufnehmen kann. Für Stahl spricht, dass der Behälter und die Ausrüstung teilweise oder vollständig vorgefertigt werden können, wodurch kürzere Bauzeiten ermöglicht werden. Beide Behälterhüllen müssen isoliert werden. Stahlbehälter werden oberirdisch gebaut, Betonbehälter können auch ins Erdreich gesetzt werden. Auf den Betonbehälter kann eine Holzdecke gelegt werden, welche kostengünstig und trotzdem wenig korrosionsanfällig ist. In einer Betondecke können wiederum Rührwerke und andere Einrichtungen preiswert montiert werden. Qualität und Gasdichtheit sind wichtige Kriterien bei der Auswahl des Betons, ebenso ist auf die Korrosion durch schwefelige Säuren im Gasraum zu achten. Bei Fermentern aus Stahl wird vorwiegend auf emaillierten, verzinkten Baustahl zurückgegriffen, im korrosionsgefährdeten Gasraum sollte Edelstahl zum Einsatz kommen. [18] Als Dämmmaterial kommen vorwiegend Mineralwolle und Kunstschaumstoffe wie Polystyrol und Polyurethan zum Einsatz. Alternativ zu einem geschlossenen Fermenter kann bei größeren Durchmessern auch eine gasdichte Folienhaube, welche gleichzeitig als Gasspeicher dient, verwendet werden. Hier gibt es die Möglichkeiten einer einfachen EPDM-Folie (1,2 bis 1,5 mm dick) mit einer Holzsparrenunterkonstruktion, einer PVC-Gewebefolie mit Mittelstütze bei größeren Anlagen oder auch einer Doppelfolie in Form eines Tragluftdaches. [18]

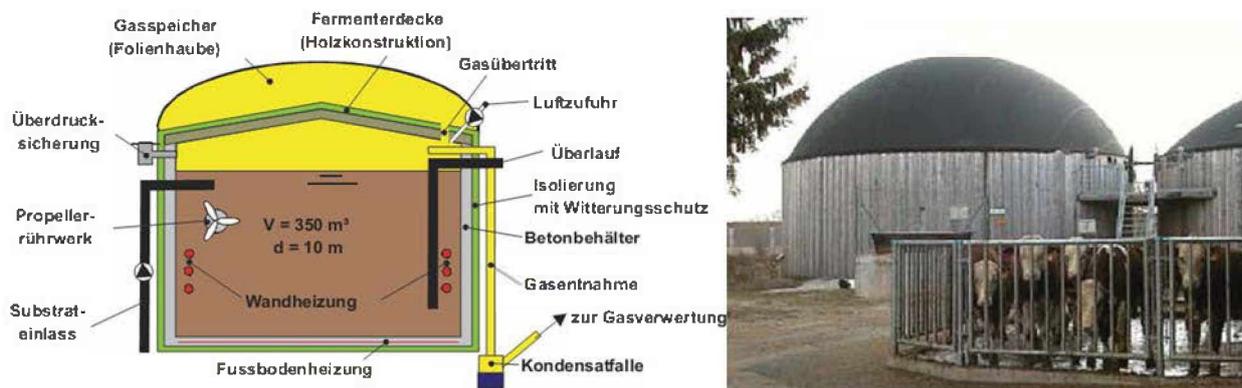


Abbildung 21 - Aufbau und Beispiel eines stehenden Fermenters [24]

Eine Voraussetzung für einen gleichmäßig verlaufenden Gärprozess ist eine konstante Substrattemperatur. Die dafür benötigte Wärmemenge wird bei Biogasanlagen in der Regel durch die Abwärme des BHKW geliefert und ist in ausreichender Menge vorhanden. In horizontalen Fermentern sorgen meist Rührwellenheizungen für eine gute Wärmeübertragung. In stehenden Behältern werden vorwiegend Boden- oder Wandheizungen eingesetzt. Bei Bodenheizungen werden in den Fermenterboden Kunststoffheizspiralen verlegt und der Vor- und Rücklauf über je einen Verteiler parallel geschaltet, um den Strömungswiderstand gering zu halten. Weit verbreitet sind Wandheizungen, für die zwei Varianten einsetzbar sind. Kunststoffheizrohre werden ähnlich wie bei der Fußbodenheizung in den Beton eingegossen. Eine bessere Wärmeübertragung liefern mit einigem Abstand an der Betonwand befestigte Edelstahl- oder Kunststoffrohre in zwei oder mehr Heizkreisen. Voraussetzung für eine effektive Temperaturübertragung ist das Umspülen der Rohre mit Substrat. [24] Der Wärmeeintrag kann auch über externe Wärmetauscher erfolgen,

über welche das Rohsubstrat im Gegenstromverfahren mit dem Warmwasser aus dem BHKW aufgeheizt und vorgewärmt in den Fermenter eingetragen wird. Zum Einstellen der optimalen Temperatur im Fermenter wird das Substrat über die Wärmetauscher solange im Kreis gepumpt, bis das Temperaturoptimum erreicht ist. [7]

Fermenter und Nachgärbehälter müssen außerdem mit Rührwerken ausgestattet sein, um frisch zugegebenes Material ausreichend mit Bakterien zu versorgen und eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen. Außerdem verhindert eine effektive Rührtechnik die Bildung von Schwimm- und Sinkschichten und wirkt sich positiv auf den Stoffwechsel der Bakterien aus, da Gasblasen ausgetrieben und frische Nährstoffe herangeführt werden. Zu intensives Rühren ist aufgrund einer möglichen Zerstörung der sich ausbildenden Mikrogranula jedoch unbedingt zu vermeiden. Die Rührintervalle sind abhängig von der Art des Rührwerks bzw. der Art des Substrats und sind deshalb für jede Anlage individuell zu gestalten [24]. Grundsätzlich kann das Rühren auf mechanischem Weg durch im Fermenter laufende Einrichtungen, hydraulisch durch außerhalb angeordnete Pumpen oder durch Ausnutzen des selbsterzeugten Gasdruckes bzw. pneumatisch durch Einpressen von Biogas erfolgen. Am häufigsten werden mechanische Rührwerke eingesetzt, zu denen Haspel-, Paddel- und Propellerrührwerke mit oder ohne Tauchmotor zu zählen sind. [18]

### **5.3. Technologie der Biogasaufbereitung**

Nach der anaeroben Umsetzung der Substrate wird in den folgenden Kapiteln die Aufbereitung und Verwertung des erzeugten Rohbiogases genauer beschrieben.

#### 5.3.1. Gasspeicherung und -aufbereitung

Die Speicherung von Biogas dient in erster Linie der Bevorratung sowie dem Ausgleich von Schwankungen in Gasqualität und -produktion (Aufrühren und Einpumpen von Substrat). Das Speichervolumen hängt von der Höhe der Gasproduktion und dem Verlauf des Verbrauchs ab. Je besser die Abstimmung zwischen Gaserzeugung und -verwertung, um so kleiner kann der Gasspeicher gewählt werden [24]. So sollte für die reine Wärmeerzeugung ein Speicher von etwa einer Tagesproduktion vorhanden sein, bei der Verstromung reicht erfahrungsgemäß ein Speichervolumen von 20 – 50 % der Tagesproduktion aus. Biogasspeicher unterscheiden sich vor allem durch die Bauart, Größe sowie den Betriebsdruck, bei dem sie arbeiten. Da Biogas eine relativ geringe volumenbezogene Energiedichte aufweist, sind für eine drucklose Speicherung große Volumina notwendig. Dennoch haben **Niederdruckspeicher** bisher die größte Verbreitung gefunden, zu Anfang der Biogasbewegung vor 1995 vor allem in Form von Wassertassengasometern, später vorwiegend als interne oder externe Foliengasspeicher. Diese können an nahezu jede beliebige Form und Größe angepasst werden und sind sehr preiswert im Vergleich zum Wassertassengasometer. Vorteilhaft sind außerdem, dass durch die Flexibilität des Materials der umhüllte Raum fast 100 % genutzt werden kann und materialbedingt keine Korrosionsprobleme auftreten. Bei den internen Foliengasspeichern wird eine Folienhaube direkt über dem offenen Fermenter angebracht, wodurch ein großes Speichervolumen möglich ist und auf eine Betondecke verzichtet werden kann. Dafür ist ausreichender Schutz gegen Witterung und äußere Einflüsse sicherzustellen. Externe Foliengasspeicher werden bis 2000 m<sup>3</sup>

Fassungsvermögen angeboten. Werden sie größer, sind der Aufwand und die Kosten für das nötige umgebende Gebäude erheblich. Gegenüber internen Speichern bieten sie allerdings den Vorteil, dass bei Bedarf in den Fermenter eingestiegen werden kann, ohne den Speicherinhalt zu verlieren. **Mitteldruckspeicher** aus Stahl arbeiten mit 5 bis 20 bar Betriebsdruck und werden vorwiegend dann eingesetzt, wenn ein Niederdruckspeicher aus räumlichen Gründen nicht in Frage kommt. Im Mitteldruckbereich verhält sich Biogas fast wie ein ideales Gas, d.h. die untergebrachte Menge steigt nahezu linear mit dem aufgebrachten Druck. Die **Hochdruckspeicherung** von Biogas bei Drücken über 200 bar konnte sich bisher aufgrund der Kosten nicht durchsetzen. In der Praxis müssen für eine Verdichtung auf 200 bis 300 bar ca. 20 % des zu verdichtenden Biogases zum Antrieb des Kompressors aufgewendet werden. Eine Verflüssigung von Biogas ist bei Normaltemperatur nicht möglich, sondern funktioniert erst ab  $-160^{\circ}\text{C}$  und Normaldruck. Diese Speichervariante ist noch aufwendiger als die reine Hochdruckverdichtung und wird deshalb ebenfalls nicht angewandt. [18]

### 5.3.2. Korrosion und Entwässerung

Das aus dem Fermenter entnommene Rohbiogas enthält größere Mengen an Kohlendioxid und Wasserdampf, in geringeren Konzentrationen sind auch Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Sauerstoff und Siliziumverbindungen vorhanden. Alle diese Bestandteile wirken auf unterschiedlichste Weise und in verschiedener Stärke auf die Kontaktmaterialien und können zu Schädigungen des Rohrleitungssystems und weiterer Anlagenkomponenten führen. Ausgenommen von Siliziumverbindungen entfalten die genannten Komponenten in Wasser gelöst eine gesteigerte korrosive Wirkung, weshalb Stellen, an denen sich Kondenswasser bilden und ansammeln kann, aus korrosionstechnischer Sicht besonders gefährdet sind. [35]

Kohlendioxid bildet in Wasser Kohlensäure, welche bei pH-Werten unter 4 zur Korrosion von Eisen durch Karbonatbildung führen kann. Bei höheren pH-Werten ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff jedoch die Sauerstoffkorrosion dominant. Dabei werden durch Ausbildung von sogenannten Lokalelementen an Wassertropfen Eisenoxide und -hydroxide gebildet sowie Eisen gelöst, was zu einem schnell voranschreitenden Lochfraß führt. Sauerstoffkorrosion tritt vor allem bei niedrig legierten Stählen, Kupfer, Blei und Nickel auf, hoch legierte Cr- und CrNi-Stähle gelten wie Aluminium als beständig gegenüber gelöstem Sauerstoff. Schwefelwasserstoff bildet eine schwach saure Lösung, deren Aggressivität bei pH-Werten unter 6 deutlich zunimmt. Bereits bei Gehalten über  $0,001 \text{ mg/m}^3$  wirkt  $\text{H}_2\text{S}$  verstärkend auf die Korrosion von Metallen und gilt wie Kohlendioxid als Promotor für die Wasserstoffabsorption durch Stahl aus dem Rohbiogas, welche zu Versprödung und wasserstoffinduzierter Rissbildung führt. Austenitische CrNi-Stähle, CrMo-Stahl und Aluminium weisen eine relativ hohe Beständigkeit gegenüber Schwefelwasserstoff auf. Insbesondere bei Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlendioxid ist auch Korrosion durch Ammoniak in wässriger Lösung möglich. Siliziumverbindungen sind in Rohbiogasleitungssystemen als reaktionsträge anzusehen und werden erst im Rahmen einer Verbrennung problematisch. Mitgerissene Mikroorganismen hingegen können im Leitungssystem Biofilme ausbilden, welche eine mikrobielle Korrosion verursachen können. [35]



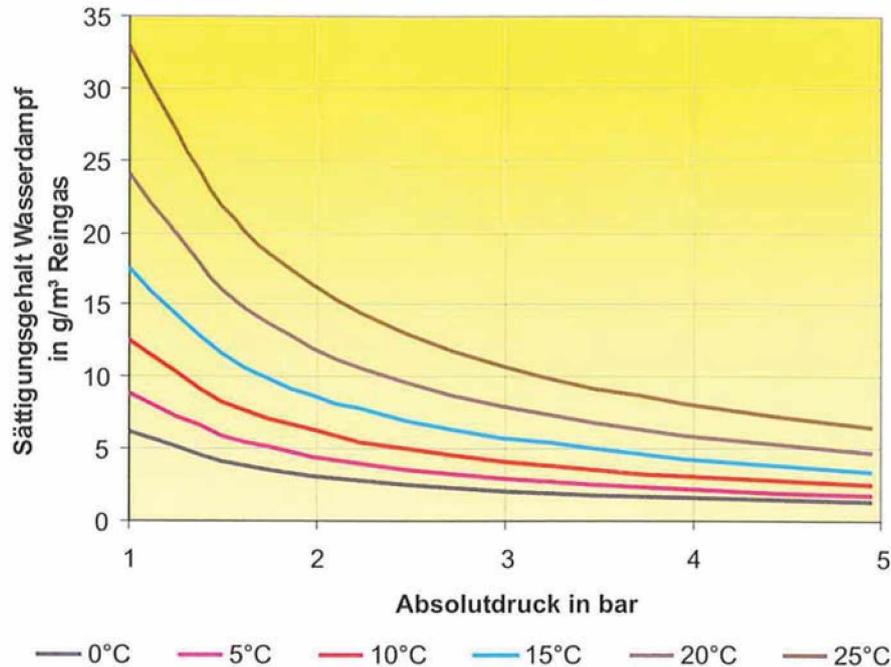


Abbildung 23 - Wasserdampfkonzentration von Rohbiogas (55 % CH<sub>4</sub>, 45 % CO<sub>2</sub>) bei Sättigung [35]

In der Praxis zeigt sich, dass bei Einsatz eines solchen Verfahrens die Schäden an den Gasmotoren erheblich reduziert werden können, weshalb die Investition fast immer gerechtfertigt ist [18]. Wird für die Speicherung ein höherer Gasdruck benötigt, so ist eine Trocknung nach dem Verdichter anzuordnen. Die Belastung des Verdichters kann durch eine eventuelle Vorentwässerung reduziert werden [35]. Nichtsdestotrotz reicht diese Art der Gasbehandlung allein nicht aus, um einen hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff durch Auswaschung mit dem Kondensat genügend zu reduzieren. In Verbindung mit einer Entschwefelung ist es aber die empfehlenswerteste Methode der Gasreinigung [18].

### 5.3.3. Entschwefelung

Die Grundlagen zur Entstehung von H<sub>2</sub>S während des Fermentationsprozesses wurden bereits eingehend im Kapitel 4, „Grundlagen des anaeroben Abbaus von organischem Material“ beschrieben.

Nach den Qualitätskriterien der ÖVGW Richtlinie G 31 liegt die maximal zulässige Konzentration an H<sub>2</sub>S für die Einspeisung in das Erdgasnetz bei < 5 mg/m<sup>3</sup> (~ 3,6 ppm). Da Rohbiogas aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle unter Umständen jedoch 2000 ppm und aus Abfall bis über 20.000 ppm H<sub>2</sub>S enthalten kann, muss eine Grob-Entschwefelung und je nach Aufbereitungsverfahren bzw. Verwertungsweg auch eine Fein-Entschwefelung vorgesehen werden [36]. Bei der Verbrennung von Biogas in Blockheizkraftwerken oder Heizkesseln bildet sich aus Schwefelwasserstoff SO<sub>2</sub>. Dieses SO<sub>2</sub> stellt einerseits einen Luftschadstoff dar, der in Verbindung mit Wasser zu saurem Regen führt oder andererseits bereits in der Abgasführung des Blockheizkraftwerkes mit kondensiertem Wasser schwefelige- bzw. Schwefelsäure bildet und die Korrosion begünstigt. [37] Aus genannten Gründen muss Biogas vor der Verwertung in jedem Fall entschwefelt werden.

Im Rahmen der Entschwefelung des Rohbiogases werden biologische und chemisch-physikalische Verfahren eingesetzt. Die **biologischen Entschwefelungsverfahren** basieren auf dem Abbau von  $\text{H}_2\text{S}$  mit Hilfe von Sauerstoff und Mikroorganismen (z.B. Thiobazillen) über Schwefel hin zu Sulfaten. Biologische Verfahren können den Volumenanteil an  $\text{H}_2\text{S}$  im entschwefelten Biogas auf 50 ppm (wirtschaftlich sinnvoll ca. 100 – 200 ppm) senken und sind daher in der Regel nur für die Grobentschwefelung einsetzbar. Zu diesen Verfahren zählen die biologische Entschwefelung im Fermenter sowie ein- und zweistufige Biowäscher. [36]

Heute hat sich vor allem die biologische Entschwefelung im Fermenter durch gezieltes Einblasen geringer Außenluftmengen (3 – 5 % der anfallenden Biogasmenge) durchgesetzt. Gründe dafür sind die einfache Handhabung bei ausreichender Reinigungsleistung bis ca. 100 ppm Rest- $\text{H}_2\text{S}$  sowie die geringen Anschaffungs- und Betriebskosten. Die Entschwefelung kann aber auch extern in einem Biofilter oder Gaswäscher erfolgen (50 – 100 ppm Rest- $\text{H}_2\text{S}$  erreichbar), welche meist zwischen Gärbehälter und Gasspeicher angeordnet sind und mit reinem Sauerstoff betrieben werden. Dabei wird Biogas über eine Füllkörperschüttung geleitet, auf welcher die Schwefelbakterien wachsen. Im Gegenstrom wird Spülflüssigkeit (ein Gemisch aus Natronlauge und Substrat) eingebracht, durch welche Feuchtigkeit und Nährstoffe eingebracht und gleichzeitig elementarer Schwefel ausspült wird (Dünger). Dadurch werden zwar Luft in den Fermenter und kein zusätzlicher Stickstoff ins Biogas eingetragen, es entstehen aber Kosten für das zusätzliche Aggregat und die Bereitstellung des reinen Sauerstoffs. [18]

Eine Sonderstellung bei den Entschwefelungsverfahren nehmen Biofilter ein. Ein Biofilter ist eine feuchte Schüttung aus biologischen Materialien (Holzschnitt, Kokosfasern u.ä.), welcher mit Biogas durchströmt wird. Mikroorganismen verstoffwechseln dabei das  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei die bioaktive Schüttung als Siedelfläche dient und gleichzeitig die notwendigen Spurenstoffe für deren Wachstum bereitstellt. Außerdem weist die Schüttung eine gewisse Pufferwirkung zur Abdämpfung von Konzentrationsspitzen auf. Bei gleichmäßiger Beaufschlagung mit Gas sind theoretisch  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteile von unter 1 ppm im gereinigten Gas möglich. Allerdings werden Biofilter aufgrund der Gefahr einer Versäuerung durch die mikrobielle  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bildung, des hohen Flächenbedarfs, der schwierigen Handhabung und Prozesskontrolle sowie der Notwendigkeit eines Eintrages von Luft nicht für die Biogasreinigung empfohlen. Zur Geruchskontrolle von Abluftströmen werden Biofilter hingegen durchaus häufig eingesetzt. [36]

Bei den **chemisch-physikalischen Verfahren** spielt die trockene, chemische Adsorption an Materialien wie Eisenhydroxid oder  $\text{ZnO}$  aufgrund der hohen Kosten für die Entsorgung der Rückstände sowie des hohen Wartungsaufwands kaum noch eine Rolle [18]. Deutlich besser geeignet sind Verfahren, bei denen  $\text{H}_2\text{S}$  durch Fällung mit Eisensalzen bereits in der Flüssigphase des Fermenters zurückgehalten bzw. abgeschieden wird. Als Fällungsmittel können Eisenchelate, Eisen(III)-hydroxid, Eisen(III)-oxid oder  $\text{FeCl}_2$  zum Einsatz kommen. Eine Entschwefelung auf  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteile kleiner 50 ppm ist theoretisch möglich, für eine weitergehende Entschwefelung muss jedoch eine mehrfache Überdosierung gegenüber der Stöchiometrie erfolgen. Dadurch wird selbst dieses einfache Verfahren schnell unwirtschaftlich und es kann zu Problemen mit der Entsorgung der Fermentationsrückstände aufgrund des Schwefel- bzw.  $\text{FeS}$ -Gehaltes kommen. [36]

Jodierte Aktivkohle kann unter günstigen Umständen ihr Eigengewicht an  $H_2S$  aufnehmen, wobei beim Einsatz geeigneter Metallsalze als Dotierung gleichzeitig auch andere Schwefelverbindungen wie zum Beispiel Mercaptane oder Halogenverbindungen und auch Siloxane aus dem Gasstrom entfernt werden können. Reinigungsleistungen von unter 1 ppm  $H_2S$  sind möglich, wobei allerdings eine vorhergehende Grobentschwefelung durchgeführt werden sollte. Allen Adsorbentien gemein ist, dass sie relativ teuer sind und nach erfolgter Beladung extern regeneriert bzw. entsorgt werden müssen. Aus diesem Grund sollten adsorptive Verfahren lediglich zur Fein-Entschwefelung verwendet werden, um eine hinreichend lange Standzeit des Adsorbers bei vertretbaren Kosten zu garantieren. [18, 36]

Kombinierte, chemisch-biologische Verfahren arbeiten meist mit einer  $FeO(OH)$ -haltigen Granulatschüttung, an der  $H_2S$  in Form von  $FeS$  adsorbiert und welche auf biologischem Weg in-situ wieder regeneriert wird. Reingasgehalte unter 5 ppm  $H_2S$  sind möglich, allerdings werden aufgrund des Wechsels zwischen Beladung und Regeneration zwei Adsorber benötigt. Dadurch wird das Verfahren aufwändig und teuer und ist meist nur bei großen einzuspeisenden Gasmengen wirtschaftlich einsetzbar. [18, 36]

#### 5.4. Technologie der Biogasverwertung

Biogas kann nach entsprechender Aufbereitung vielfältig genutzt werden (Abbildung 24). Stand der Technik ist zum Einen die Verstromung über eine Kraft-Wärme-Kopplung mittels Gasmotoren bzw. -turbinen, wobei der erzeugte Strom als Ökostrom in das öffentliche Netz eingespeist wird und die entstehende Abwärme einer Nutzung zugeführt werden kann. Zum Anderen besteht auch die Möglichkeit der Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz als sog. Biomethan. Die Verbrennung von Biogas zur reinen Wärmeerzeugung ist vergleichsweise selten anzutreffen. Der Einsatz von Biogas in Brennstoffzellen sowie die Nutzung als Kraftstoff sind derzeit noch nicht großtechnisch umgesetzt und Gegenstand der Forschung. Beide Anwendungen erfordern eine weitgehende Gasreinigung bzw. Anreicherung von Methan. [29]

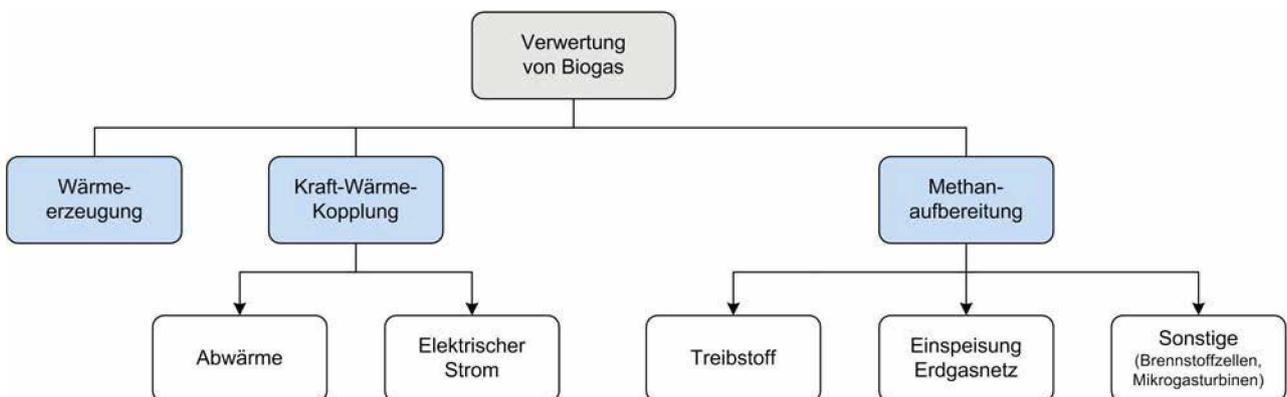


Abbildung 24 - Mögliche Verwertungspfade von Biogas; nach [34]

5.4.1. Verstromung über Kraft-Wärme-Kopplung

Bei der Kraft-Wärme-Kopplung wird Biogas als Kraftstoff in einem Verbrennungsmotor eingesetzt, welcher einen Generator zur Erzeugung von Wechsel- bzw. Drehstrom antreibt. Dieser Strom wird als Ökostrom in das öffentliche Netz eingespeist und nach dem geltenden Ökostromgesetz [38] bzw. der zugehörigen Ökostromverordnung [39] vergütet. Ein Teil der Abwärme des Verstromungsaggregates kann zur Deckung des Wärmebedarfs der Biogasanlage genutzt werden, der überwiegende Teil steht für anderweitige Nutzung zur Verfügung (vgl. Kapitel 3.4, „Aktuelle Situation am Biogassektor in Österreich“).

Grundsätzlich gibt es verschiedene BHKW-Motorbauarten und Verbrennungsverfahren. Bei den Benzinmotoren handelt es sich um PKW-Motoren, die auf Gasbetrieb umgerüstet werden. Sie werden aufgrund ihrer geringen Leistung kaum und wenn doch, dann bei relativ kleinen Biogasanlagen eingesetzt. Bei größeren Biogasanlagen kommen vorwiegend Diesellaggregate zum Einsatz. Hierbei handelt es sich entweder um auf Gas-Otto-Betrieb umgerüstete Dieselmotoren (Gasmotor), die einen Gasmischer und eine Fremdzündung erfordern, oder um Seriendieselmotoren (Zündstrahlmotoren), bei denen dem verdichteten Gasgemisch über Einspritzdüsen geringe Mengen an Zündöl zugemischt werden. Die Zündung des Gasgemisches erfolgt durch Verdichtung. Der Vorteil des Zündstrahl-BHKW im Leistungsbereich von 30 kW bis 300 kW gegenüber dem Gasmotor-BHKW liegt im geringeren Preis und höheren elektrischen Wirkungsgraden. Außerdem kann bei Ausfall der Gasproduktion der Betrieb kurzfristig mit Heizöl weitergeführt werden. Dafür schlägt der Zündstrahlmotor mit einem erhöhten Wartungsaufwand und dem Verbrauch an Zündöl zu Buche. Der Gasmotor hat gegenüber dem Zündstrahlmotor zudem einen höheren thermischen und damit auch einen höheren Gesamtwirkungsgrad (Abbildung 25) und weist längere Standzeiten auf. [18]

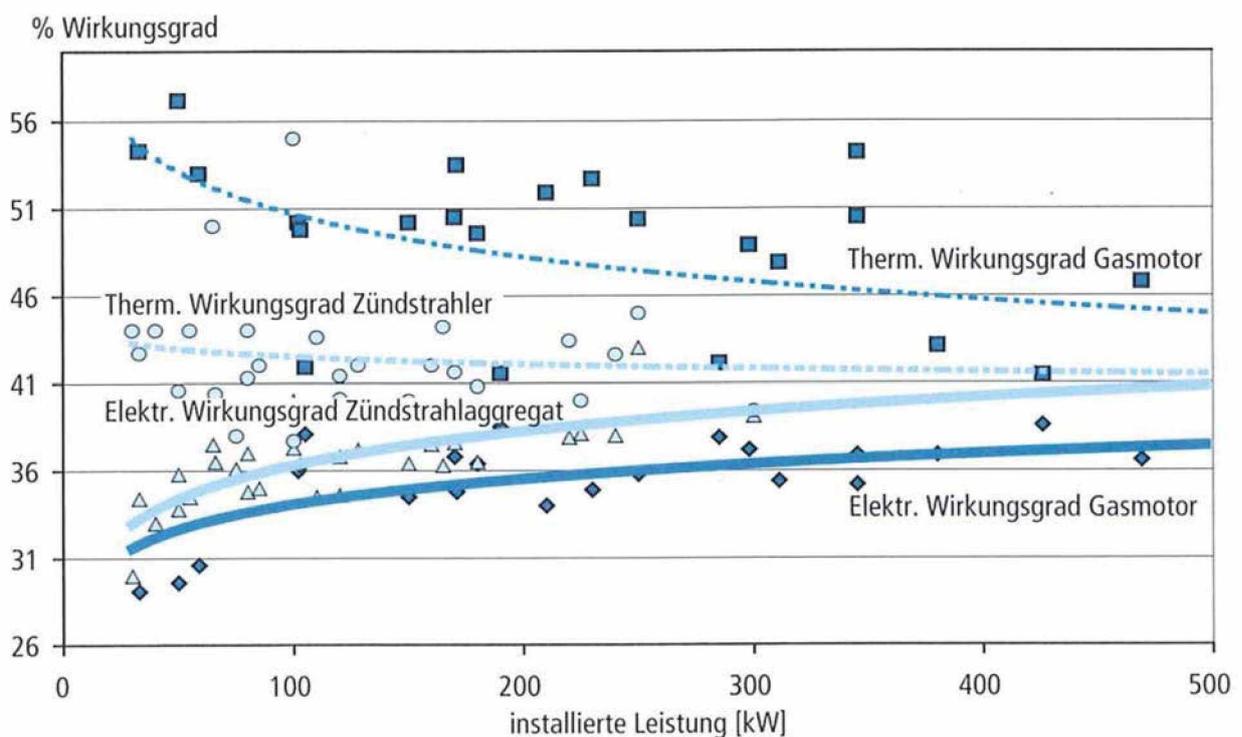


Abbildung 25 - Elektrische und thermische Wirkungsgrade von Zündstrahl- und Gasmotoren [18]

Um die Standzeiten des BHKW nicht zu verkürzen, muss das eingesetzte Gas gewissen Anforderungen genügen. So sollte der H<sub>2</sub>S-Gehalt im Biogas 150 bis 200 ppm nicht überschreiten. Weitere problematische Gasbestandteile sind Siloxane und Phosphorverbindungen, die zu Problemen im Motorraum und im Abgas führen. Biogas-BHKW werden üblicherweise im Einstellungsbereich eines „Magermotors“ betrieben ( $\lambda = 1,2 - 1,6$ ), um die Emissionswerte von NO<sub>x</sub> und CO möglichst gering zu halten. Dabei verringern sich die Leistung und der Wirkungsgrad geringfügig. [18, 24]

Zur Stromproduktion sind zwei Arten von Generatoren, der Synchrongenerator und der Asynchrongenerator, zu unterscheiden. Der Synchrongenerator benötigt eine Gleichstromquelle für die Erregung, d.h. er kann auch eingesetzt werden, wenn kein Festnetzanschluss vorhanden ist und die Stromversorgung alleine vom BHKW geleistet wird (Inselbetrieb). Eine Synchronisierereinrichtung passt Frequenz und Phase an das Stromversorgungsnetz an. Beim Asynchrongenerator übernimmt das Stromnetz die Frequenzführung, damit der erzeugte Strom mit Frequenz und Phase übereinstimmt. Dieses System ist einfacher und kostengünstiger als der Synchrongenerator, besitzt aber einen etwas geringeren Wirkungsgrad. Die Netzanbindung erfolgt bis 1 MW über das Niederspannungsnetz. [24]

Andere Motorbautypen, wie der Stirlingmotor, haben bisher keine praktische Bedeutung erlangt, da vor allem die Kolbenabdichtung und die Wärmeübertragung an das Arbeitsgas bisher noch nicht befriedigend gelöst werden konnte. Bei einer Weiterentwicklung des Stirlingmotors ist ein erfolgreicher Einsatz im Bereich der Biogasnutzung denkbar, da dieser Motortyp vor allem aufgrund der einfachen Bauweise und des geräuscharmen Laufs eine Reihe an Vorteilen gegenüber herkömmlichen BHKW aufweist. [29]

Zur Nutzung der Motorabwärme dient in der Regel sowohl das Kühlwasser als auch das heiße Abgas. Während die Kühlwassertemperatur auf 85 – 90°C begrenzt ist, kann durch Nutzung der Abgaswärme Heizwasser von bis zu 100°C bereitgestellt werden. In der Regel werden Zweikreis-systeme eingesetzt, die an einem gemeinsamen Wärmespeicher angeschlossen sind. [29]

### 5.4.2. Wärmegewinnung aus Biogas und Kraft-Wärme-Kopplung

Jahrzehntelang war die Wärmegewinnung aus Biogas nahezu der einzig technisch machbare Weg der Biogasverwertung. Heutzutage wurde diese Möglichkeit der Biogasverwertung durch die Kraft-Wärme-Kopplung weitgehend verdrängt, vor allem vor dem Gesichtspunkt, dass seit der Novelle des Ökostromgesetzes ein KWK-Bonus für die verwendete Nutzwärme von 2 ct/kWh geltend gemacht werden kann. Seit jedoch immer mehr Haushalte im ländlichen Raum ihren Wärme- und Heißwasserbedarf aus Biomasse-Fernheizwerken beziehen, ist es für den Biogasanlagenbetreiber wieder interessant geworden, das Biogas über Rohrleitungen auch direkt an ein Biomasse-Fernheizwerk zu liefern. Die Nutzung von Biogas zur reinen Wärmeerzeugung über Gasverbrennung ist eine ökonomisch interessante Variante, da alle anderen Arten der Biogasverwertung sowohl in der Bereitstellung des technischen Equipments als auch bezüglich der laufenden Betriebskosten erheblich teurer sind. Es ist nicht sinnvoll, Biogas über lange Zeiträume zu speichern, es eignet sich jedoch exzellent zur Abdeckung der anfallenden Tagesspitzen und auch um eine gewisse Grundlast damit abzudecken. Durch den Bezug von

Biogas kann ein Biomasse-Fernheizwerk eine Überdimensionierung seines Feststoffkessels vermeiden bzw. auf die zusätzliche Installation einer Wärmequelle verzichten. Wird Biogas einer Wärmenutzung zugeführt, benötigt man dafür spezielle Gasbrenner (Biogasbrenner ohne Gebläse, Biogasbrenner mit Gebläse; siehe dazu auch Kapitel 8.5 „Anlagentechnik der Rohbiogasnutzung im Zementwerk“). Der Einsatzbereich hängt primär von der erforderlichen Leistungsgröße ab, grundsätzlich werden sämtliche Gebläsetypen hauptsächlich in Kombination mit Erdgas angewandt. Prinzipiell können die Typen auch mit Biogas betrieben werden. Derzeit werden Gasbrenner in Biogasanlagen vorrangig als Sicherheitsaggregat eingesetzt, um einen Stillstand des BHKW zu kompensieren und so eine Wärmeversorgung sicherzustellen. [34]

Bei der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) wird im Rahmen der Verstromung die Abwärme des Motors und des Abgases als Nebenprodukt des Prozesses gewonnen. Ein Teil der bei der Verbrennung entstehenden Wärme wird zur Aufrechterhaltung des Gärprozesses benötigt. Der überwiegende Teil steht aber für andere Einsatzzwecke zur Verfügung. Mit der Überschusswärme können z.B. nebenstehende Gebäude und Ställe mit Wärme und Warmwasser versorgt werden. Es besteht auch die Möglichkeit über eine Nahwärmeleitung nahe gelegene Wohnsiedlungen, Schwimmbäder, Gewächshäuser etc. mit Heizenergie zu versorgen, vorausgesetzt die Abnehmer befinden sich in unmittelbarer Nähe zur Biogasanlage. Für die Sommermonate, wenn keine Heizenergie gebraucht wird, sollten andere Nutzungskonzepte gefunden werden, um dadurch insgesamt den Anlagenleistungsgrad zu steigern und einen möglichst großen Beitrag zur Einsparung fossiler Energiereserven und zum Klimaschutz zu leisten. Die überschüssige Wärme kann zum Beispiel zur Trocknung landwirtschaftlicher Güter wie Holzpellets oder Getreide und Futtermittel verwendet werden. Wärmenutzungsgrade von bis zu 80 % sind dabei durchaus realistisch. Außerdem kann die Wärme über die Sommermonate im Boden in Wasser-, Kies- oder Erdspeichern zwischengelagert werden. Allerdings bedürfen solche Systeme einer genauen Standortwahl bzw. einer aufwändigen Konstruktion, um über längere Zeit Wärme ohne große Verluste halten zu können. [24]

Eine interessante Nutzungsform der anfallenden Wärme während der warmen Jahreszeit stellt die Kälteproduktion, auch als Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung (KWKK) bekannt, dar. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kompressionskälteanlagen, die durch elektrische Energie angetrieben werden, sind in diesem Bereich Absorptionskälteanlagen (AKM) im Einsatz, die durch thermische Energie betrieben werden. Dabei wird ein Kältemittel (z.B. Ammoniak) im Verdampfer bei geringem Temperatur- und Druckniveau durch Zufuhr von Wärme verdampft (Kühleffekt) und durch ein geeignetes Absorptionsmittel aufgenommen, welches verdichtet und einem Desorber zugeführt wird. Dort wird das Kältemittel durch Zufuhr von Wärmeenergie aus der Absorptionsflüssigkeit ausgetrieben und im Kondensator wieder verflüssigt, wodurch sich der Kreislauf schließt. [24]

Beim ORC-Prozess („Organic Rankine Cycle“-Prozess) wird nicht die Abwärme des BHKW an sich, sondern die Restwärme des Abgasstromes verwendet. Die Energie aus dem Abgasstrom wird über einen Thermoölkreislauf an den Verdampfer geleitet, in dem ein organisches Arbeitsmedium verdampft wird. In der Turbine wird durch die Entspannung ins Vakuum mechanische Arbeit verrichtet und damit ein Generator angetrieben. Danach wird das Arbeitsmedium in einem Kondensator wieder heruntergekühlt und rückverflüssigt wieder dem Verdampfer zugeführt. Als Arbeitsmedien werden meist organische Flüssigkeiten mit niedrigen

Verdampfungstemperaturen eingesetzt (z.B. Silikonöle oder Toluol). Der elektrische Wirkungsgrad dieses außerordentlich gut teillastfähigen Verfahrens liegt zwischen 5 % und 17 %. Aufgrund der technisch sehr anspruchsvollen Bauweise und den damit verbundenen hohen Investitionskosten ist dieses Verfahren nur für sehr große Anlagen wirtschaftlich einsetzbar. [24]

#### 5.4.3. Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz

Eine vielversprechende Möglichkeit, das produzierte Biogas unabhängig vom Standort der Biogasanlage zu verwerten, ist mit der Durchleitung durch das bestehende Erdgasnetz gegeben, so dass Biogas zusammen mit Erdgas am Ort der bestmöglichen Nutzung verwertet werden kann. Hierzu muss das Biogas an Gasqualität des Erdgasnetzes angepasst werden. [29]. Von wesentlicher Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der Biogas-Netzeinspeisung ist dabei die Frage, in welchem Ausmaß das Rohbiogas gereinigt bzw. sein Methangehalt erhöht werden muss. Um den sich daraus ergebenden Reinigungs- und Anreicherungsbedarf für die Einspeisung von Biogas aufzeigen, sind in Tabelle 11 die wichtigsten Komponenten von typischem Rohbiogas den Kriterien der ÖVGW Richtlinie G31 für Erdgas sowie ÖVGW Richtlinie G33 für die Biogaseinspeisung zusammenfassend dargestellt. [37]

Tabelle 11 - Vergleich der Zusammensetzung von Rohbiogas mit Grenzwerten gemäß ÖVGW G31 [37]

Parameter	Rohbiogas	ÖVGW G31 / G33	Einheit
Brennwert	5,52 - 8,27	10,7 - 12,8	kWh / m <sup>3</sup>
Wobbe-Index	5,9 - 8,15	13,3 - 15,7	kWh / m <sup>3</sup>
relative Dichte	1,2	0,55 - 0,65	kg / m <sup>3</sup>
Methan	50 - 75	> 96 *	Vol.-%
Kohlendioxid	25 - 50	< 2	Vol.-%
Wasser: Kondensationspunkt	1 - 5 Vol.-%	max. - 8°C bei einem Druck von 40 bar	-
Kohlenwasserstoffe: Kondensationspunkt	0 - 1 Vol.-%	max. 0°C beim Betriebsdruck	-
Stickstoff	0 - 5	< 5	Vol.-%
Sauerstoff	0 - 2	0,5	Vol.-%
Wasserstoff	< 1	< 4	Vol.-%
Ammoniak	0 - 0,05	technisch frei	Vol.-%
Schwefelwasserstoff	0 - 7500	< 5	mg / Nm <sup>3</sup>
Siloxane, Silane (gesamt)	0 - 50	< 10	mg / Nm <sup>3</sup>

\* Wert für Methan darf geringer sein, wenn der Brennwert über 10,7 kWh/m<sup>3</sup> liegt (aufgrund H<sub>2</sub>-Konzentration)

Im Wesentlichen müssen der Brennwert, die relative Dichte und der Wobbe-Index durch eine Methananreicherung angepasst sowie Kohlendioxid, Wasserdampf, Schwefelwasserstoff und weitere Gasbegleitstoffe nahezu vollständig entfernt werden. Es existiert eine Vielzahl von Verfahren, die zur Aufbereitung von Rohbiogas in Betracht kommen, teilweise können in einem Prozessschritt gleich mehrere unerwünschte Komponenten gleichzeitig entfernt werden.

Abbildung 26 zeigt den möglichen Aufbau einer Aufbereitungskette für Rohbiogas zur Einspeisung ins Erdgasnetz ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

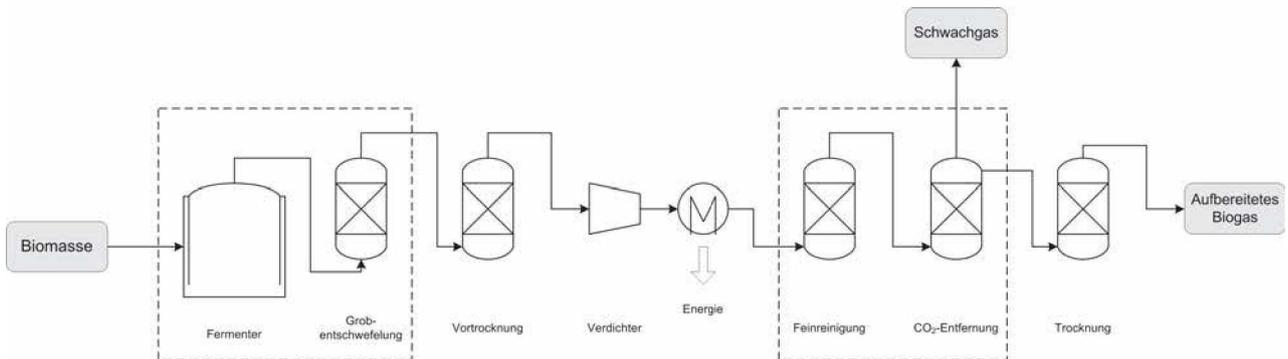


Abbildung 26 - Prinzipieller Aufbau einer Biogasaufbereitungsprozesskette; nach [36]

Die Gasaufbereitung besteht in der Regel aus einer Vor- oder Grobentschwefelung nach den oben besprochenen Verfahren, bei der der  $H_2S$ -Volumenanteil verfahrensabhängig auf unter 100 ppm gesenkt werden kann. Anschließend erfolgt eine Vortrocknung, bei der der Wassergehalt auf einen Wassertaupunkt von etwa  $5^\circ C$  eingestellt wird. Das vorbehandelte Rohbiogas wird auf den für die nachfolgenden Schritte notwendigen Prozessdruck verdichtet, zwischengekühlt und durch eine Fein-Entschwefelung und anschließende  $CO_2$ -Entfernung weiter aufbereitet. Alternativ kann auch eine kombinierte  $CO_2/H_2S$ -Entfernung erfolgen. In jedem Fall entsteht als Nebenprodukt der  $CO_2$ -Entfernung bzw.  $CH_4$ -Anreicherung ein Schwachgas mit geringem Methangehalt, welches einer Nachbehandlung unterzogen werden muss, um den gesetzlich vorgegebenen, maximalen Methanschlupf nicht zu überschreiten. Die Trocknung auf den Taupunkt, der durch die Bedingungen im Erdgasnetz an der Einspeisestelle vorgegeben wird, erfolgt ebenso wie eine eventuell notwendige weitere Verdichtung normalerweise als letzter Schritt. [36] Weiters sind Zuleitungen bis zum Anschlusspunkt an das öffentliche Gasnetz sowie geeichte Gasmengen- und Gasbeschaffenheitsmessungen sowie eventuell Gasmischstationen für die Zugabe hochkaloriger Gase zur Brennwertanpassung einzuplanen. [18]

Für die Abtrennung von  $CO_2$  werden die folgenden Verfahren eingesetzt bzw. stecken teilweise noch in der Entwicklung (Tabelle 12).

Tabelle 12 - Verfahren zur  $CO_2$ -Abtrennung aus Biogas

physikalische Druckwäsche	Druckwasserwäsche	DWW	Wasser
	Genosorb®-Wäsche	GW	Polyethylenglykol-dimethylether
chemische Druckwäsche	MEA-Wäsche	MEA	Monoethanolamin
	DEA-Wäsche	DEA	Diethanolamin
	MDEA-Wäsche	MDEA	Methyldiethanolamin
Druckwechseladsorption	PSA- bzw. DWA-Adsorption	DWA	Festbett (Aktivkohle)
Membranverfahren			
Kryogenverfahren			

Bei der Druckwasserwäsche (DWW) wird die höhere Löslichkeit von Kohlendioxid im Gegensatz zu Methan in Wasser genutzt, um eine Abtrennung auf physikalischem Weg zu erreichen. Dieses Verfahren ist das heute in Europa am meisten verbreitete zur Aufbereitung von Biogas. Auch die Genosorb-Wäsche (GW) nutzt die unterschiedlichen physikalischen Löslichkeiten von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$ , allerdings wird als Waschlösung eine Polyethylenglykoldimethylether-Mischung verwendet, mit der in einem Schritt  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  abgetrennt werden können. In beiden Fällen erfolgt die Regeneration durch Absenkung des Gesamtdrucks und Stripping mit Luft, allerdings muss diese bei der Genosorb-Wäsche auch bei erhöhten Temperaturen (60 – 80°C) erfolgen. [36]

Die am weitesten verbreiteten chemischen Wäschen zur  $\text{CO}_2$ -Entfernung aus Biogasanlagen sind Aminwäschen. Bei den eingesetzten Waschflüssigkeiten handelt es sich um Gemische aus Wasser und Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Methyldiethanolamin (MDEA), die sich bezüglich chemischer Stabilität und  $\text{CO}_2$ -Absorptionsgeschwindigkeit unterscheiden. Chemische Wäschen haben gegenüber physikalischen Vorteile in den höheren Aufnahmekapazitäten und der erzielbaren Trennleistung. Die  $\text{CH}_4$ -Selektivitäten der Waschlösungen können Werte von nahezu 1 erreichen, wodurch es praktisch zu keinem Austrag von Methan in den Schwachgasstrom (Methanschlupf) kommt. Allerdings sind hier für eine Regeneration der Aminlösung Temperaturen von 120 – 180°C zwingend erforderlich, wodurch meist durch externe Prozesse thermische Energie bereitgestellt werden muss. [36]

Bei der Druckwechseladsorption (DWA oder PSA von engl. „pressure swing adsorption“) handelt es sich um ein trockenes, adsorptives Verfahren, bei dem das Biogas über einen Verdichter (ca. 8 – 10 bar) in die Adsorberbehälter gepresst wird. Dort adsorbiert das  $\text{CO}_2$  an Aktivkohle oder Zeolith bzw. wird durch geeignete Molekularsiebe auf Kohlenstoffbasis zurückgehalten und dadurch abgetrennt. Aufgrund der Kosten der Verdichtung ist es wichtig, ein Optimum zwischen Beladungskapazität und Verdichtungsarbeit für den jeweiligen Fall zu finden. Als wichtige Rahmenbedingung der DWA muss berücksichtigt werden, dass diese nicht für eine Entfernung von  $\text{H}_2\text{S}$  geeignet ist, da dieses durch Chemisorption dauerhaft an den Adsorbentien anhaftet und diese unbrauchbar macht. Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil muss vor einer DWA unter 3 ppm reduziert werden, um eine schleichende Desaktivierung des Adsorbens zu vermeiden. [18, 36]

Eine weitere Möglichkeit der Biogasaufbereitung bieten Membranverfahren, bei denen unterschiedliche Durchlässigkeiten des Membranmaterials eine selektive wie auch gemeinsame Abtrennung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus Rohbiogas erlauben. Mit einstufigen Verfahren lassen sich Methananteile von ca. 85 Vol.-% erreichen, zwei- oder mehrstufige Systeme können bis zu 98 Vol.-%  $\text{CH}_4$  im Produktgas liefern. Die Membranverfahren sind bereits heute einsetzbar und werden ständig weiterentwickelt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass in einigen Jahren weitere Systeme kommerziell erhältlich und wirtschaftlich betreibbar sein werden. [36]

Bei der Kryogenaufbereitung oder Gasverflüssigung nutzt man die unterschiedlichen Siedepunkte der Gaskomponenten, um diese ähnlich einer Destillation abzutrennen. Der Vorteil liegt in einem hohen Reinheitsgrad des aufbereiteten Gases (Methangehalte um 99,5 % erreichbar), nachteilig sind allerdings die hohen Betriebs- und Investitionskosten, wodurch Kryogenvorgänge derzeit noch nicht marktfähig sind. [36]

Tabelle 13 zeigt einen Vergleich der vier aktuell etablierten Verfahren zur Kohlendioxidabtrennung und die Zusammensetzung des dabei anfallenden Schwachgases. Die Verwertung dieses Nebenprodukts kann zusammen mit der Abwärme aus dem Verdichtungsprozess zumindest einen Teil der für die Fermenterheizung notwendigen Prozesswärme decken. Vor diesem Hintergrund ist eine zu hohe Methanabscheidung oftmals gar nicht als optimal anzusehen, da ansonsten zusätzlich zur Schwachgasverwertung (z.B. über eine Nachverbrennung) ein weiteres Aggregat zur Prozesswärmebereitstellung benötigt wird. Eine allgemeingültige Empfehlung welches Verfahren sich daher am besten für die Biogasaufbereitung eignet ist pauschal nicht möglich und hängt immer von den Randbedingungen und Anforderungen an die Aufbereitungstechnologie ab. [36]

Tabelle 13 - Vergleich der vier gängigsten Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus Biogas inkl. Schwachgaszusammensetzung [36]

		DWW	GW	DWA	DEA
Prinzip		Absorption		Adsorption	Absorption + Reaktion
y <sub>CH<sub>4</sub></sub> im aufbereiteten Biogas	Vol.-%	< 99	< 98	< 98	< 99
Vorbehandlung	-	Entschwefelung bei y <sub>H<sub>2</sub>S</sub> >500 ppm	Entschwefelung bei y <sub>H<sub>2</sub>S</sub> >100 ppm	Entschwefelung	Entschwefelung
Nachbehandlung	-	Trocknung, Entschwefelung, CH <sub>4</sub> -Entfernung Schwachgas	(Trocknung), Entschwefelung, CH <sub>4</sub> -Entfernung Schwachgas	CH <sub>4</sub> -Entfernung Schwachgas	Trocknung
typ. Betriebsdruck	bar	8	8	5	1
Elektrizitätsbedarf pro m <sup>3</sup> Rohbiogas	kWh/m <sup>3</sup>	0,23	0,29	0,25	0,07
Wärmebedarf pro m <sup>3</sup> Rohbiogas	kWh/m <sup>3</sup>	-	0,11	-	0,60
<i>Schwachgaszusammensetzung</i>					
Methanschlupf	%	0,8 - 1,8	2 - 2,6	1 - 3	< 0,1
y <sub>CH<sub>4</sub></sub>		0,1 - 0,4	0,4 - 1	1 - 10	0,01
y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Vol.-%	14 - 22	26 - 32	87 - 99	99,99
y <sub>N<sub>2</sub></sub>		62 - 70	51 - 59	0 - 4	0,00
y <sub>O<sub>2</sub></sub>		16 - 19	14 - 17	0 - 1	0,00
y <sub>H<sub>2</sub></sub>	ppm	< 1	< 1	< 1	< 1
y <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	ppm	20 - 90	< 1	< 1,5	< 1

#### 5.4.4. Sonstige Verwertungsmöglichkeiten

**Brennstoffzellen** produzieren aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff elektrischen Strom und Wärme. Als Reaktionsprodukt der elektrochemischen Reaktion entsteht Wasserdampf. Sowohl der Brennstoff Wasserstoff wie auch der Sauerstoff müssen in möglichst reiner Form vorliegen, um die verwendeten Katalysatorwerkstoffe nicht zu vergiften. Der Einsatz von Biogas ist daher nur nach einer aufwendigen Gasreinigung und Reformierung des Methans zu Wasserstoff möglich. Die großen Vorteile von Brennstoffzellen liegen sicherlich in den hohen elektrischen Wirkungsgraden von rund 50 % sowie in den im Vergleich zur motorischen Verwertung geringen Schadgas- und Lärmemissionen. Die elektrische Leistung variiert von 1 bis 250 kW<sub>el</sub> im stationären Bereich. In Köln-Rodenkirchen wurde im Jahr 2000 von der GEW Köln die erste europäische Brennstoffzellen-Anlage mit einer Leistung von 200 kW<sub>el</sub> mit Klärgas in Betrieb genommen. In der Schweiz wurde im Jahr 2001 eine Pilotanlage mit einer 1 kW<sub>el</sub> Hochtemperaturbrennstoffzelle, die mit Biogas betrieben wird, errichtet. Bis zu einem flächendeckenden, praktischen Einsatz ist allerdings noch ein erheblicher Forschungs- und Entwicklungsaufwand erforderlich. [34]

Bei **Mikrogasturbinen** handelt es sich um kleine, schnelllaufende Gasturbinen mit niedrigen Brennkammerdrücken und Temperaturen. Sie haben sich aus der Turboladertechnologie und aus den Hilfsantrieben in der Flugzeugindustrie entwickelt und werden vor allem als Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen in der dezentralen Energieversorgung im Leistungsbereich zwischen 30 – 500 kW angeboten. Mikrogasturbinen zeichnen sich durch sehr niedrige Emissionen, ihre vergleichsweise geringe Geräuschentwicklung und niedrigen Wartungskosten aus. Bei maximalen elektrischen Wirkungsgraden von 28 – 35 % weisen Mikrogasturbinen derzeit noch um etwa 20 % höhere Investitionskosten als vergleichbare BHKW-Systeme auf. [18, 34]

Die Nutzung von Biogas als **Treibstoff** ist für Großbiogasanlagen eine interessante Alternative zur Verstromung, sofern die bei der Stromerzeugung anfallende Abwärme nicht genutzt oder vermarktet werden kann. Der Einsatz im Treibstoffsektor stellt allerdings hohe Ansprüche an die Gasqualität, da sowohl die Lagerung und Betankung als auch die Nutzung als Treibstoff mit den für Erdgas entwickelten Techniken kompatibel sein muss. Für den Gasantrieb muss das Gas auf 200 bar komprimiert werden, um einen ausreichenden Transportradius zu erreichen. Zur Vermeidung von Korrosionen sind Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu entfernen. Fernerhin ist eine Trocknung und Filterung des Gases notwendig, um Verstopfungen an Düsen und in Leitungen durch Eisbildung oder Feststoffpartikel zu vermeiden. Durch den Einsatz von Biogas werden die fahrzeugspezifischen Emissionen an Stickoxiden (NO<sub>x</sub>), Kohlenmonoxid (CO), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und höheren Kohlenwasserstoffen deutlich vermindert. Insbesondere unter Berücksichtigung der stetig steigenden Kraftstoffpreise wird Biogas aufgrund der Befreiung von der Mineralölsteuer möglicherweise eine steigende Bedeutung als Kraftstoff erlangen. [29]

### **5.5. Verwertung von Gärresten**

Neben dem produzierten Biogas, welches einem der oben angeführten Verwertungswege zugeführt wird, entsteht als Restprodukt des anaeroben Abbaus ein sogenannter „Gärrest“, welcher im Wesentlichen eine wässrige Suspension mit TS-Gehalten zwischen 4 – 10 % darstellt. Oft wird bei der Planung von Biogasanlagen nur der Wertstoff „Biogas“ als Produkt betrachtet, ökonomisch und ökologisch genauso wichtig ist die Entsorgung der entstehenden Gärrückstände. Neben den pflanzenbaulich wichtigen Elementen Stickstoff, Phosphor, Kalium können Ausgangssubstrate und Gärrückstände auch andere, potentiell schädliche Stoffe z.B. Schwermetalle wie Blei, Cadmium, Kupfer und Zink (v.a. bei Schweinegülle) oder organische Schadstoffe wie Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) oder Antibiotika-Rückstände enthalten. Der Schadstoffgehalt der Gärrückstände hängt von den Inputmaterialien und der Verfahrensführung ab und beeinflusst in starkem Maße die Möglichkeiten für dessen Verwertung.

Da im Verlauf des anaeroben Abbaus sowohl qualitative wie auch quantitative Veränderungen des Gärsubstrates auftreten (vor allem durch den Abbau organischer Trockenmasse), kann es zu einer Aufkonzentrierung der genannten Schadstoffe kommen. Die Abbaurate und der damit einhergehende Masseverlust hängen im Wesentlichen von der Art der eingesetzten Substrate sowie der Verweilzeit und Temperatur im Fermenter ab. Als Richtwerte für den Massenverlust können in etwa 3 % bei Gülle, 20 bis 30 % bei Silagen und 70 bis 80 % bei Getreidekörnern angenommen werden. Durch Wasserzugaben und Rezirkulate werden die Trockenmassegehalte des Gärsubstrates bei der Nassvergärung vor allem aufgrund betriebsbedingter Vorgaben (Pumpfähigkeit) im Allgemeinen auf 4 bis 10 % eingestellt. Der TS-Gehalt des Gärrestes liegt in einem ähnlichen Bereich und kann durch Bilanzierungsverfahren abgeschätzt oder aus praktischen Untersuchungen bestimmt werden. Neben dem TS-Gehalt sind vor allem die pflanzenbaulichen Parameter (N, P, K) wichtig, um Rückschlüsse auf Lagerkapazitäten und Ausbringeigenschaften zu ziehen. Nachdem bei der Vergärung nur geringe Nährstoffverluste auftreten, erhöhen sich die absoluten Nährstoffgehalte in der Frischsubstanz durch die Vergärung z. B. von Gülle nur wenig. Von besonderer Bedeutung ist aber der durch den Abbau steigende pflanzenverfügbare Stickstoff in Form von Ammonium. Während dieser z. B. in Rindergülle einen Anteil von 40 bis 50 % des Gesamtstickstoffes einnimmt, werden allgemein abhängig von den Einsatzstoffen Werte von 50 bis 80 % erreicht. Zu beachten ist außerdem, dass es durch Freisetzung von Kalziumionen während des Abbauprozesses mit einem Anstieg des pH-Werts des Gärrückstandes um bis zu einer Einheit kommen kann (Ammoniakverluste). [19]

Tabelle 14 zeigt die wichtigsten düngerwirksamen Inhaltsstoffe von Gärresten unmittelbar nach der anaeroben Fermentation bzw. nach erfolgter Fest-/Flüssig-Separation. [40]

Tabelle 14 - Anhaltswerte für Inhaltsstoffe von Gärresten aus Praxisbetrieben; nach [40]

	TS-Gehalt [%]	N-ges. [kg/m <sup>3</sup> ]	NH <sub>4</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	K <sub>2</sub> O [kg/m <sup>3</sup> ]
nach Fermentation					
max.	13,2	9,1	6,8	6,0	10,9
min.	2,9	2,4	1,4	0,9	2,0
Durchschnitt	6,5	5,1	3,2	2,3	5,5
nach Fest-/Flüssig Trennung					
flüssige Phase Durchschnitt	5,7	4,9	3,1	2,0	5,4
feste Phase Durchschnitt	24,3	5,8	2,7	5,0	5,8

TS ... Trockensubstanz; N-ges. ... Gesamt-Stickstoff

Grundsätzlich gibt es für den Gärrest mehrere Verwertungswege, wobei die Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen die meist verbreitete Methode der Gärrestnutzung darstellt. Durch die Einhaltung von maximal zulässigen Nährstofffrachten bei der Ausbringung und verschärft durch die Situation beim Einsatz stark stickstoffhaltiger Substrate bzw. biogener Reststoffe als Inputmaterialien steigen die Ausbringungskosten und der ökologische Druck durch den Transport des überwiegend flüssigen Gärrestes über weite Strecken für eine Ausbringung. Untersuchungen zeigen, dass die Kosten für Transport und Ausbringung des Gärrestes den Düngerwert ab einer Transportentfernung von 5 – 10 km bereits übersteigen [41].

Grundlegende Unterschiede bei der Gärrestverwertung können zwischen landwirtschaftlichen und abfallwirtschaftlichen Biogasanlagen identifiziert werden.

#### 5.5.1. Landwirtschaftliche Anlagen

Während beim Einsatz wirtschaftseigener Substrate mit wenig Komplikationen hinsichtlich einer nachfolgenden Ausbringung des Gärrests als Wirtschaftsdünger zu erwarten sind, sind besonders beim Einsatz industrieller Reststoffe sowie Bioabfällen zahlreiche Möglichkeiten des Eintrags von Schadstoffen gegeben. Bei der Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen können sich diese langfristig im Boden anreichern bzw. über die Pflanzen in die Nahrungskette gelangen, weshalb beim Einsatz von Co-Substraten bei landwirtschaftlichen Anlagen auf eine strikte Einhaltung düngemittelrechtlicher Vorgaben zu achten ist (düngemittelrechtliche Kennzeichnung und Untersuchung von Schadstoffgrenzwerten und Grenzfrachten). [19, 42]

Verglichen mit der Ausbringung von unvergorener Gülle als Wirtschaftsdünger führt beim Düngen mit Gärresten der reduzierte TS-Gehalt zu einer höheren Fließfähigkeit und damit zu einem schnelleren Abfließen der Gärreste von den Pflanzen. Dies verbessert zum Einen die Qualität von Futterpflanzen durch weniger Verschmutzungen, zum Anderen wird Ammoniakverlusten und Geruchsemissionen vorgebeugt. Der höhere, rasch pflanzenverfügbare Ammoniumstickstoffgehalt von Gärresten erfordert allerdings einen gezielten, zeitnahen Einsatz zum Bedarf der Pflanzen, da erhöhte pH-Werte und Temperaturen die Gefahr von

Verlusten in Form von Ammoniak bergen. Bisherige vergleichende Versuche zu Gülle zeigen, dass durch die Vergärung unter gleichen Einsatzbedingungen keine Verbesserung der Erträge eintritt, da der Vorteil des höheren Gehalts an  $\text{NH}_4\text{-N}$  trotz des schnelleren Eindringens in den Boden, durch höhere Ammoniakverluste bei einer herkömmlichen Ausbringung wieder verloren geht. Es ist daher bei der Düngung mit Gärresten auch auf eine möglichst verlustarme Ausbringung zu achten (rasches Einarbeiten, bodennahe Ausbringung). [19]

Um gravierende Fehler bei der Düngung zu vermeiden, welche zu Umweltbelastungen führen können (hohe Nitratbelastung regionaler Grundwasservorkommen durch Auswaschung), ist in der landwirtschaftlichen Praxis eine Bilanzierung des betrieblichen Nährstoffkreislaufs notwendig. Bezogen auf Biogasbetriebe bedeutet dies, dass im Rahmen eines ausgeglichenen Nährstoffkreislaufes die mit den Gärrückständen angefallenen Nährstoffmengen auf die Flächen zurückgeführt werden sollten, auf denen die Ausgangssubstrate für die Biogasanlage erzeugt wurden. Besonders wenn Co-Substrate zur Steigerung des Biogasertrages eingesetzt werden, kann es zu einer Überschreitung der für eine ausgeglichene Bilanz notwendigen Stickstoffmengen kommen, weshalb oft die einsetzbaren Co-Substratmengen aufgrund der landwirtschaftlich rückführbaren Stickstofffracht limitiert sind. Die Forderung nach einer zeitnah an den Bedarf der Pflanzen angepassten Ausbringung der Gärreste (im Ackerbau z.B. zu Anfang der Vegetation im Frühjahr) bedingt zusätzlich zu dieser Problematik die Notwendigkeit zur Zwischenlagerung großer Mengen an Gärrest, weil zu ungünstigen Zeitpunkten ausgebrachte Gärrückstände eine schlechte N-Wirkung zeigen und zu Nitratbelastungen des Sickerwassers führen können. Üblicherweise wird dafür eine Lagerkapazität von sechs bis neun Monaten angesetzt. [19, 43]

Da aber eine Zwischenlagerung der Gärrückstände (Güllelagunen) einen nicht unwesentlichen Kostenfaktor darstellt und ein Transport von Gärrückständen über weitere Strecken für eine großflächigere Verteilung auf Nutzflächen meist nur lokal begrenzt möglich ist (Güllebörse), werden Anstrengungen zur Entschärfung dieser Problematiken durch weitergehende Gärrestaufbereitungsverfahren unternommen. Zu Anfang steht meist eine Abtrennung der festen Gärrestbestandteile über Zentrifugen oder andere Separatoren. Die feste Substanz kann direkt ausgebracht oder z.B. mit anderen Materialien gemeinsam kompostiert werden, wodurch ein Dünger mit nachhaltigerer N-Wirkung entsteht, der auch ausgebracht werden kann, wenn kein unmittelbarer Nährstoffbedarf besteht. Im flüssigen Anteil sind hauptsächlich die gelösten, schnell wirksamen Nährstoffe enthalten, welche mengen- und zeitgerecht eingesetzt werden müssen. Weitere Behandlungen der Gärrückstände sind in Forschungsvorhaben mit Gülle geprüft worden, wie z. B. Fällung des Phosphors und Gewinnung eines lagerbaren Düngers. Weiterhin kann durch Eindampfung, Flockung, Filtration oder Umkehrosmose eine Aufkonzentrierung der Nährstoffe als mineralische Dünger und Reinigung des Abflusswassers aus Biogasanlagen bis zur Vorfluterreife erreicht werden. Dadurch würde die Lagerproblematik großer Mengen flüssiger Gärreste entschärft. Aus Kostengründen setzten sich diese Verfahren aber bisher im landwirtschaftlichen Bereich meist nicht durch. [19]

5.5.2. Abfallwirtschaftliche bzw. industrielle Anlagen

Industrielle Biogasanlagen werden meist als Mono- oder Co-Vergärungsanlagen betrieben und setzen neben Energiepflanzen oft Rückstände aus der industriellen Nahrungsmittelherstellung und -verarbeitung sowie tierische Endprodukte aus benachbarten landwirtschaftlichen Agrarbetrieben ein. Die direkte Ausbringung der Gärreste ist wie bei landwirtschaftlichen Anlagen auch hier von düngemittelrechtlichen Rahmenbedingungen abhängig, diese werden aber oft durch abfallrechtliche Vorgaben verschärft. Gerade bei großen Anlagen über  $1\text{MW}_{el}$  ist eine Ausbringung vor Ort aufgrund der hohen Mengen nicht möglich, weshalb der anfallende Gärrest abhängig von der Marktsituation für die Produkte sowie vom erforderlicher Aufwand an Energie und Hilfsstoffen meist einer Teil- bzw. Totalaufbereitung zugeführt wird. Bei der Teilaufbereitung wird nur ein Teil der Nährstoffe durch Fest/Flüssig-Separation abgetrennt, Ziel einer Totalaufbereitung hingegen ist, die Nährstoffe in hochkonzentrierter Form vorliegen zu haben und das gereinigte Prozesswasser entweder indirekt in eine kommunale Kläranlage oder direkt in einen Vorfluter einzuleiten bzw. als Kreislaufwasser dem Prozess wieder zuführen zu können. Bei der Indirekteinleitung in eine kommunale Kläranlage sind die Frachten anzugleichen, um eine Überlastung der Kläranlage zu vermeiden. Bei Vergärungsanlagen, die über keinen Anschluss an eine kommunale Kläranlage verfügen, ist die Verminderung der Abwassermengen bzw. der Absatz des Prozesswassers in der Landwirtschaft von großer Bedeutung. Kommen beide Möglichkeiten nicht in Betracht, so ist eine Prozesswasserreinigung unerlässlich, wobei Rückbelastungen der Biogasanlage hinsichtlich der Parameter Stickstoff-, Salz- und AOX-Gehalt vermieden werden müssen. Bei Bioabfällen besteht vor allem die Gefahr der Aufsalzung, Energiepflanzen und Reststoffe der landwirtschaftlichen Produktion neigen zu einer Anreicherung von Huminsäuren. Für die Prozesswasserreinigung vor Ort sind derzeit Membrantrennverfahren, Eindampfung, biologische Stickstoffelimination oder Stripppverfahren im Gespräch. [44]

Abbildung 27 gibt einen Überblick über die grundsätzlichen Verwertungswege von Gärresten.

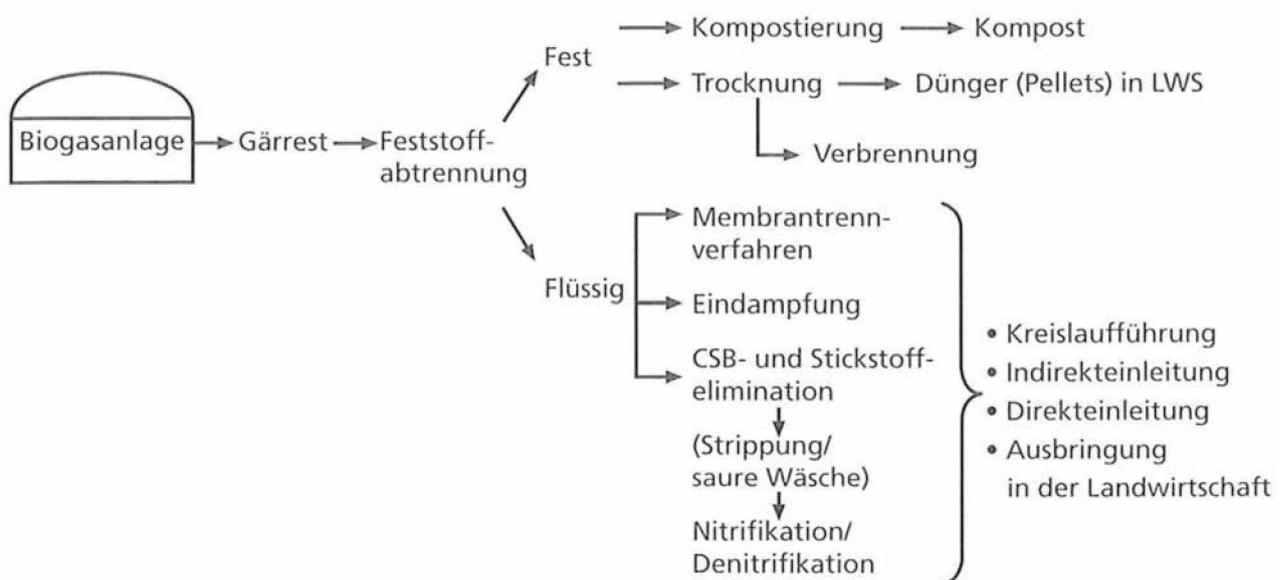


Abbildung 27 - Aufbereitungs- und Verwertungsmöglichkeiten für Gärreste [44]

### 5.5.3. Verfahren der Gärrestverwertung

Eine Gärrestbehandlung verfolgt als primäre Ziele vor allem die Einsparung von Transport- bzw. Ausbringungskosten, eine gezielte Nährstoffanreicherung für die Verwertung als konzentrierter mineralischer Dünger, die Nährstoffentlastung der Flüssigphase (Prozesswasserkreislauf) sowie die weitgehende Vermeidung von flüchtigen und geruchsintensiven Luft- und Atmosphärenschadstoffen. Es stehen physikalische, chemische und biologische Verfahren zur Verfügung, wobei in der Praxis meist Kombinationen verschiedener Behandlungsverfahren je nach Rahmenbedingungen an der Anlage und in der Umgebung zur Anwendung kommen.

Auf den folgenden Seiten soll ein kurzer Abriss über die bisher entwickelten Verfahren zur Aufbereitung und zum Einsatz von Gärrückständen abseits einer landwirtschaftlichen Ausbringung gegeben werden.

#### 5.5.3.1. *Mechanische Separation*

Für die Abtrennung fester Bestandteile aus den zu 90 – 95 % aus Wasser bestehenden Gärresten von Nassvergärungsanlagen werden Pressschneckenseparatoren, Zentrifugen und Dekanter eingesetzt. Häufig werden Pressschneckenseparatoren einer Dekanterzentrifuge vorgeschaltet, um grobfaserige Stoffe vorabzuscheiden. Zentrifugen und Dekanter stellen aufwendige Apparate dar, die zwar höhere Abscheideleistungen (vor allem in Kombination mit Flockungsmitteln) erreichen, im Gegensatz zu den Pressschneckenseparatoren aber auch einen höheren elektrischen Energieeinsatz erfordern (ca. 7 kWh/m<sup>3</sup> Input im Vergleich zu 0,4 kWh/m<sup>3</sup>). [45]

Durch die Fest/Flüssig-Trennung werden auch die Nährstoffe in Abhängigkeit des Lösungsverhaltens auf die einzelnen Phasen verteilt, wobei Stickstoff als NH<sub>4</sub>-N vermehrt im flüssigen Gärrest angereichert wird. Die mechanische Separation stellt eine relativ einfache und preiswerte Technologie der Gärrestverwertung dar, bei der der erzeugte Feststoffanteil kostengünstig transportiert werden kann. Die Flüssigphase kann in Abhängigkeit des Gehalts an Ammonium entweder als Prozesswasser für die Anmischung von Substraten verwendet werden oder muss bei hohen Stickstoffgehalten aufgrund möglicher Hemmwirkungen bzw. Grenzwertüberschreitungen nachbehandelt werden.

Der Gärrest weist nach der mechanischen Entwässerung meist eine pastöse Konsistenz auf und muss aus Gründen der Lagerstabilität und aufgrund von Transportkostenüberlegungen weiterbehandelt werden. In Frage kommt eine nachfolgende Trocknung mit unterschiedlichen Verfahren.

#### 5.5.3.2. *Kompostierung, Trocknung und Pyrolyse*

Der Feststoff aus der Separierung kann entweder kompostiert oder getrocknet und als Ersatzbrennstoff eingesetzt werden. Durch die Kompostierung wird der Gärrest stabilisiert und weiter abgebaut, wobei verfahrenstechnisch neben einem möglichst raschen Übergang von der anaeroben auf die aerobe Phase vor allem auf eine Fassung von anfänglichen Ammoniakemissionen geachtet werden muss. Aufgrund des höheren Wassergehalts im Vergleich

zu frischem Bioabfall und durch den bereits erfolgten Umsatz leicht abbaubarer organischer Substanz erfolgt bei der Kompostierung meist die Zugabe von Struktur- bzw. frischem organischem Material. Der entstehende Kompost kann landwirtschaftlich verwertet oder muss deponiert werden, was aufgrund der anfallenden Entsorgungskosten wenig sinnvoll erscheint. [45]

Der abgetrennte Feststoff stellt aber grundsätzlich einen gut geeigneten Brennstoff dar, sofern dieser nach der mechanischen Separierung (ca. 30 % TS erzielbar) thermisch auf 70 – 80 % TS-Gehalt getrocknet wird. Da der feste Gärrest ähnlich zu entwässertem Klärschlamm eine gewisse Neigung zur Ausbildung einer „Leimphase“ aufweist, müssen die Trockneraggregate dafür ausgelegt sein, trotz der schwierigen Handhabbarkeit ein zufriedenstellendes Trockenergebnis sicherzustellen. Für die Gärresttrocknung kommen deshalb vorwiegend Systeme wie z.B. Band-, Trommel-, Schubwende- und vereinzelt Wirbelschichttrockner zum Einsatz, in denen Klumpenbildungen während der Leimphase verhindert wird. Inwieweit die energieintensive thermische Trocknung im Einzelfall sinnvoll ist, hängt von den wirtschaftlichen Rahmenbedingungen ab. Nicht zu vernachlässigen ist die möglicherweise notwendige Reinigung der entstehenden Brüden.

Grundsätzlich wäre auch eine thermo-chemische Pyrolyse des Gärrestes denkbar, bei der über das anfallende Schwachgas in einem BHKW zusätzlich Strom erzeugt werden könnte. Diese Verfahren stellt allerdings aufgrund hoher Installations- und Betriebskosten noch keine ausgereifte bzw. einsetzbare Technologie dar.

### 5.5.3.3. *Biologische Verfahren*

An kommunale Kläranlagen ist unter Einhaltung der Nitrifikations/Denitrifikationskapazitäten die Rückführung der Flüssigphase in die biologischen Stufen der Kläranlage möglich (aerobe Nachbehandlung). Alternativ dazu kann die Nachbehandlung zur Einhaltung der Ablaufgrenzwerte auch in gesonderten SBR-Anlagen erfolgen (SBR engl. „sequencing batch reactor“). Sofern nicht auf bestehende Infrastruktur zurückgegriffen werden kann, handelt es sich hierbei um eine sehr kostenintensive und aufwendige Technologie. [45, 46] Ein Spezialverfahren zur selektiven Ammoniumreduktion stellt das Anammox-Verfahren dar.

#### Anammox-Verfahren

Spezielle Mikroorganismen (vorwiegend Bakterien der Ordnung Planctomycetales) sind in der Lage, mithilfe von Nitrit eine „anaeroben Ammoniumoxidation“ (Anammox) durchzuführen und dabei Ammonium aus Abwässern in elementaren Stickstoff umzuwandeln. Technisch wird das Anammox-Verfahren zweistufig betrieben, in einem ersten, belüfteten Reaktor wird Ammonium teilweise zu Nitrit oxidiert (partielle Nitrifikation), welches dann in der zweiten Stufe unter Sauerstoffausschluss mittels Anammox-Bakterien zu Stickstoff reduziert wird (Glg.13).



Gegenüber der herkömmlichen Nitrifikation/Denitrifikation hat das Verfahren den Vorteil eines um 60 % geringeren Sauerstoffbedarfs, da nur partiell nitrifiziert wird, wodurch sich auch der Energieaufwand für die Sauerstoffeinbringung verringert. Außerdem benötigen Anammox-Bakterien keine organische Kohlenstoffquelle und produzieren wenig Biomasse, was wiederum

die zu entsorgende Schlammmenge verringert. Die geringe Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien ist gleichzeitig aber auch der Nachteil des Verfahrens, da bis zum Regelbetrieb lange Anfahrzeiten bzw. große Mengen an Impfschlamm benötigt werden. Die Praxistauglichkeit und Anwendbarkeit auf unterschiedliche Abwassertypen sowie Kosten- und Energiebilanz im Vergleich zur konventionellen Abwasserreinigung wird derzeit im Rahmen von Versuchs- und Pilotanlagen getestet. Aufgrund der Vorteile wird dem Verfahren aber von vielen Seiten eine positive Zukunft bescheinigt. [47, 48]

### 5.5.3.4. *Verdampfung*

Bei der Eindampfung bzw. Verdampfung der flüssigen Gärrestphase ist zunächst eine sorgfältige Abtrennung der Feststoffe erforderlich. Das Eindampfen (Eindicken) der flüssigen Phasen erfordert wie die Trocknung der festen Gärreste erhebliche Mengen thermischer Energie. Diese kann durch einen erhöhten technischen Aufwand zwar stark reduziert werden, ist allerdings nur im industriellen Maßstab wirtschaftlich durchführbar und mit einem erhöhten Einsatz elektrischer Energie verbunden. Sowohl beim Trocknen als auch beim Eindampfen entstehen mit Ammoniak und niederen Fettsäuren beladene Brüden, welche wiederum einer Reinigung unterzogen werden müssen (z. B. einer nassen Wäsche). Es darf also nicht davon ausgegangen werden, dass mit der Trocknung oder Eindampfung des Gärrestes nur noch ein zu nutzender Stoffstrom entsteht. Auch für die Brüden muss eine Verwertung gefunden werden, die insbesondere bei Großanlagen nicht selten einer großtechnischen Abwasserbehandlung entspricht. [49]

### 5.5.3.5. *Membranverfahren*

Zu den Membranverfahren zählen Mikro- und Ultrafiltration sowie Umkehrosmose. Diese werden im Bereich der Gärrestaufbereitung meist folgendermaßen eingesetzt: die flüssige Phase aus der mechanischen Separation wird über eine Siebung von Partikeln > 200 µm befreit, um ein Verblocken der Membrane zu verhindern (für Brüdenaufbereitung nicht erforderlich). Mikro- und Ultrafiltration dienen sodann als Vorreinigungsstufen zur Entfernung makromolekularer Stoffe vor einer Umkehrosmose, in der auch niedermolekulare Stoffe, wie z.B. Salze, aus dem flüssigen Medium abgetrennt werden. Durch Umkehrosmose ist es möglich, 95 – 99 % der gelösten Feststoffe und 99 % der Bakterien zu entfernen. Dadurch entsteht ein einleitfähiges Prozesswasser und ein Konzentrat, welches als Flüssigdünger eingesetzt werden kann. Aus dem Inputmaterial entstehen neben einem festen Gärrest etwa 60 % Prozesswasser und 20 % Konzentrat. Neben einer effizienten Vorabtrennung über mehrere Filtrationsstufen sind bei diesem Verfahren hohe Arbeitsdrücke bis 10 bar und in der Regel eine Ansäuerung des Inputs notwendig, um  $\text{NH}_3$  im Konzentrat zurückhalten zu können. Dies führt neben hohen Installationskosten auch zu hohen Wartungs- und Betriebskosten für die Druckerhaltung (Pumpen), weshalb es im Bereich Gärrestaufbereitung derzeit nur wenige Referenzanlagen nach diesem System gibt. [45, 46]

#### 5.5.3.6. *Stripp-Verfahren*

Mittels Luft- oder Dampfstrippung ist eine gezielte Reduktion des Stickstoffgehaltes von Gärresten möglich, wobei ein flüssiger (Ammoniumsulfat-Lösung) oder fester Stickstoffdünger (in Kombination mit Gips) erzeugt werden kann. Problematisch sind die hohen Wartungs- und Investitionskosten bzw. der Chemikalieneinsatz für eine pH-Anhebung, die für eine ausreichende Strippleistung notwendig ist. Derzeit ist die Strippung im Bereich Gärrestaufbereitung auch aufgrund der Speicherung des Stickstoffs technologisch noch nicht ausgereift und bedarf einiger Verbesserungen. [46]

##### ANAStrip-Verfahren

Bei diesem speziellen Stripp-Verfahren wird durch Erwärmung des Gärrestes auf  $<80^{\circ}\text{C}$  und Anlegen eines leichten Unterdrucks in einem Strippbehälter ein Kreislaufgas gebildet, welches abgezogen und in einen Absorptionsbehälter geleitet wird. Dort wird das ammoniakreiche Gas in wässriger Lösung mit einem Absorptionsmittel (REA-Gips) zu Ammoniumsulfat umgesetzt. Das gereinigte Kreislaufgas wird wieder in den Strippbehälter rückgeführt. Laut Patentinhaber (GNS Gesellschaft für nachhaltige Stoffnutzung mbH) ist eine 70 – 95 %-ige Entfernung des als Ammonium gebundenen Stickstoffs aus Gülle bzw. organischen Reststoffen möglich. Vorteile des Verfahrens sind geringe Betriebskosten durch den geringen Chemikalien- und Energieverbrauch bei der Nutzung von z.B. Abwärme aus einem Biogas-BHKW. Das Verfahren kommt ohne externe Stripptmedien wie Dampf oder Luft aus und erzeugt einen verwertbaren Dünger. Für eine wirtschaftliche Anwendung des Verfahrens sind laut Fallstudien des Anbieters bestimmte Mengenschwellen sowie generell stickstoffreiche Substrate in Kombination mit zu geringen betriebseigenen Ausbringungsflächen notwendig, wobei zusätzliche Synergieeffekte durch vernetzte Stoff- und Energieflüsse innerhalb der Gesamtanlage genutzt werden sollten. [50]

Das Verfahren wurde bisher nachweislich an einem Standort (BENAS Bremen) in Form einer Referenzanlage umgesetzt, an der Biogasanlage Röblingen befindet sich eine zweite derzeit in Bau. Belastbare Daten zu Mengen- und Energiebilanzen sowie unabhängige Wirtschaftlichkeitsdaten des Verfahrens liegen daher in nicht ausreichendem Maße vor. Mögliche Nachteile des Verfahrens sind die großen notwendigen Durchsätze bzw. Behältergrößen sowie die technischen Grenzen einer rein physikalischen Strippung.

## 6. Stand der Technik in der Zementindustrie

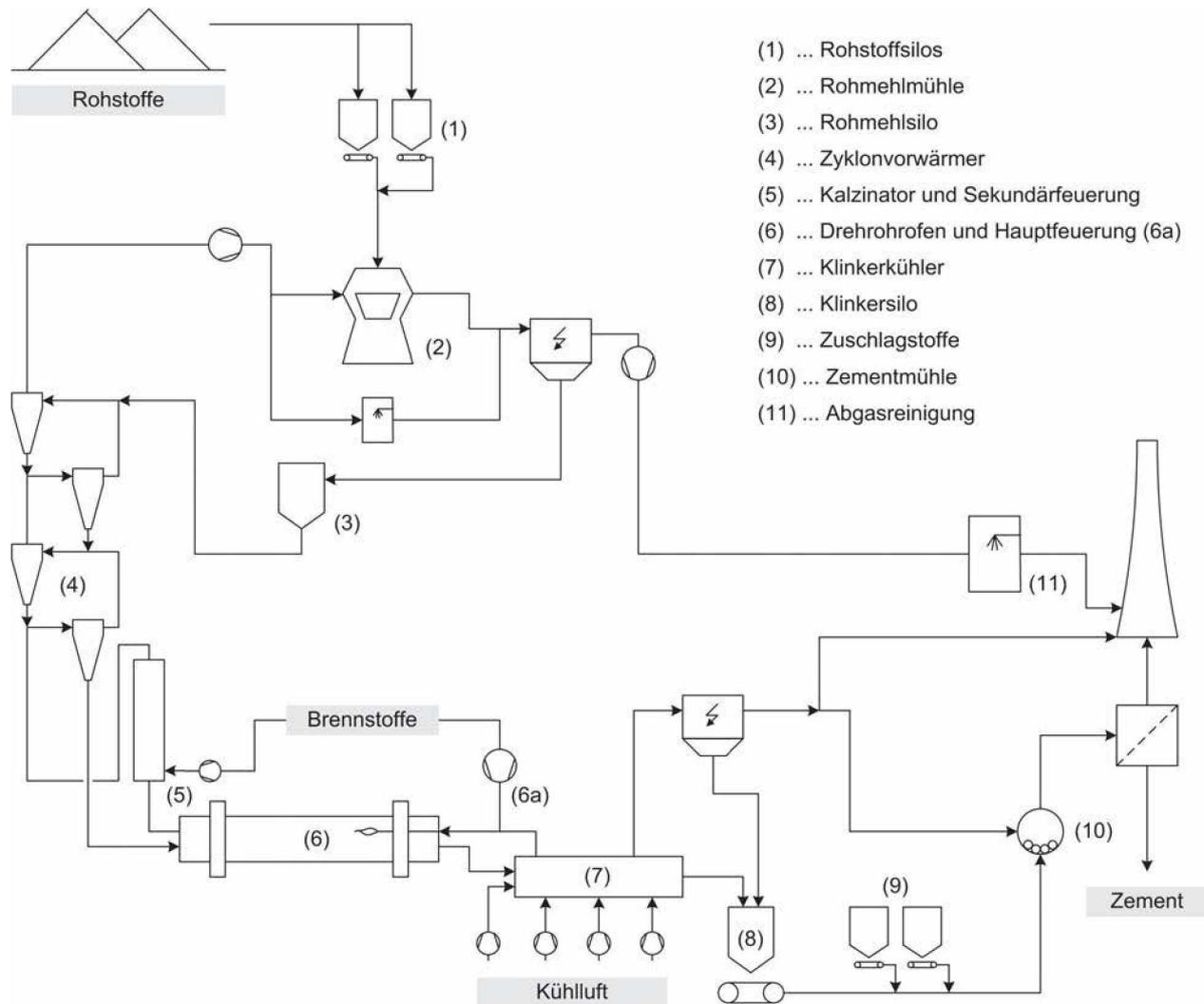
Im folgenden Kapitel werden in kompakter Form die für die weiteren Betrachtungen relevanten Informationen bezüglich des Zementprozesses und der in der Zementerzeugung eingesetzten Entstickungstechnologien erörtert, um die Synergieeffekte einer Kombination von Biogasanlagen mit Zementwerken auf eine fundierte Basis zu stellen. Neben dem Grundprozess der Zementherstellung wird das Hauptaugenmerk auf die aktuellen Technologien zur NO<sub>x</sub>- und SO<sub>2</sub>-Reduktion gelegt, da eine Betrachtung der Stickoxid- und Schwefeldioxidemissionen für die thermische Verwertung von Biogas in Zementwerken relevant ist.

### 6.1. Zement- und Klinkerherstellung

Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, dessen wichtigster Bestandteil sogenannter Klinker ist. Die wesentlichen Rohmaterialien für die Herstellung des Klinkers wiederum sind Kalkstein, Ton und Mergel. Zur Einstellung der Produkteigenschaften werden zudem bei Bedarf Quarzsande und eisenoxidhaltige Zuschläge eingesetzt.

Grundsätzlich gibt es in der Zementherstellung trockene, halbtrockene, halbnasse und nasse Verfahren, wobei letztere aufgrund des höheren Energieeinsatzes teurer sind. Beim Trockenverfahren werden die Rohmaterialien gemahlen und in Form eines feinen Pulvers vorgewärmt bzw. in einem Kalzinator vorbehandelt, bevor sie im Drehrohrofen gebrannt werden. Lepol-Anlagen zählen zu den halbtrockenen Verfahren, bei denen das Rohmehl vor dem Brennvorgang mit Wasser zu Granalien geformt und dann erst verarbeitet wird [51]. Die Auswahl des am besten geeigneten Prozesses wird im Wesentlichen vom Zustand der Rohstoffe bestimmt. Aufgrund der Verfügbarkeit trockener Ausgangsmaterialien werden in Europa mehr als 90 % des produzierten Zements im Trockenverfahren hergestellt [52]. Neue Ofenanlagen werden heute ausschließlich nach dem Trockenverfahren als Drehrohrofenanlagen mit Zyklonvorwärmer und Kalzinator mit Tertiärluftleitung sowie Rostkühler ausgestattet. Diese Drehrohrofenanlagen können im Vergleich zu Anlagen gleicher Leistung ohne Kalzinator kleiner dimensioniert und dadurch kostengünstiger errichtet und betrieben werden. Aufgrund der höheren Ofenleistung dieser Anlagen führt der zunehmende Einsatz dieser Technologie darüber hinaus zu einer Energieeffizienzsteigerung. [51]

Abbildung 28 zeigt exemplarisch ein Übersichtsfließbild der Zementerzeugung nach dem Trockenverfahren (Verbundsystem), wobei der Aufbau einzelner Anlagen in gewissen Details von dem gezeigten Grundschema abweichen kann.



- (1) ... Rohstoffsilos
- (2) ... Rohmehlmühle
- (3) ... Rohmehlsilo
- (4) ... Zyklonvorwärmer
- (5) ... Kalzinator und Sekundärfeuerung
- (6) ... Drehrohrofen und Hauptfeuerung (6a)
- (7) ... Klinkerkühler
- (8) ... Klinkersilo
- (9) ... Zuschlagstoffe
- (10) ... Zementmühle
- (11) ... Abgasreinigung

Abbildung 28 - Allgemeines Fließschema eines Zementwerkes (Schema eines Trockenverfahrens im Verbundsystem); nach [52]

Nach der Gewinnung der Rohstoffe werden diese zerkleinert und im Mischbett bzw. in Vorhaltesilos (1) zwischengelagert. Das Mengenverhältnis der Hauptrohstoffe beträgt im Schnitt zwei Teile Kalkstein und ein Teil Ton beziehungsweise Mergel. Vom Mischbett aus gelangt das Material in die Rohmehlmühle (2), in der es mit den heißen Abgasen aus dem Drehrohrofen getrocknet und gleichzeitig gemahlen wird (Verbundsystem). Durch Zumahlung von Korrekturmaterialien werden die Eigenschaften für den nachfolgenden Brennprozess eingestellt. Aus dem Abgasstrom der Mühle wird das Rohmehl mittels Elektrofilter abgeschieden und in einem Zwischensilo (3) bis zum nachfolgenden Brennprozess vorgehalten. Das restliche Abgas wird gereinigt (11) und in den Kamin geleitet. Der Brennvorgang des Rohmehls kann in die beiden Stufen Kalzinierung (Entsäuerung) und Sinterung eingeteilt werden. Bei der Kalzinierung wird das im Kalkstein enthaltene  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen um  $900^\circ\text{C}$  ausgetrieben, wobei pro Tonne Rohmehl etwa 340 kg  $\text{CO}_2$  entweichen. Die Kalzinierung erfolgt meist im Trockenverfahren über ein Vorwärmesystem aus mehreren, übereinander gebauten und stufenweise durchlaufenen Zyklonen im Gegenstrom zum heißen Abgas aus dem Drehrohrofen (4). Nach der Kalzinierung gelangt das entsäuerte Rohmehl über die Sekundärfeuerung (Kalzinator, (5)) in den Drehrohrofen (6), den es im Gegenstrom zum heißen Gasstrom aus der Primärfeuerung (6a) durchwandert. Bei

Temperaturen von etwa 1450°C werden im Drehrohröfen durch Sintervorgänge die sogenannten Klinkermineralien gebildet, die für die Erstarrungseigenschaften des Zements verantwortlich sind. Am Ofenauslauf fallen die durch die Drehbewegung des Ofens kugelförmig ausgebildeten Klinkergranalien auf den Rost des Klinkerkühlers (7), wo sie mittels Luftstrom abgekühlt werden. Ein Teil der heißen Abluft wird direkt danach als Verbrennungsluft genutzt. Der Zementklinker (8) wird zusammen mit Zuschlagstoffen wie Hüttensand, Flugasche, Kalkstein und Gips (9) in Walzen- und Kugelmühlen vermahlen (10). Art und Menge dieser Zuschläge sowie die Mahlfeinheit beeinflussen die physikalischen und zementtechnologischen Eigenschaften des Endproduktes, welches ab diesem Prozessschritt als Zement bezeichnet wird. Prinzipiell gilt, je größer die spezifische Oberfläche ist, desto schneller findet die Reaktion mit Wasser statt (Hydratation), desto höher ist wiederum die Wärmetönung (Hydratationswärme) bei der Erhärtung und desto rascher entwickelt sich die Festigkeit. Die Mahlfeinheit wird durch die spezifische Oberfläche (Blainewert) beschrieben und beträgt im Allgemeinen 3000 – 5000 cm<sup>2</sup>/g Zement [53]. Der fertige Zement wird mittels eines Teils der Klinkerkühlerabluft aus den Zementmühlen ausgetragen, mit Filtern abgetrennt, abgefüllt, verpackt und als Bindemittel zur Herstellung verschiedenster Betonarten in der Baustoffindustrie verwendet.

## **6.2. Brennstoffeinsatz und Feuerungssysteme**

Für den Brennvorgang werden heizwertreiche Brennstoffe eingesetzt. In zunehmendem Maße werden die klassischen Brennstoffe wie Steinkohle und Schweröl durch Alternativbrennstoffe wie Altreifen, aufbereitete Kunststoffe und Altöle ersetzt [53]. Aus Kostengründen wird auf einen Einsatz von Erdgas oder Heizöl meist verzichtet, das Brennstoffrepertoire richtet sich aber vorwiegend nach der lokalen Verfügbarkeit. Die hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten im Ofensystem schaffen allerdings die Möglichkeit den Energiebedarf zu einem großen Teil über vergleichsweise billige Brennstoffe wie Abfälle zu decken.

Um die Verluste durch die verbleibende Niedertemperaturabwärme im Abgas möglichst gering zu halten, werden Drehrohröfen mit möglichst niedrigem Sauerstoffüberschuss gefahren. Diese Betriebsweise stellt allerdings hohe Anforderungen an die eingesetzten Brennstoffe, welche möglichst rasch und vollständig umsetzbar sein müssen. Diese Forderung wird von allen flüssigen und gasförmigen Brennstoffen erfüllt. Feste Brennstoffe müssen vor dem Einsatz aufbereitet werden (Kohle wird z.B. überwiegend vorgemahlen). Grundsätzlich bestehen ca. 65 – 85 % der eingesetzten Brennstoffe aus leicht verbrennbaren bzw. aufbereiteten Materialien, die restlichen 15 – 35 % können in grob gebrochener Form aufgegeben werden. [52]

Beim Trockenverfahren wird die Einbringung der notwendigen Prozessenergie auf zwei Feuerungssysteme aufgeteilt. Die Primärfeuerung befindet sich im Drehrohröfen selbst, die Sekundärfeuerung erfolgt in einer speziellen Verbrennungskammer zwischen Drehrohröfen und Vorwärmzyklonen (Kalzinator). Der Kalzinator verbessert die Effektivität des Zyklonsystems, indem er den Verbrauch der Brennstoffe im Drehrohröfen selbst reduziert. Über den Kalzinator können bis zu 65 % der gesamten Brennstoffaufgabe erfolgen, wobei die eingebrachte Energie hauptsächlich zur Entsäuerung des Rohmehls aufgewendet wird. Durch diese Technik können über 90 % des Rohmehls bereits vor Eintritt in den Drehrohröfen kalziniert werden. [52]

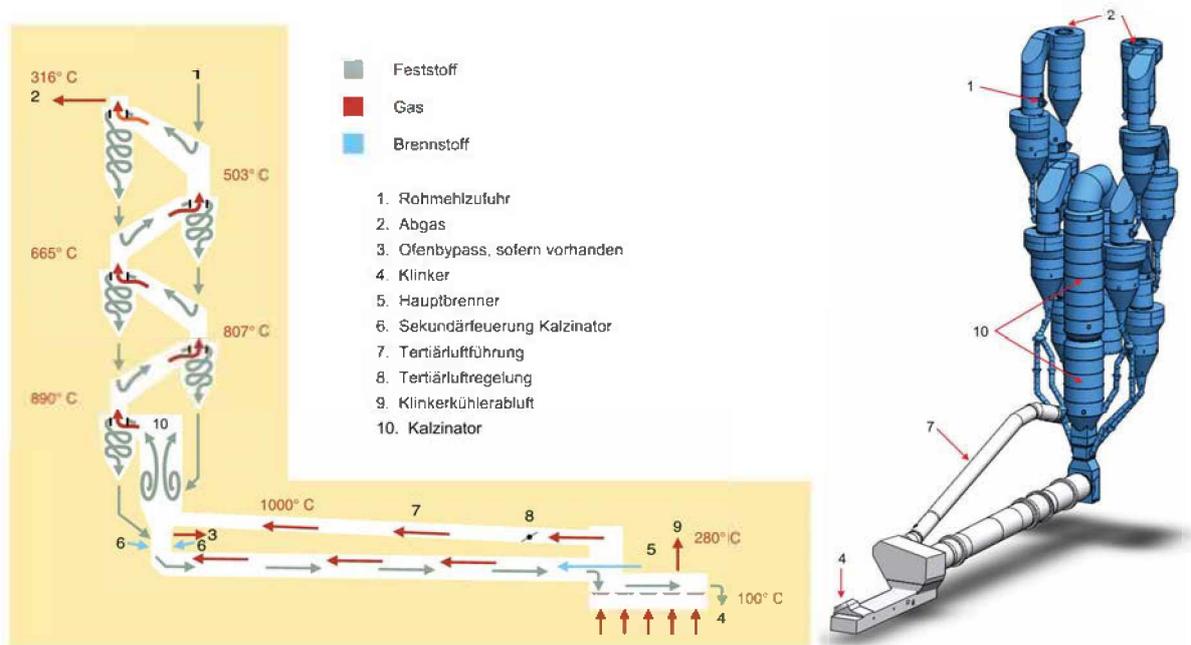


Abbildung 29 - Übersicht Kalzinator und Zyklonvorwärmer; nach [54, 55]

Beide Feuerungssysteme können prinzipiell sowohl für klassische, fossile Brennstoffe wie auch für die Verbrennung von Abfällen herangezogen werden, zu beachten sind allerdings die unterschiedlichen Temperaturniveaus und die daraus resultierenden, möglichen Rückwirkungen auf die Emissionen. Vor allem bei der Zufeuerung von Abfällen ist zu beachten, dass die heiße Temperaturzone des Ofens (~ 2000°C) nur dann passiert wird, wenn die Aufgabe als Brennstoff über das primäre Feuerungssystem erfolgt.

Im Jahr 2010 wiesen die österreichischen Zementwerke einen durchschnittlichen, spezifischen Brennstoffenergieeinsatz von 3806 MJ/t Klinker auf, wobei rund 63 % davon aus Ersatzbrennstoffen gedeckt wurden. [56]

### 6.3. Stickoxide

Die hohen Brenngut- (1450°C) bzw. Flammentemperaturen (ca. 2000°C) und die oxidierenden Bedingungen beim Klinkerbrennprozess im Drehrohrföfen föhren zur Bildung von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>). Während im Drehrohrföfen die partielle Oxidation des Stickstoffs der Verbrennungsluft, welche als thermische NO<sub>x</sub>-Bildung bezeichnet wird, vorherrscht, ist die thermische NO<sub>x</sub>-Bildung bei den niedrigeren Temperaturen in der Zweitfeuerung (Kalzinator) kaum von Bedeutung. Dort kann allerdings der Stickstoffgehalt der eingesetzten Brennstoffe zum Auftreten brennstoffbedingter NO<sub>x</sub>-Emissionen föhren. [57]

#### 6.3.1. Grundlagen der Stickoxidbildung

Die Bildung des thermischen NO<sub>x</sub> erfolgt im sogenannten „einfachen Zeldovich-Mechanismus“ nach folgend zwei Gleichgewichtsreaktionen:



Dabei wird Luftstickstoff zunächst mit atomarem Sauerstoff zu NO und Stickstoffradikalen umgesetzt, welche in weiterer Folge mit elementarem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und Sauerstoffradikalen reagiert. Das Gleichgewicht hängt dabei stark von der Flammentemperatur, der Verweilzeit und dem Sauerstoffangebot in der Verbrennungszone ab. Indirekt hat auch die Rohmehlzusammensetzung einen Einfluss auf die thermische NO<sub>x</sub>-Bildung, da die notwendige Sinter- und damit die zu wählende Flammentemperatur von der Materialzusammensetzung abhängen. [58]

Diese Reaktionen finden auch ohne Verbrennungsvorgang statt, sofern die Temperaturen für die Bildung von Sauerstoffradikalen aus Luftsauerstoff ausreichend hoch sind. Liegen in der Gasatmosphäre noch OH-Radikale z.B. aus der Verbrennung von Kohlepartikeln oder Dissoziation von Wasser vor, kommt es zu einer weiteren NO<sub>x</sub>-Bildungsreaktion nach folgender Gleichung:



Alle drei Gleichungen zusammen werden als „erweiterter Zeldovich-Mechanismus“ bezeichnet. [59]

Brennstoffbedingtes NO entsteht bei tieferen Temperaturen als thermisches NO durch Oxidation des im Brennstoff vorhandenen Stickstoffs nach der Reaktion:



Vor allem bei hohen Prozesstemperaturen ist eine Unterscheidung zwischen thermischem und brennstoffbedingtem NO nur schwer möglich. Grundsätzlich erzeugen Brennstoffe mit hohem Stickstoff-Anteil wie z.B.: Petrolkoks deutlich mehr NO als z.B.: Erdgas. Wie beim thermischen NO spielt auch hier das Vorhandensein von Sauerstoff eine wesentliche Rolle [58]. Am Hauptfeuerungssystem von Drehrohröfen sind die NO<sub>x</sub>-Emissionen vorwiegend auf die thermische NO<sub>x</sub>-Bildung zurückzuführen. Brennstoff-NO<sub>x</sub> tritt am Hauptbrenner aufgrund der hohen Temperaturen praktisch nicht auf, sondern wird meist bei niedrigeren Temperaturen aus den eingesetzten Brennstoffen im Sekundärfeuerungssystem bzw. Kalzinator gebildet. [52]

Prompt gebildetes NO spielt vor allem bei der Kohleverbrennung eine Rolle und entsteht durch die Reaktion von CH-Radikalen mit Luftstickstoff, wobei sich Stickstoffradikale bilden, die zu NO oxidiert werden. Im Zementprozess ist dieser Mechanismus von untergeordneter Bedeutung. [52, 59]

Im Abgas von Drehrofenanlagen liegen Stickoxide zum überwiegenden Teil als Stickstoffmonoxid NO (ca. 95 %) und nur zu etwa 5 % als Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> vor. Das Monoxid wird allerdings unter atmosphärischen Bedingungen weitgehend zu NO<sub>2</sub> umgewandelt, weshalb die Stickoxidemissionen von Zementwerken meist als NO<sub>2</sub> pro m<sup>3</sup> Abgas angegeben werden. Die prozessbedingten NO<sub>x</sub>-Emissionen von Zementanlagen würden in den meisten Fällen die gesetzlichen Emissionsgrenzwerte deutlich übersteigen, weshalb auf geeignete Minderungsmaßnahmen für Stickoxide zurückgegriffen werden muss.

### 6.3.2. Maßnahmen zur Stickoxidminimierung

Unter den Verfahren zur Stickoxidminderung werden primäre (prozessintegrierte) und sekundäre Maßnahmen unterschieden:

#### **Primäre (prozessintegrierte) Maßnahmen**

- Optimierung der Prozessführung bzw. –steuerung

Das wesentliche Ziel ist die Senkung des Wärmebedarfs und Verbesserung der Klinkerqualität durch Vergleichmäßigung der Prozessparameter wie Flammen- und Brenntemperatur. Dies führt gleichzeitig zu einer Reduktion der NO<sub>x</sub>-Emissionen. [58]

- Low NO<sub>x</sub> Brenner

Bei diesem Brennertyp wird die Bildung von thermischem NO<sub>x</sub> durch lokale Ausbildung einer reduzierenden Atmosphäre im heißesten Teil der Flamme vermindert. Der Ausbrand erfolgt über die im weniger heißen Flammenbereich zugegebene Mantelluft. [58]

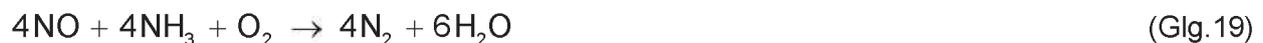
- gestufte Verbrennung

Da Sauerstoff eine wesentliche Rolle in der NO-Bildung spielt, können die NO-Emissionen durch eine gestufte Verbrennung zunächst im unterstöchiometrischen Bereich mit anschließender Nachverbrennung, welche relativ rasch erfolgt und dadurch kaum zu zusätzliche NO-Bildung führt, verringert werden. Allerdings kann bei reduzierender Fahrweise zusätzliches CO entstehen, welches im Wärmetauscher nicht völlig abgebaut wird und dazu führen kann, dass vermehrt Schwefel aus dem Heißmehl im Ofeneinlauf ausgetrieben und der Schwefelkreislauf verstärkt wird, was letztlich zu zusätzlichen SO<sub>2</sub>-Emissionen führen kann. [58]

#### **Sekundäre Maßnahmen**

- SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction)

Das SNCR-Verfahren beruht auf der Umsetzung von NO mittels eingedüstem NH<sub>3</sub>, wobei in Anwesenheit von Sauerstoff ohne zusätzlichen Katalysator folgende Reaktionen ablaufen:



Beide Reaktionen laufen nur in einem sehr engen Temperaturbereich von etwa 950°C +/- 50°C und bei genügend langer Verweilzeit von > 0,5 Sekunden in ausreichendem Maße ab. Bei höheren Temperaturen verbrennt Ammoniak zu zusätzlichem NO, bei niedrigeren Temperaturen führt die langsame Reaktionsgeschwindigkeit zum Ammoniakschlupf. Dabei werden gasförmiges Ammoniak bzw. Ammoniakverbindungen nach verschiedenen Adsorptionsvorgängen im Bereich des Kühlturms, der Mahlanlage und der Filtereinrichtungen am Kamin in Form von Aerosolen emittiert. SNCR ist Stand der Technik und es werden in Zementwerken der EU und EFTA Staaten 18 Anlagen betrieben. Die meisten SNCR-Anlagen arbeiten mit 10 – 50 % (molares NH<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub> Verhältnis 0,5 – 0,9) Reduktion und emittieren derzeit 500 – 800 mg NO<sub>x</sub> Nm<sup>-3</sup> in Abhängigkeit von der Rohgaskonzentration und den vorgeschriebenen Grenzwerten. [58]

- SCR (Selective Catalytic Reduction)

SCR-Anlagen werden sowohl in Reingasschaltung wie auch in Rohgasschaltung bei Kraftwerken und in Abfallverbrennungsanlagen in gleicher Größe und unter vergleichbaren Randbedingungen erprobt und sind dort als Stand der Technik anzusehen. Bei Zementanlagen wurden in verschiedenen Ländern Versuche mit SCR Anlagen durchgeführt und seit Ende 1999 ist die erste SCR Anlage in Deutschland großtechnisch im Einsatz [58]. In Österreich wird zur Zeit das Zementwerk Mannersdorf mit einer SCR-Anlage ausgestattet (Stand 2012).

Das wesentliche Element des SCR-Verfahrens ist der Katalysator, an dem bei Temperaturen zwischen 250 und 350°C die Umsetzung von NO mit einem Reduktionsmittel erfolgt. Im Vergleich zu SNCR können durch den Katalysator hohe Umsatzraten bis > 90 % auch bei niedrigeren Temperaturen und Verweilzeiten erreicht werden. Als Promotoren kommen Verbindungen von Übergangsmetallen (wie z.B.: V, Fe, Cr, Ni, Cu), Edelmetalle (z.B.: Pt, Pd, Rh, Ru) sowie Zeolithe und Aktivkohle zum Einsatz [60]. Je nach Wahl des Verfahrens können diese Katalysatoren in Form von Wabenkörpern, Plattenmodulen, Drahtformkörpern, Pellets oder Staub eingesetzt werden. Am Katalysator selbst werden die Stickoxide zu elementarem Stickstoff und Wasserdampf umgewandelt [58]:



Dabei laufen auch folgende Nebenreaktionen (Ammoniakverbrennung) ab, welche vor allem bei höheren Reaktionstemperaturen zu einem etwas erhöhten Ammoniakbedarf führen:



sowie



Eine unvollständige Reaktion des Ammoniaks und die Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> am Katalysator (Konversion) können zur Ablagerung von Ammoniumsulfatverbindungen führen:



Bei Zementwerkabgasen wird durch die Anwesenheit von Kalziumverbindungen (z.B.: CaO, CaCO<sub>3</sub> oder Ca(OH)<sub>2</sub>) die Bildung von Ammoniumsulfat unterdrückt und die Bildung von CaSO<sub>4</sub> bevorzugt. Ammoniumhydrogensulfat wird hingegen bei unterstöchiometrischem Verhältnis von Ammoniak und SO<sub>3</sub> als klebriges Reaktionsprodukt gebildet, welches sich an der Katalysatoroberfläche ablagern kann. Um eine Verlegung der Katalysatorflächen zu verhindern, muss die Reaktionstemperatur der SCR-Anlage über der Sublimationstemperatur für NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>

liegen, welche abhängig von der  $\text{SO}_3$ -Konzentration ist. Bei einer  $\text{SO}_3$ -Konzentration von weniger als  $0,5 \text{ mg Nm}^{-3}$  liegt die Kondensationstemperatur unter  $200^\circ\text{C}$ , bei  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen von mehr als  $20 \text{ mg Nm}^{-3}$  sind Reaktionstemperaturen von über  $280^\circ\text{C}$  notwendig. [58]

In Abhängigkeit von der Position der Entstickungsanlage unterscheidet man zwischen Roh-(High-Dust) und Reingassschaltung (Low-Dust Schaltung). Bei der Reingassschaltung werden die Abgase zuerst in einer Entstaubungsanlage gereinigt, dabei meist abgekühlt und anschließend bei Bedarf wieder auf die für die Entstickung notwendige Temperatur aufgeheizt. Beträgt die notwendige Temperaturerhöhung mehr als ca.  $40^\circ\text{C}$ , ist der Einsatz einer Wärmeverschiebung (Wärmetauscher mit Abgas vor der Entstaubung) bei üblichen Energiekosten wirtschaftlich. Bei der Rohgasschaltung sind die Katalysatoren im staubbeladenen Abgasstrom im prozesstechnisch vorgesehenen Temperaturbereich angeordnet, wodurch eine Kühlung/Wiedererhitzung der Abgase entfällt. Allerdings kann bedingt durch die hohe Staubfracht und aufgrund des Gehalts an Schwermetallen und Katalysatorgiften im Abgas die Standzeit des Katalysators drastisch verkürzt werden. Zusätzlich müssen die Kanäle des Katalysators wesentlich größer ausgeführt werden, wodurch sich das Katalysatorvolumen stark erhöht. Vorrichtungen zur Staubabbläsung an den Katalysatoren sind ebenfalls unerlässlich. [58]

### **Reduktionsmittel**

Als Reduktionsmittel zur Rauchgasentstickung (sowohl SNCR als auch SCR) kommen alle Stickstoffverbindungen, deren Zersetzungsprodukt einatomig ist, in Frage, wobei Ammoniak und Harnstoff am häufigsten Verwendung finden [61].  $\text{NH}_3$  wird in den Anlagen meist als wässrige Lösung (25 %) verwendet. Der Einsatz von gasförmigem  $\text{NH}_3$  ist wegen seiner Verätzungsgefahr und der Lagerproblematik (verflüssigt in Druckbehältern) problematisch. Harnstoff ( $\text{NH}_2$ )<sub>2</sub>CO wird als weißes, kristallines, schwach hygroskopisches Granulat mit einer Korngröße von 2 mm geliefert. Die Verwendung von Harnstoff anstelle von Ammoniak verschiebt das optimale Temperaturfenster bei Verwendung des SNCR-Verfahrens um etwa  $50^\circ\text{C}$  zu höheren Temperaturen. Im Vergleich zu Ammoniak sind die Emissionen von Kohlenmonoxid und Lachgas deutlich höher. Beim SCR-Verfahren in Reingassschaltung kann Harnstoff aufgrund der niedrigen Temperatur nicht eingesetzt werden. In Rohgasschaltung bei Zementwerken ist der Zusatz von 20 %-iger Harnstofflösung im vorletzten Zyklon bei  $500^\circ\text{C}$  möglich. [58]

Bei SNCR-Anlagen ist auch der Einsatz von ammoniumsulfathaltigen Lösungen möglich, wohingegen dieser bei SCR-Anlagen aufgrund der Gefahr der Bildung von Ablagerung (vgl. (Glg.25) und (Glg.26)) nicht zu empfehlen ist.

## **6.4. Schwefeldioxid**

Die Schwefeldioxidemissionen eines Zementwerks hängen vorwiegend von der Verfahrensgestaltung und dem Gesamtinput an Schwefel ab, welcher dem Klinkerprozess über zwei Wege zugeführt: über die Brennstoffe und über die Rohstoffe selbst. In der Anlage selbst bilden sich aufgrund der Temperatursituation interne Schwefelkreisläufe aus, wobei der größte Teil des Schwefels in Form von Sulphaten ( $\text{CaSO}_4$ ) gebunden zirkuliert. Sulphate sind stabile Verbindungen, welche trotz der hohen Temperaturen in der Sinterzone nur wenig flüchtig sind aber z.B. unter lokal reduzierenden Bedingungen im Drehrohrofen in geringem Ausmaß trotzdem

SO<sub>2</sub> freisetzen können. Dieser Schwefelanteil wird zusammen mit dem über die Brennstoffe eingetragenen Schwefel, welcher durch die oxidierenden Bedingungen bei der Verbrennung im Drehrohrofen und Kalzinator zu Schwefeldioxid umgesetzt wird, dem Abgasweg folgend in die Vorwärmzone für das Rohmehl eingetragen. Dort reagiert SO<sub>2</sub> in Kontakt mit dem teilweise kalzinierten Rohmehl zu CaSO<sub>3</sub> und weiter zu CaSO<sub>4</sub>, welches wiederum in den Drehrohrofen gelangt und letztlich zum Großteil mit dem Klinker aus dem Prozess ausgetragen wird. Auf diese Art bildet sich ein interner Schwefelkreislauf aus, in welchem in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen 40 – 85 % der SO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Verbrennung und dem Drehrohrofen abgefangen werden können. [52, 57, 58]

In den Rohstoffen selbst kann der Schwefel lagerstättenbedingt nicht nur als Sulfat sondern auch als Sulfid gebunden vorliegen (z.B. Pyrit, Markasit). Bei der Vorwärmung des Rohmeihls können diese Sulfide in einem Temperaturbereich zwischen 370 und 420°C respektive in den obersten Stufen des Zyklonwärmetauschersystems zu SO<sub>2</sub> oxidiert werden. Hier erfolgt aufgrund der niedrigen Temperaturen nur eine geringe Umsetzung von SO<sub>2</sub> zu Alkalisulfaten und somit keine ausreichende Einbindung von SO<sub>2</sub> in das Rohmehl. 30 % und mehr des mit den Rohstoffen eingetragenen, sulfidischen Schwefels können als SO<sub>2</sub> ausgetragen werden, weshalb dieser Schwefelanteil in direktem Maß für die SO<sub>2</sub>-Emissionen eines Zementwerkes verantwortlich zeichnet. [52, 57, 58]

Grundsätzlich kann SO<sub>2</sub> bei Zementanlagen, die nach dem Verbundsystem (Rohmehltrocknung und -mahlung im Abgasstrom) arbeiten, auch eine Einbindung von SO<sub>2</sub> in der Rohmehlmühle erfolgen. Dort wird durch den Abrieb ständig neue, hochreaktive Oberfläche geschaffen, welche zusammen mit dem hohen Wassergehalt für eine Absorption und Reaktion von SO<sub>2</sub> zu Gips sorgen kann. Auf diesem Weg können noch mal 20 – 70 % des Abgas-SO<sub>2</sub> in der Rohmehlmühle abgefangen werden. [52]

Eigene, sekundäre Entschwefelungsanlagen werden derzeit in der Zementindustrie nur selten eingesetzt. In vergleichbaren Anwendungsfällen (z.B.: Kraftwerke, Abfallverbrennungsanlagen) erprobte, und für Zementanlagen angebotene, Techniken zur Abscheidung von SO<sub>2</sub> sind quasitrockene Anlagen und Gipsuspensionswäscher. In Österreich wird in einem Zementwerk (Lafarge Perlmooser AG, Retznei) ein Nasswäscher betrieben. Der anfallende Gips wird in der eigenen Zementproduktion verarbeitet. [58]

## **6.5. Abwärme**

Die Herstellung von Klinker bzw. Zement ist ein äußerst energieintensiver Prozess, da zum einen hohe Temperaturen notwendig sind, zum Anderen aber auch große Mengen an Rohstoffen auf diese hohe Temperaturen gebracht werden müssen. Der thermische Energieeinsatz für die Zementerzeugung konnte durch eine ganze Reihe von Maßnahmen über die letzten Jahre stark gesenkt werden und betrug 2010 3806 kJ/kg Klinker bzw. 2771 kJ/kg Zement [56]. Laut VÖZ-Studie aus dem Jahr 2007 lag das Einsparpotenzial des Brennstoffenergiebedarfes für den gesamten Branchendurchschnitt damals in einem Bereich zwischen 78 und 238 kJ/kg Klinker bzw. zwischen 2,2 und 6,5 %. Aus dieser Betrachtung kann abgeleitet werden, dass die Klinkerherstellung in der österreichischen Zementindustrie bezüglich des Brennstoffeinsatzes

bereits 2007 insgesamt weitgehend optimiert betrieben wurde. Somit kann das Potential für Verbesserungen hinsichtlich des Brennstoffeinsatzes für die Produktion als eher gering angesehen werden, Abwärmequellen aus dem Produktionsprozess hingegen weisen teilweise ein hohes ungenutztes Potential auf. Die Energiebilanz in nachfolgender Abbildung 30 enthält die wesentlichen thermischen Input- und Output-Energieströme der österreichischen Zementindustrie zur Herstellung von Zementklinker. Der Brennstoffenergieeinsatz für den thermischen Prozess der Klinkerproduktion betrug im Jahr 2007 4012 GWh. Für die chemisch-mineralogische Umwandlung des Rohmaterials zu Zementklinker wurden mit 1936 GWh ca. 50 % der Brennstoffenergie eingesetzt. Der Anteil der vorhandenen, jedoch verfahrenstechnisch oder aufgrund niedriger Temperaturniveaus nicht weiter nutzbaren Abwärme betrug 1142 GWh bzw. 28 % der für den Brennprozess eingesetzten thermischen Energie. Hier stellt die Strahlungsabwärme des Drehrohrofens den größten spezifischen Energieverlust dar, weshalb in der Vergangenheit immer wieder Anstrengungen unternommen wurden, diese Strahlungswärme zu nutzen. Schwierigkeiten bei der Umsetzung solcher Technologien bereitet zum Einen das niedrige Temperaturniveau der anfallenden Wärme, zum Anderen die aus betriebstechnischer Sicht wichtige Zugänglichkeit der Ofenwand zur Überwachung einer möglichen Hotspot-Bildung. [51]

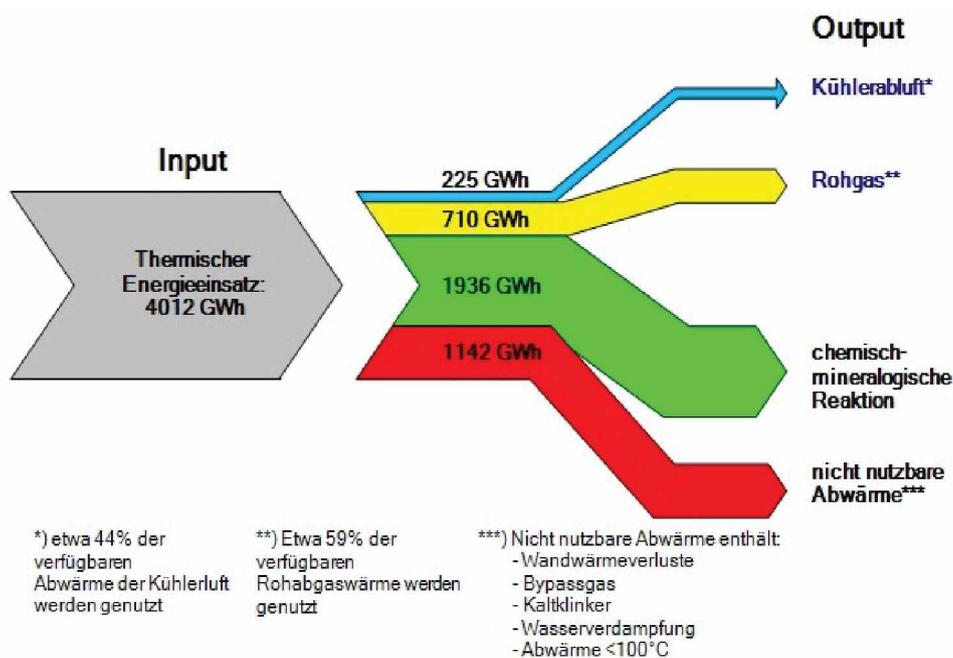


Abbildung 30 - Energiebilanz der österreichischen Zementwerke im Jahr 2007 [51]

Abwärme steht in Zementwerken nach Abbildung 30 vor allem mit dem Rohgas und der Kühlerabluft zur Verfügung, wobei davon ausgegangen wurde, dass das Abgas nur bis zu einer Temperatur von 100°C genutzt werden kann, um eine gesicherte Ableitung über den Kamin zu gewährleisten. Die nutzbare Abwärme im Rohgas betrug demnach im Jahr 2007 ca. 710 GWh, die Abwärme aus der Kühlerabluft belief sich auf insgesamt 225 GWh. Der österreichischen Zementindustrie standen mit 935 GWh an nutzbarer Abwärme aus Rohgas und Kühlerabluft somit etwa 23 % der eingesetzten thermischen Energie zur Verfügung. Davon wurden österreichweit ca. 55 % bzw. 515 GWh für die Rohmaterialtrocknung und die Rohmehlerwärmung, Brennstoffvorwärmung, interne Heizanlagen bzw. Fernwärmeausspeisung (Fernwärmenetz

Kirchdorf/Micheldorf) verwendet. Das noch nutzbare Abwärmepotenzial der gesamten österreichischen Zementindustrie betrug im Jahr 2007 ca. 420 GWh bzw. 45 % der nutzbaren Abwärme (vgl. Abbildung 31). Dies entspricht ca. 10,5 % der eingesetzten thermischen Energie.



Abbildung 31 - Nutzbare Abwärmepotentiale der österreichischen Zementindustrie im Jahr 2007, [51]

Die noch verfügbare Abwärme kann intern am Standort selbst oder von externen Verbrauchern genutzt werden. Zur Nutzung dieser Restwärmeenergie werden derzeit die unterschiedlichsten Ansätze verfolgt:

- interne Brennstofftrocknung / Brennstoffvorwärmung
- externe Raumheizung / kommunale Wärmenetze
- Kälteerzeugung mit Kompressions- / Absorptionskälteanlagen
- Stromerzeugung über ORC-Prozess [51]

## **6.6. Zementanlagen, Produktionsdaten und Emissionsgrenzwerte in Österreich**

In der österreichischen Zementindustrie wird Klinker in Drehrohrofenanlagen überwiegend nach dem Trockenverfahren produziert. Derzeit (Stand 2012) sind in Österreich folgende neun Anlagen mit Ofenbetrieb aktiv:

- Zementwerk Leube Ges.m.b.H. (Gartenau / Salzburg)
- Gmundner Zementwerke Hans Hatschek AG (Gmunden)
- Kirchdorfer Zementwerk Hofmann Ges.m.b.H. (Kirchdorf / Krems)
- Lafarge Perlmooser AG (Betriebsstandort: Mannersdorf)
- Lafarge Perlmooser AG (Betriebsstandort: Retznei)
- Schretter & Cie (Vils)
- Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke GmbH (Peggau)
- Wietersdorfer & Peggauer Zementwerke GmbH (Wietersdorf)
- Wopfinger Baustoffindustrie GmbH (Waldegg)

Im Jahr 2010 waren an den angeführten Standorten 2 Lepolöfen mit 418.000 t Klinker/a, 3 Wärmetauscher-Drehrohröfen mit 1.207.000 t Klinker/a sowie 6 Wärmetauscher-Drehrohröfen mit Kalzinator und 3.146.500 t Klinker/a betriebsbereit. Mit dieser installierten Gesamtkapazität von 4.771.500 t Klinker wurden 3.097.043 t Klinker und daraus 4.254.004 t Zement über das Jahr 2010 produziert. Insgesamt emittierten die Zementwerke dabei Massenströme von 2.644.270 t CO<sub>2</sub>, 2823 t NO<sub>x</sub> (gerechnet als NO<sub>2</sub>), 84,8 t NH<sub>3</sub> (Ammoniakschlupf) und 199,5 t SO<sub>2</sub>. [56]

Die Luft-Emissionsgrenze für Österreichische Zementanlagen, die keine Abfälle einsetzen, sind durch die Verordnung für Anlagen zur Zementerzeugung BGBl. Nr. 63/1993 geregelt. Im Jahr 2002 wurde in Österreich die Europäische Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen (2000/76/EG) durch die Abfallverbrennungsverordnung BGBl. II Nr. 389/2002 umgesetzt. Werden in Mitverbrennungsanlagen mehr als 40 % der im Monat tatsächlich zugeführten durchschnittlichen Gesamtbrennstoffwärmeleistung mit gefährlichen Abfällen erzeugt oder unaufbereitete gemischte Siedlungsabfälle verbrannt, so müssen diese Anlagen die Grenzwerte laut AbfallverbrennungsVO einhalten. Die Grenzwerte für NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> beider maßgeblicher Verordnungen für Zementanlagen sind in Tabelle 15 wiedergegeben. [58]

Tabelle 15 - Emissionsgrenzwerte für NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> in Zementanlagen

Parameter	ZementanlagenVO (kein Abfalleinsatz)	AbfallverbrennungsVO (bei Abfalleinsatz)
	BGBl. Nr. 63/1993	BGBl. II Nr. 389/2002
	[mg Nm <sup>-3</sup> ]	[mg Nm <sup>-3</sup> ]
NO <sub>x</sub>	500	500
SO <sub>2</sub>	200 <sup>1</sup>	50 <sup>2</sup> / 350 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> eine Überschreitung dieses Grenzwertes, die nachweislich durch sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial verursacht wird ist zulässig, wobei ein Wert von 400 mg/m<sup>3</sup> nicht überschritten werden darf

<sup>2</sup> eine Überschreitung dieses Grenzwertes, die nachweislich durch sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial verursacht wird ist zulässig, wobei ein Wert von 200 mg/m<sup>3</sup> nicht überschritten werden darf

<sup>3</sup> die Behörde kann für SO<sub>2</sub> das nachweislich nicht aus der Verbrennung von Abfällen stammt (z.B.: sulfidhaltige Einschlüsse im Rohmaterial) eine Ausnahme genehmigen, wobei 350 mg/m<sup>3</sup> nicht überschritten werden dürfen

Alle Grenzwerte in Tabelle 15 sind gerechnet auf Normbedingungen mit T=0°C und p=1,013 mbar, sowie 10 % Bezugssauerstoffgehalt abzüglich betriebsbedingtem Wasserdampf und der nicht prozessbedingten Abgasmenge.

### 6.7. Aktuelle Situation der Zementindustrie in Österreich

In der von der Vereinigung Österreichischer Zementwerke herausgegebenen Jahresbilanz wird für das Jahr 2010 von einem deutlichen Einbruch in der Zementproduktion im Vergleich zum Jahr 2009 berichtet (Jahresumsatz 2009: 412 Mio. €; 2010: 378 Mio €). Im Jahr 2011 erhöhte sich der Jahresumsatz wieder leicht um knapp 4 % auf 394 Millionen Euro. Der Einbruch der letzten Jahre wird auf die wirtschaftlich angespannte Situation vor allem durch Verteuerungen am Rohstoff- und Energiemarkt zurückgeführt. [62, 63]

Da der Anteil der Energiekosten an den gesamten Herstellungskosten in der Zementindustrie im Vergleich zu anderen Industrien relativ hoch ausfällt, stellt die Einsparung von Energie und die

gleichzeitige Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen im Hinblick auf die Kosten aus dem Emissionshandel eine bedeutende Aufgabe für die Zementindustrie dar [51]. Wie bereits in Kapitel 6.5 angeführt, sind in punkto Energieeinsparungen seitens der Produktionsanlagen kaum mehr Potentiale zu erzielen. Der Fokus liegt also auf CO<sub>2</sub>-Einsparungen. Nachdem Experten bis 2050 nahezu eine Verdoppelung der weltweiten Zementproduktion erwarten, investieren Zementwerke und die Zementindustrie in Österreich in Forschungsprojekte für den Klimaschutz. Allein 2011 wurden 22,9 Millionen Euro in Umweltschutzmaßnahmen investiert. Laut Jahresbilanz 2011 konnte eine Erhöhung des Anteils an alternativen Brennstoffen um 4 % gegenüber 2010 erreicht werden. 2010 wurden 62,78 % (7.399.346 GJ/a) des thermischen Energiebedarfs der österreichischen Zementwerke durch Sekundärbrennstoffe bzw. Abfälle gedeckt. Auch zukünftig wird einer weiteren Erhöhung des Anteils an Sekundärroh- und -brennstoffen als wichtiger Faktor zur Ressourcenschonung große Bedeutung innerhalb der Zementbranche zukommen. [56, 63]

Im Hinblick auf die Reduktion von Stickoxidemissionen ist die österreichische Zementindustrie eine freiwillige Selbstverpflichtung gegenüber dem Lebens- und Wirtschaftsministerium eingegangen, die besagt, dass ab dem Jahr 2012 die österreichweiten, durchschnittlichen NO<sub>x</sub>-Emissionen der Zementindustrie auf 395 mg/Nm<sup>3</sup> gesenkt werden sollen. Bereits 2011 konnten laut Jahresbericht der VÖZ 389 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht werden, wobei die Zementwerke Wopfing und Kirchdorf bis Ende 2011 dafür SCR-Pilotanlagen installiert hatten. Mit Evaluierung der Ergebnisse geht im Lafarge-Werk Mannersdorf eine großtechnische SCR-Anlage in Betrieb (Eröffnung Ende September 2012). [63]

## 7. Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken

In dem mittlerweile nicht mehr aufrechten Patent aus dem Jahr 2007 beschreiben Werner Kepplinger und Bernd Hollauf (beide Institut für Verfahrenstechnik) den direkten Einsatz von Rohbiogas als Brennstoff in einem Zementwerk, wobei vorgewärmtes Biogas bevorzugt über einen Gasbrenner im Kalzinator verfeuert werden soll und die Verbrennungsprodukte in direktem Kontakt mit dem Rohmehl stehen. [64]

Während der wirtschaftliche Betrieb von Biogasanlagen unter anderem durch die notwendige Aufbereitung und Abwärmenutzung im Zuge der Gasverwertung erschwert wird, sind Zementwerke auf der ständigen Suche nach einer Erweiterung des Sekundär-Brennstoffspektrums und damit erneuerbaren Energieträgern. Der Einsatz von unaufbereitetem (Roh-)Biogas als Brennstoff in einem Zementwerk bzw. der Betrieb einer Biogasanlage in Kombination mit einem Zementwerk kann beide Problematiken entschärfen und einen sinnvollen Stoffstromverbund schaffen. Da Aspekte der Abfallverwertung schon lange Zeit den Zementprozess begleiten (z.B. Altreifeneinsatz oder Klärschlamm-Mitverbrennung), stellt die Biogastechnologie eine sinnvolle Erweiterung dieser Aspekte dar. Im Gegensatz zu Abwärmenutzungstechnologien wie ORC-Anlagen, die wenig mit dem Zementprozess an sich zu tun haben und im Hinblick auf Sicherheitstechnik und das betriebliche Umfeld eher als „Fremdkörper“ in Zementanlagen angesehen werden können, lässt sich eine Biogasanlage besser in das Umfeld eines Zementwerks integrieren. Als „low-technology“-System im Vergleich zu ORC-Anlagen stellt eine Biogasanlage eigentlich einen Brennstoffvorbehandlungsschritt dar, weil aus verschiedenen Gründen nicht direkt einsetzbare Stoffe (Abfälle oder auch Energiepflanzen) durch Upgrade in der Biogasanlage in einen hochwertigen und leicht nutzbaren Brennstoff umgewandelt werden. Darüber hinaus tritt durch den Betrieb einer Biogasanlage in Kombination mit einem Zementwerk eine ganze Reihe weiterer Synergieeffekte auf, welche zu beiderseitigem Vorteil in den Aspekten Energieeffizienz, Rohstoffsubstitution und CO<sub>2</sub>-Einsparungen und damit der Nachhaltigkeit genutzt werden können. Unter anderem können die verschiedenen nutzbaren Niedertemperatur-Abwärmequellen sowohl für die Fermenterheizung wie auch zur Vorbehandlung oder Gärrestaufbereitung genutzt werden und steigern somit die Energieeffizienz der Zementanlage. Durch die anaerobe Fermentation kann außerdem der Stickstoff in den Ausgangsmaterialien, der bei Einbringung und direkter Verbrennung zu NO<sub>x</sub>-Emissionen führen würde, in Form von Ammonium aus Gärresten wiedergewonnen und einer Nutzung als Entstickungsmittel zugeführt werden. Nicht zuletzt werden durch Verwendung von unaufbereitetem Rohbiogas Primärenergieträger wie Erdgas oder Öl ersetzt und damit CO<sub>2</sub>-Emissionen eingespart.

Tabelle 16 fasst die wesentlichen Vorteile eines Verbunds von Biogas- und Zementanlagen überblicksmäßig zusammen. Detailbetrachtungen zu den Punkten thermische Biogasverwertung, Abwärmeverbund und Gärrestverwertung folgen in den nächsten Kapiteln.

Tabelle 16 - Aspekte eines Anlagenverbundsystems aus Biogasanlage und Zementwerk

---

Thermische Biogasverwertung	<ul style="list-style-type: none"><li>- Substitution von Primärbrennstoffen (Erdgas, Schweröl u.ä.) durch erneuerbaren Brennstoff; CO<sub>2</sub>-Einsparungen</li><li>- keine Aufbereitung von Rohbiogas notwendig (Entschwefelung, CO<sub>2</sub>-Entfernung)</li><li>- keine Wirkungsgrad-/Abwärmeverluste bei Verstromung</li></ul>
Abwärmeverbundsystem	<p>Abwärmenutzung für</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Fermenterheizung (thermophiler BGA-Betrieb)</li><li>- Pasteurisierung / Aufschluss von Biogassubstraten</li><li>- Aufbereitung / Trocknung / Strippung von Gärresten</li></ul>
Gärrestverwertung	<ul style="list-style-type: none"><li>- Rückgewinnung von Ammonium für Entstickungszwecke (SCR und SNCR)</li><li>- dadurch Schließung des Prozesswasserkreislaufs der BGA (NH<sub>3</sub>-Hemmung)</li><li>- getrocknete Gärrückstände als Dünger / Ersatzbrennstoff</li></ul>
Anlagenverbund	<p>Anlagenbau an bestehendem Industriestandort vorteilhaft da:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- geringere Investitionskosten für BGA (BHKW / Aufbereitung entfällt)</li><li>- geringere Biogasgestehungskosten da höhere Energieausbeute</li><li>- Substratlogistik und Zementlogistik kombinierbar (Anlieferung, Abwicklung)</li><li>- Geruchsproblematik entschärft (industrielles Umfeld)</li><li>- Akzeptanz in Bevölkerung höher</li></ul>
Public Relations	<ul style="list-style-type: none"><li>- Werbeeffect und Imagegewinn durch „green cement“</li></ul>

---

Abbildung 32 zeigt das mögliche Fließschema zur Einbindung einer Biogasanlage in den Zementprozess.

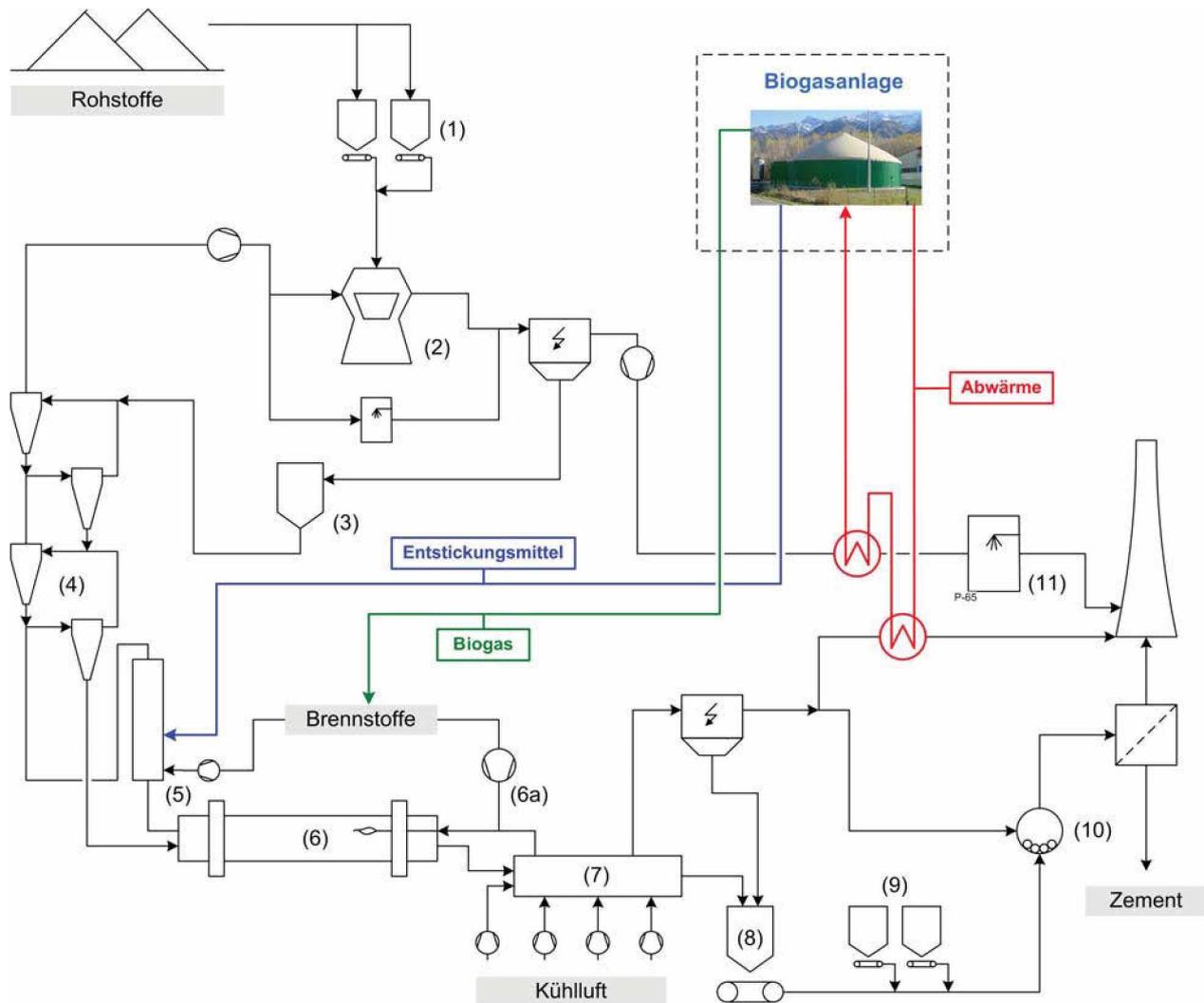


Abbildung 32 - Fließschema BGA und Zementwerk

Dabei kann in direkter Kopplung Abwärme aus dem Zementprozess genutzt und im Gegenzug Biogas und aus den Gärresten gewonnene Entstickungsmittel im Zementprozess verwertet werden. Im geplanten Anlagenverbund können so Stoff- und Energiekreisläufe geschlossen und auftretende Synergieeffekte zwischen beiden Anlagen genutzt werden.

In den folgenden Kapiteln werden die Hauptaspekte eines Anlagenverbunds aus Biogasanlagen und Zementwerken näher betrachtet. Zu Beginn werden Fragestellungen zum Einsatz von Rohbiogas als Brennstoff im Zementprozess beleuchtet, bevor die Nutzung von Abwärmequellen aus dem Zementwerk untersucht wird und die Erstellung von Energiebilanzen konventioneller und kombinierter Anlagen erfolgt. In weiterer Folge wird ein Verfahren zur Verwertung von Gärresten im Anlagenverbundsystem bzw. zur Gewinnung eines Entstickungsmittels aus der Gärrestflüssigphase in der Theorie entwickelt und im Rahmen experimenteller Untersuchungen auf die praktische Umsetzbarkeit getestet. Den Abschluss bilden die Erörterung weiterer Aspekte einer Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken sowie die Entwicklung eines Feasibility-Modells zur individuellen, wirtschaftlichen Beurteilung kombinierter Biogasanlagen im Allgemeinen und potentieller Standorte im Speziellen.

## 8. Biogasnutzung im Verbundsystem Biogasanlage/Zementwerk

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen für eine Rohbiogasnutzung im Zementwerk erarbeitet. In diesem Zusammenhang werden die Schwerpunkte vor allem auf den Verbleib von H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub>, die anlagentechnische Umsetzung und die möglichen Einsatzorte für Rohbiogas als Brennstoff im Zementprozess eingehend beleuchtet. Abschließend werden im Rahmen einer Modellrechnung die Auswirkungen des Einsatzes von Biogas auf die gasförmigen Emissionen eines Zementwerks quantitativ abgeschätzt.

### 8.1. Verbrennungsrechnung für Rohbiogas

Auf den folgenden Seiten soll eine Verbrennungsrechnung für Rohbiogas präsentiert werden, die in Abhängigkeit der CH<sub>4</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentration eine Bestimmung des Heizwertes ermöglicht und eine Abschätzung der erzielbaren adiabaten Verbrennungstemperatur ermöglicht. Diese Berechnungen sind entscheidend für die Bestimmung der Einsatzmengen und der möglichen Einsatzorte von Biogas im Zementprozess (primäre/sekundäre Feuerung).

Die Berechnungen wurden im Programm HSC 6.1 der Outotec Research Oy (Finnland, Version 6.12) angestellt, welches thermodynamische Berechnungen anhand einer umfangreichen Datenbank für verschiedene Verbindungen durchführen kann. Im Programmmodus „Heat and Material Balances“ wird eine Eingabemaske definiert, in der die wesentlichen Angaben für die Verbrennungsrechnung zu finden sind (Abbildung 33). Gelb hinterlegte Zellen können vom Benutzer frei gewählt werden, Querverweise werden durch Zellbezüge innerhalb von HSC automatisch hergestellt. Exemplarisch wird als Basis für die Berechnung der Abgaszusammensetzung die folgende Ausgangszusammensetzung von Rohbiogas in Anlehnung an die Vorgaben nach Tabelle 9 angenommen.

<b>Rohbiogas</b>				<b>Abgas</b>			
Menge	[Nm <sup>3</sup> ]	1		Menge	[Nm <sup>3</sup> ]	5.75	
	[kmol]	0.045			[kmol]	0.26	
Temperatur	[°C]	25		Temperatur	[°C]	25	
Biogas-Zusammensetzung	[Vol.-%]		[kmol]	Abgas-Zusammensetzung	[Vol.-%]		[kmol]
CH <sub>4</sub>	50.0		2.2E-02	CH <sub>4</sub>	-		-
CO <sub>2</sub>	46.5		2.1E-02	CO <sub>2</sub>	16.8		4.3E-02
H <sub>2</sub> S	0.5		2.2E-04	H <sub>2</sub> S	0.1		2.2E-04
H <sub>2</sub> O	1.0		4.5E-04	H <sub>2</sub> O	17.7		4.5E-02
N <sub>2</sub>	1.0		4.5E-04	N <sub>2</sub>	65.5		1.7E-01
O <sub>2</sub>	1.0		4.5E-04	O <sub>2</sub>	0.0		0.0
Summe	100.0		0.045	Summe	100.0		0.26
<b>Verbrennungsparameter</b>							
Luftüberschusszahl λ	[-]	1					
Verbrennungslufttemperatur	[°C]	25					
notwendige Luftmenge	[kmol]	0.21					
	[Nm <sup>3</sup> ]	4.75					
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> -Verhältnis	[-]	1.08					

Abbildung 33 - Eingabemaske der Rohbiogasverbrennung im Programm HSC 6.1

Für die Berechnungen wird von 1 Nm<sup>3</sup> Biogas mit der angeführten Zusammensetzung in Vol.-% ausgegangen, aus der sich z.B. die Stoffmenge für Methan (Basis kmol) nach folgender Gleichung ergibt:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V_N}{V_{\text{molar}}} * c_{\text{CH}_4} = \frac{1 \left[ \text{Nm}^3 \right]}{22,414 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}} \right]} * 0,5 = 2,2 * 10^{-2} \left[ \text{kmol} \right] \quad (\text{Glg.27})$$

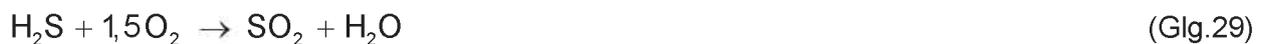
mit  $V_N$  ... Basisvolumen  
 $V_{\text{molar}}$  ... molares Gasvolumen bei Normbedingungen  
 $c_{\text{CH}_4}$  ... Volumskonzentration Methan

Die erhaltenen Stoffmengen werden innerhalb von HSC in das separate Input-Bilanzblatt übertragen, die notwendigen Stoffdaten (latente Wärmen, Enthalpien) werden von HSC automatisch ergänzt (Abbildung 34). Daraus ergibt sich folgendes Bild:

	INPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm <sup>3</sup>	Latent H kWh	Total H kWh	Lat H	Tot H
1	Biogas	30.000	0.045	1.515	1.000	0.00	-2.76		
2	CH4(g)	30.000	0.022	0.358	0.500	0.00	-0.46	0.050	-20.673
3	CO2(g)	30.000	0.021	0.913	0.465	0.00	-2.27	0.052	-109.255
4	H2S(g)	30.000	0.00022	0.008	0.005	0.00	0.00	0.048	-5.647
5	H2O(g)	30.000	0.00045	0.008	0.010	0.00	-0.03	0.047	-67.127
6	N2(g)	30.000	0.00045	0.012	0.010	0.00	0.00	0.040	0.040
7	O2(g)	30.000	0.00045	0.014	0.010	0.00	0.00	0.041	0.041
8	Verbrennungsluft	30.000	0.212	6.114	4.750	0.01	0.01		
9	O2(g)	30.000	0.045	1.424	0.997	0.00	0.00	0.041	0.041
10	N2(g)	30.000	0.167	4.690	3.752	0.01	0.01	0.040	0.040

Abbildung 34 - Input-Bilanzblatt der Rohbiogasverbrennung im Programm HSC 6.1

Im Input-Bilanzblatt wird die Menge an Verbrennungsluft definiert, welche über die Mindestmenge an Sauerstoff für eine stöchiometrische Verbrennung berechnet werden kann (Glg.30). Als Umsetzungsreaktionen für CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>S werden folgende Gleichungen zugrunde gelegt:



$$n_{\text{O}_2 \text{ Verbr.}} = \lambda * (2 * n_{\text{CH}_4} + 1,5 * n_{\text{H}_2\text{S}} - n_{\text{O}_2}) = 1 * (2 * 0,022 + 1,5 * 2,2 * 10^{-4} - 4,5 * 10^{-4}) = 0,045 \left[ \text{kmol O}_2 \right] \quad (\text{Glg.30})$$

mit  $n_{\text{O}_2 \text{ Verbr.}}$  ... Sauerstoffbedarf für Verbrennung  
 $n_{\text{O}_2}, n_{\text{CH}_4}, n_{\text{H}_2\text{S}}$  ... Komponenten im Rohbiogas  
 $\lambda$  ... Luftüberschusszahl

$$n_{\text{N}_2 \text{ Verbr.}} = n_{\text{O}_2 \text{ Verbr.}} * \frac{0,79}{0,21} = 0,167 \left[ \text{kmol N}_2 \right] \quad (\text{Glg.31})$$

mit  $n_{\text{N}_2 \text{ Verbr.}}$  ... Stickstoffmenge in Verbrennungsluft (bei 79% N<sub>2</sub> und 21% O<sub>2</sub>)

Auf Grundlage der Umsetzungsreaktionen und der berechneten Verbrennungsluftmenge kann die Abgaszusammensetzung im Output-Bilanzblatt von HSC berechnet werden (Abbildung 35).

	OUTPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm <sup>3</sup>	Latent H kWh	Total H kWh	Lat H	Tot H
1	Abgas	120.000	0.266	7.427	5.747	0.21	-7.55		
2	CO2(g)	120.000	0.043	1.895	0.965	0.04	-4.66	1.035	-108.272
3	SO2(g)	120.000	0.00022	0.014	0.005	0.00	-0.02	1.100	-81.348
4	H2O(g)	120.000	0.045	0.816	1.015	0.04	-3.00	0.894	-66.280
5	O2(g)	120.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.783	0.783
6	N2(g)	120.000	0.168	4.702	3.762	0.13	0.13	0.770	0.770

Abbildung 35 - Output-Bilanzblatt der Rohbiogasverbrennung im Programm HSC 6.1

Dazu werden die im Abgas enthaltenen Komponenten definiert und die Stoffmengen aus dem Input-Bilanzblatt zusammengerechnet. So werden aus den 0,022 kmol CH<sub>4</sub> im Rohbiogas laut (Glg.28) 0,022 kmol CO<sub>2</sub> und 2 \* 0,022 kmol H<sub>2</sub>O im Abgas. Die aus der Methanverbrennung entstandenen Mengen an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O werden zusammen mit dem im Rohbiogas vorhandenen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bzw. dem aus der H<sub>2</sub>S-Umsetzung gebildeten Wasser zur Gesamtmenge an Kohlendioxid und Wasser im Abgas aufsummiert. Selbiges gilt für den Stickstoff im Biogas und in der Verbrennungsluft. SO<sub>2</sub> bildet sich im Molverhältnis 1:1 aus dem über das Rohbiogas eingebrachten H<sub>2</sub>S. Für den Restsauerstoff im Abgas gestaltet sich die Berechnung wie folgt:

$$\begin{aligned}
 n_{\text{O}_2 \text{ Abgas}} &= n_{\text{O}_2 \text{ Verbr.}} - (2 \cdot n_{\text{CH}_4} + 1,5 \cdot n_{\text{H}_2\text{S}} - n_{\text{O}_2}) = \\
 &= 0,045 - (2 \cdot 0,022 + 1,5 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-4}) = 0 \text{ [kmol O}_2\text{]} \quad (\text{Glg.32})
 \end{aligned}$$

mit  $n_{\text{O}_2 \text{ Abgas}}$  ... Restsauerstoff im Abgas

Im vorliegenden Fall wird durch die Luftüberschusszahl von  $\lambda = 1$  eine stöchiometrische Verbrennung erreicht, weshalb der Sauerstoffgehalt im Abgas gleich 0 sein muss.

Für die Verbrennung von 1 Nm<sup>3</sup> Biogas der gewählten Zusammensetzung ergibt sich ein Luftbedarf bei  $\lambda = 1$  von 4,75 Nm<sup>3</sup>. Legt man Gastemperaturen von 25°C für alle Gasströme zugrunde, so ergibt sich daraus laut HSC-Bilanz ein Heizwert von - 5,01 kWh oder - 18,02 MJ pro Nm<sup>3</sup> Rohbiogas. Im betrieblichen Umfeld (Annahme Rohbiogas 30°C, Verbrennungsluft 30°C und Abgastemperatur 120°C) ergibt sich unter Berücksichtigung der latenten Wärmen ein erzielbarer Heizwert von - 4,80 kWh oder - 17,29 MJ pro Nm<sup>3</sup>. Die errechnete adiabate Verbrennungstemperatur liegt unter betrieblichen Bedingungen bei 1850,4°C.

Mit Hilfe der Bilanzblätter und der Eingabemaske können nun Berechnungen für verschiedene Rohbiogaszusammensetzungen, Gastemperaturen sowie Luftüberschusszahlen vorgenommen werden. Für den Einsatz im Zementwerk sind vor allem der erzielbare Heizwert und die im Betrieb erreichbare adiabate Verbrennungstemperatur entscheidend.

In den folgenden Berechnungen wurden eine fixe Rohbiogastemperatur von 30°C, eine Abgastemperatur von 120°C sowie eine Konzentration an H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> von 0,5, 1 und 1 Vol.-% gewählt. Variiert wurden das CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis im Rohbiogas (1,0 bis 4,5), die Luftüberschusszahl im Bereich von 1 bis 1,2 und der Wassergehalt zwischen 1 und 5 Vol.-%. Dies entspricht üblichen Luftüberschusszahlen für die Verbrennung von Gasen bzw. typischen

H<sub>2</sub>O-Gehalten von Rohbiogas (vgl. Abbildung 23; 35 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> entsprechen ~ 5 Vol.%). Der Heizwert und die adiabate Verbrennungstemperatur wurden für Gastemperaturen von 25°C berechnet. Außerdem wurden die Auswirkung einer Vorwärmung der Verbrennungsluft auf 110°C auf die adiabate Verbrennungstemperatur und den Heizwert untersucht. Die Diagramme zeigen den Verlauf dieser beiden Größen in Abhängigkeit des CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses im Rohbiogas (Abbildung 36).

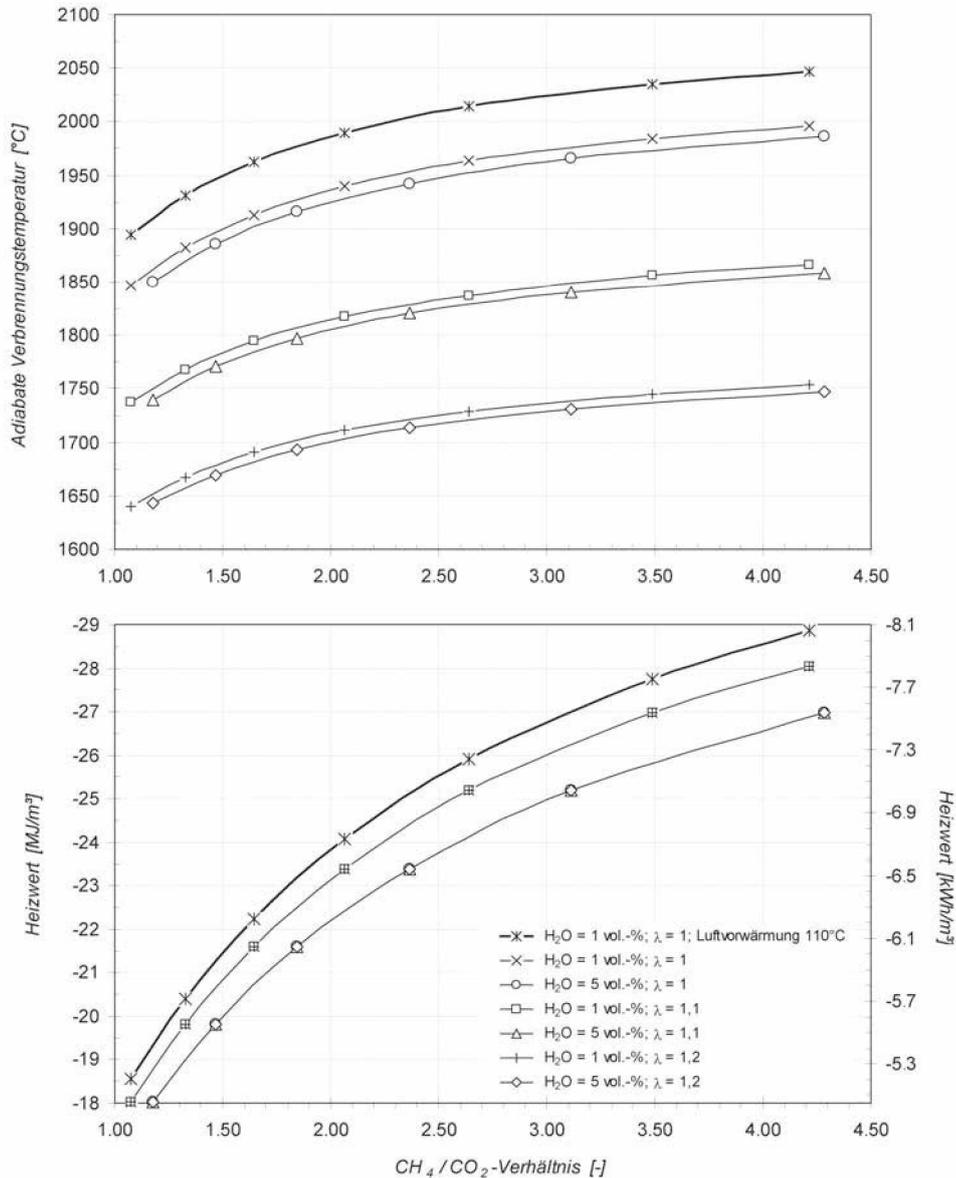


Abbildung 36 - Adiabate Verbrennungstemperaturen (oben) und Heizwerte (unten) für die Verbrennung von Rohbiogas unterschiedlicher Zusammensetzungen und Verbrennungsparameter

Abbildung 36 unten zeigt, dass die erzielbaren Heizwerte für Rohbiogas zwischen 17 und 28 MJ/m<sup>3</sup> bzw. rund 4,7 bis 7,7 kWh/m<sup>3</sup> liegen. Bei gegebenem CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnis (z.B. 1,5) ist der Heizwert bei einem Wassergehalt von 1 % (- 20 MJ/m<sup>3</sup>) höher als bei einem Wassergehalt von 5 % (- 19 MJ/m<sup>3</sup>), da durch das Vorhandensein von Wasser die absolute Menge an CH<sub>4</sub> für die exotherme Umsetzung sinkt. Die Luftüberschusszahl hat auf den Heizwert praktisch keinen Einfluss (bei gleichem Wassergehalt deckungsgleiche Kurven).

Die adiabate Verbrennungstemperatur (Abbildung 36 oben) liegt je nach Ausgangszusammensetzung und gewählten Verbrennungsparametern zwischen 1650 und 2050°C. Mit steigendem  $\lambda$  sinkt die Verbrennungstemperatur drastisch ab, wohingegen eine Erhöhung des Wassergehalts von 1 auf 5 % nur geringen Einfluss auf die Verbrennungstemperatur hat.

Bei beiden Kurven zeigt sich der Einfluss einer Vorwärmung der Verbrennungsluft auf 110°C, denn dadurch lassen sich die höchsten Heizwerte ( $\sim 28 \text{ MJ/Nm}^3$ ) und die höchsten Temperaturen ( $\sim 2050^\circ\text{C}$ ) erreichen.

Aus der Verbrennungsrechnung lässt sich ableiten, dass ein Einsatz von Rohbiogas zur Aufrechterhaltung der Prozesstemperaturen im Zementwerk möglich ist. Die adiabate Verbrennungstemperatur stellt einen theoretischen Maximalwert der erreichbaren Temperatur in der Verbrennungszone dar. In der Praxis kann davon ausgegangen werden, dass die erreichbaren Flammentemperaturen aufgrund der realen Vorgänge bei der Rohbiogasverbrennung (Strahlung, Konvektion, inhomogene Reaktionszone und Sauerstoffzufuhr) deutlich darunter liegen. Ein Einsatz von Rohbiogas am primären Feuerungssystem eines Zementwerks ist daher aufgrund der erzielbaren Flammentemperaturen von deutlich unter 2000°C nicht möglich. Rohbiogas kann allerdings sehr gut als Brennstoff im Sekundärfeuerungssystem eingesetzt werden (Prozesstemperaturen um 900°C).

## **8.2. Verbleib von $\text{H}_2\text{S}$ bei der Verbrennung von Rohbiogas im Kalzinator**

Im folgenden Kapitel sollen thermodynamische Berechnungen zum Verbleib von  $\text{H}_2\text{S}$  beim Einsatz von nicht entschwefeltem Rohbiogas im Kalzinator eines Zementwerks angestellt werden. Es wird angenommen, dass  $\text{H}_2\text{S}$  unter den oxidierenden Bedingungen im Drehofen bzw. Kalzinator zunächst zu  $\text{SO}_2$  umgesetzt und dann durch Reaktion mit dem kalzinierten Rohmehl als Kalziumsulfat (Gips,  $\text{CaSO}_4$ ) beim Durchlaufen der Zyklonvorwärmer in den Klinker eingebunden wird. Laut Literatur tragen somit Schwefelanteile im Brennstoff nicht zu den  $\text{SO}_2$ -Emissionen eines Zementwerks bei, wohingegen Schwefelverbindungen in den Rohmaterialien (z.B. Pyrit  $\text{FeS}_2$ ) Hauptverursacher dieser Emissionen sind. [52, 57, 58]

Die Berechnungen wurden mithilfe des Programms HSC 6.1 durchgeführt. Die Gesamtreaktion wird in die Schritte „Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{SO}_2$ “ und „Einbindung von  $\text{SO}_2$  ins Rohmehl“ aufgeteilt.

### **Schritt 1: Umsetzung von $\text{H}_2\text{S}$ zu $\text{SO}_2$**

Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff erfolgt nach folgender grundlegender Gleichung:



Die Reaktion ist also bei den betrachteten Bedingungen (25°C, 1 bar Druck laut HSC-Definition) exergon und läuft thermodynamisch gesehen freiwillig ab. Mit HSC kann nun die Abgaszusammensetzung bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$  in den Gasstrom aus dem Drehrohrföfen berechnet werden (Programmmodus „Equilibrium Compositions“), wobei HSC auf Grundlage einer Minimierung der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) des Gesamtsystems die Zusammensetzung im Gleichgewicht berechnet. Zur Identifikation der im Ofenabgas möglicherweise vorkommenden

Spezies wurden zunächst alle in HSC definierten, gasförmigen Elemente und Verbindungen, die Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel enthalten, ausgewählt. Danach wurden jene Spezies ausgeschlossen, für die im betrachteten Temperaturbereich von 100 – 1600°C unzureichende Daten vorhanden waren. Für die Hauptkomponenten wurde eine mögliche Zusammensetzung von Abgas aus einem Zementdrehrohrofen anhand von Literaturvorgaben erstellt [52]. In weiterer Folge wurden auf Grundlage einer ersten Zusammensetzungsrechnung alle Spezies aus den weiteren Berechnungen ausgeschlossen, deren Konzentration kleiner  $10^{-5}$  Vol.-% im Abgas lag. Dadurch konnte die Berechnung der Abgaszusammensetzung auf folgende möglicherweise auftretende Spezies eingeschränkt werden (Tabelle 17):

Tabelle 17 – Komponenten und vorgegebene Stoffmenge für die H<sub>2</sub>S-Umsetzung

Spezies	Stoffmenge	Anfangszusammensetzung
	[kmol]	[Vol.-%]
N <sub>2</sub>	7,695	70,7
NO	0,011	0,1
NO <sub>2</sub>	0,001	0,01
O <sub>2</sub>	0,435	4,0
H <sub>2</sub> O	0,327	3,0
SO <sub>2</sub>	0,109	1,0
SO <sub>3</sub>	0,011	0,1
CO	0,109	1,0
CO <sub>2</sub>	2,177	20,0
H <sub>2</sub> S	0,011	0,1

Um die Reaktionen darstellbar zu machen wurden typische H<sub>2</sub>S-Mengen für Rohbiogas, aber vergleichsweise hohe Mengen von SO<sub>2</sub> vorgegeben. Für Rohbiogas liegen die maximalen H<sub>2</sub>S-Gehalte um 0,5 Vol.-% (vgl. Tabelle 9), im Abgas europäischer Zementanlagen wurden Konzentrationen bis etwa 0,16 Vol.-% SO<sub>2</sub> gemessen [52]. Abbildung 37 zeigt die auftretenden Abgaskomponenten bei Zugabe einer H<sub>2</sub>S-Menge von 0,01 kmol in das oben definierte Abgas und kontinuierlicher Steigerung der Temperatur.

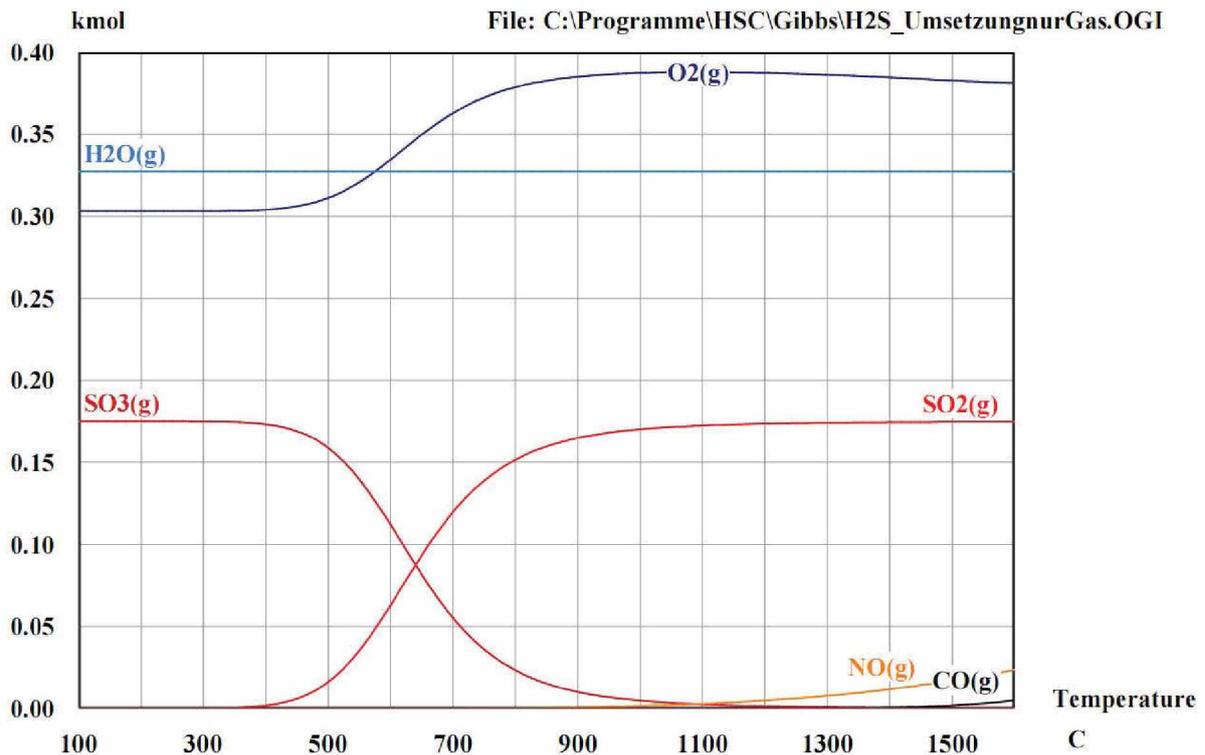
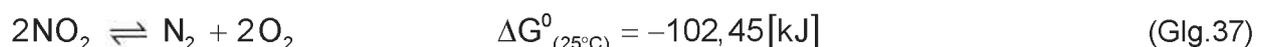
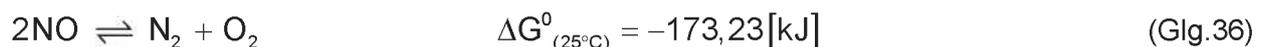
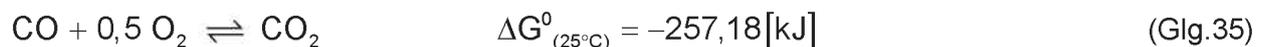
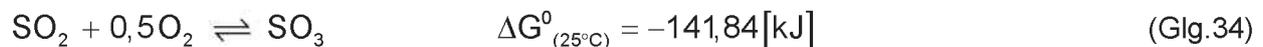


Abbildung 37 – Abgaskomponenten in Abhängigkeit der Temperatur

Die H<sub>2</sub>S-Menge liegt über den gesamten betrachteten Temperaturbereich unter 10<sup>-10</sup> kmol und wird somit nahezu vollständig zu SO<sub>3</sub> bzw. SO<sub>2</sub> umgesetzt. Es zeigt sich, dass bei niedrigen Temperaturen die anfänglich vorgegebene Sauerstoffmenge von 435 mol auf 310,5 mol sinkt ( $\Delta O_2 = -124,5$  mol). Dies kann einerseits auf die Umsetzung von H<sub>2</sub>S zu SO<sub>2</sub> zurückgeführt werden ( $\Delta O_2 = -16,5$  mol), andererseits reagiert SO<sub>2</sub> (sowohl das gebildete wie auch das anfänglich vorhandene) nahezu vollständig zu SO<sub>3</sub> weiter, wobei ebenfalls Sauerstoff verbraucht wird ( $\Delta O_2 = -5,5$  bzw.  $-54,5$  mol). Gleichzeitig wird CO zu CO<sub>2</sub> umgewandelt ( $\Delta O_2 = -54,5$  mol) und die Stickoxide zerfallen zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ( $\Delta O_{2(NO)} = +5,5$  mol und  $\Delta O_{2(NO_2)} = +1$  mol). In Summe ergibt sich daraus der angegebene O<sub>2</sub>-Gehalt des Abgases ( $\Delta O_2 = -124,5$  mol).

Insgesamt sind folgende Gleichgewichtsreaktionen in der Gasphase beteiligt:



Ab einer Temperatur von etwa 400°C beginnt der Zerfall von SO<sub>3</sub> zu SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, was sich deutlich im Diagramm widerspiegelt. Ab Temperaturen von etwa 1000°C beginnt außerdem die thermische NO<sub>x</sub>-Bildung, bei höheren Temperaturen finden sich auch Spuren von CO im Abgas. Betrachtet man die Zusammensetzung des Abgases bei 900°C und 1 bar Druck bei stufenweiser Erhöhung der H<sub>2</sub>S-Zugabemenge, so zeigt sich folgendes Bild (Abbildung 38):

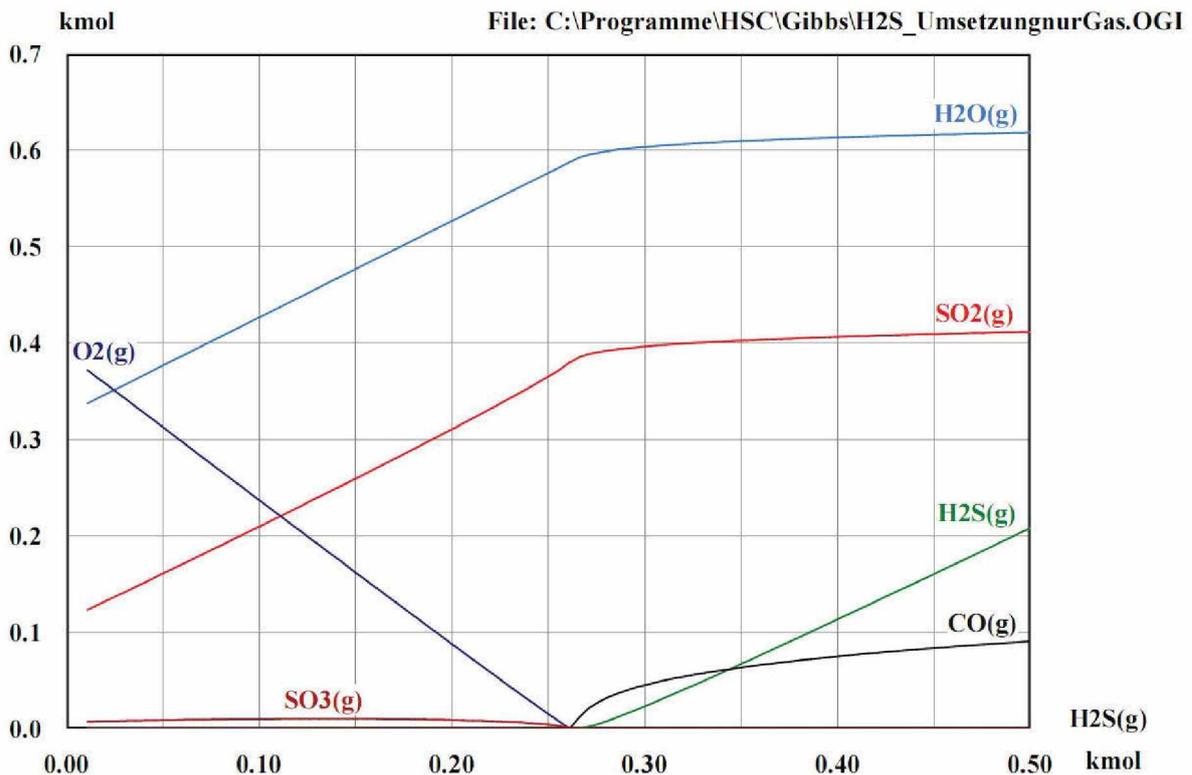


Abbildung 38 – Abgaskomponenten in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>S-Zugabemenge (900°C, 1 bar)

Steigert man bei 900°C die H<sub>2</sub>S-Zugabe zum vorher definierten Abgas kontinuierlich, so wird solange SO<sub>2</sub> gebildet, bis der gesamte Sauerstoff verbraucht und die Umsetzung nicht mehr möglich ist (Molverhältnis H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>: 1/1,5). Im Diagramm zeigt sich dieser Punkt bei einer H<sub>2</sub>S-Menge von etwa 260 mol H<sub>2</sub>S. Im Abgas befinden sich zu jenem Zeitpunkt laut Abbildung 38 etwa 375 mol Sauerstoff, die laut Molverhältnis der H<sub>2</sub>S-Reaktion für die Umsetzung von 250 mol H<sub>2</sub>S reichen würden. Die restlichen 10 mol Sauerstoff werden aus SO<sub>3</sub> gebildet, dessen Menge kontinuierlich abnimmt und schließlich vollständig zu SO<sub>2</sub> reagiert.

Die thermodynamischen Berechnungen belegen also, dass H<sub>2</sub>S bis zum Verbrauch des gesamten Sauerstoffs im Abgas zu SO<sub>3</sub> bzw. SO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Diese Umsetzung erfolgt praktisch vollständig über einen Temperaturbereich von 100 – 1600°C.

### Schritt 2 : Umsetzung von SO<sub>2</sub> mit Rohmehl

Nachdem der Nachweis der Umsetzung von H<sub>2</sub>S in SO<sub>2</sub> theoretisch erbracht wurde, sollen die Berechnungen nun durch Einführen einer festen Klinkerphase erweitert werden. Dabei soll der Verbleib von SO<sub>2</sub> im Vorwärmesystem des Drehrohrofens über einen Temperaturbereich von 100 – 1600°C betrachtet werden.

Dazu wird eine feste Klinkerphase eingeführt, wobei vereinfachend nur Kalziumkomponenten berücksichtigt werden. Über den bereits oben angeführten Prozess der Vorauswahl am Gleichgewicht beteiligter Spezies werden die wichtigsten, auftretenden Verbindungen identifiziert und für die Berechnungen herangezogen. Die Klinkerphase in der Berechnung umfasst die folgenden Komponenten (Tabelle 18).

Tabelle 18 – Spezies der Klinkerphase

Spezies	Name	Stoffmenge [kmol]
CaCO <sub>3</sub>	Calcit	0,5
CaO	Kalziumoxid	-
CaSO <sub>3</sub>	Kalziumsulfid	-
CaSO <sub>4</sub>	Kalziumsulfat	-
H <sub>2</sub> S	Kalziumsulfat-Dihydrat (Gips)	-

Abbildung 39 zeigt den Verlauf der Gas- und Feststoffzusammensetzung für den Temperaturbereich von 100 – 1600°C.

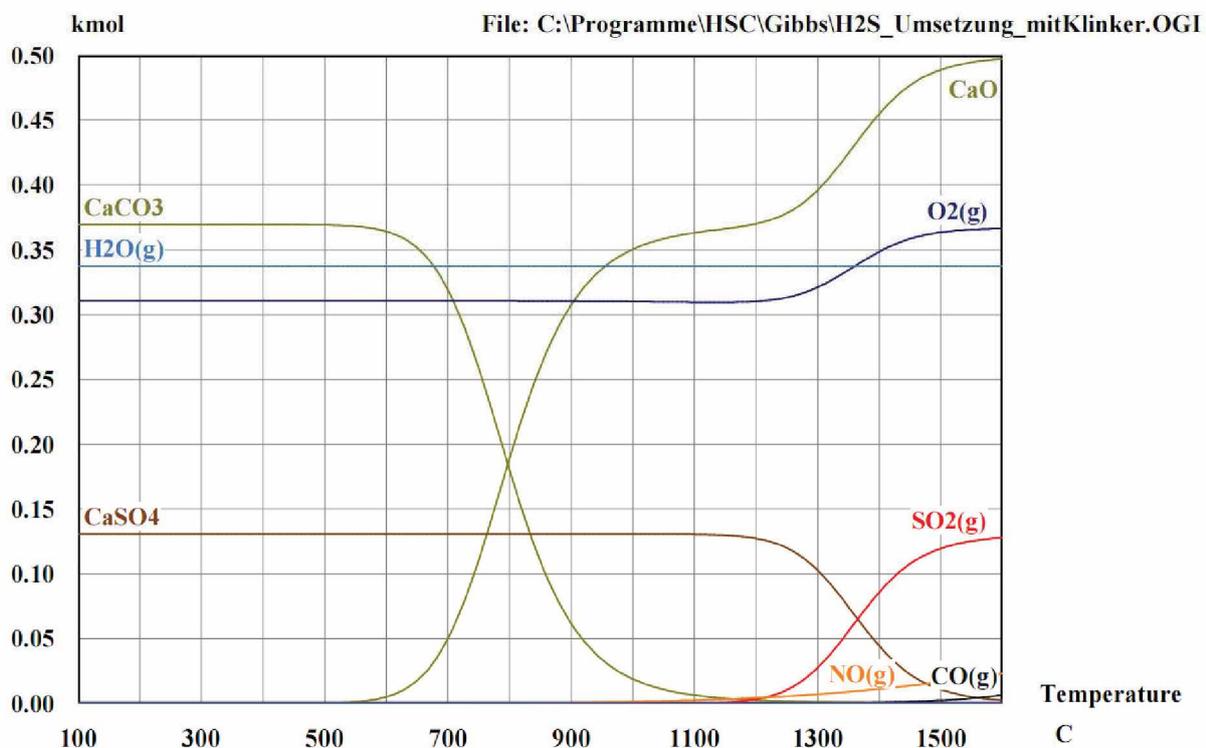
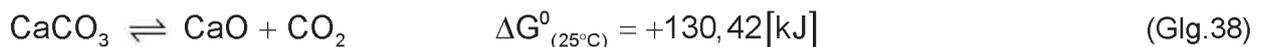
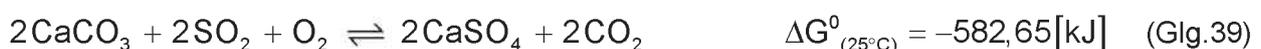


Abbildung 39 – Temperaturabhängige Gas-/Feststoffzusammensetzung bei H<sub>2</sub>S-Zugabe

An der Änderung der Zusammensetzung der Feststoffphase ist deutlich die Kalzinierungsreaktion zu erkennen, welche ab ca. 600°C startet.



Wie schon oben gezeigt wurde, ist H<sub>2</sub>S praktisch nicht im Abgas zu finden, sondern bildet SO<sub>2</sub>, welches offensichtlich umgehend in Form von CaSO<sub>4</sub> als Feststoff abgebunden wird. Dies geschieht theoretisch durch die direkte Reaktion von CaCO<sub>3</sub> mit SO<sub>2</sub> nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktionskinetik dieser Umsetzung ist allerdings äußerst langsam, weshalb auch bei Rauchgasreinigungsverfahren immer der "Umweg" über das CaO unternommen werden muss, um akzeptable Reaktionsraten zu bekommen. Aus diesem Grund ist die Reaktion



auch die vom kinetischen aber auch thermodynamischen Standpunkt her bevorzugt ablaufende Reaktion (vergleiche  $\Delta G$  der beiden Reaktionen). Das bedeutet, dass für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  in den Klinker kalziniertes  $\text{CaCO}_3$  vorhanden sein muss, um eine ausreichend rasche Reaktionszeit für die Gipsbildung zu erhalten. Die Spezies  $\text{CaCO}_3$  wird daher für die weiteren Berechnungen aus der Klinkerphase entfernt, um ausschließlich die Reaktion CaO mit  $\text{SO}_2$  modellieren zu können.

Betrachtet man das sich ergebende System bei einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  und stufenweise erhöhter Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$ , so ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 40):

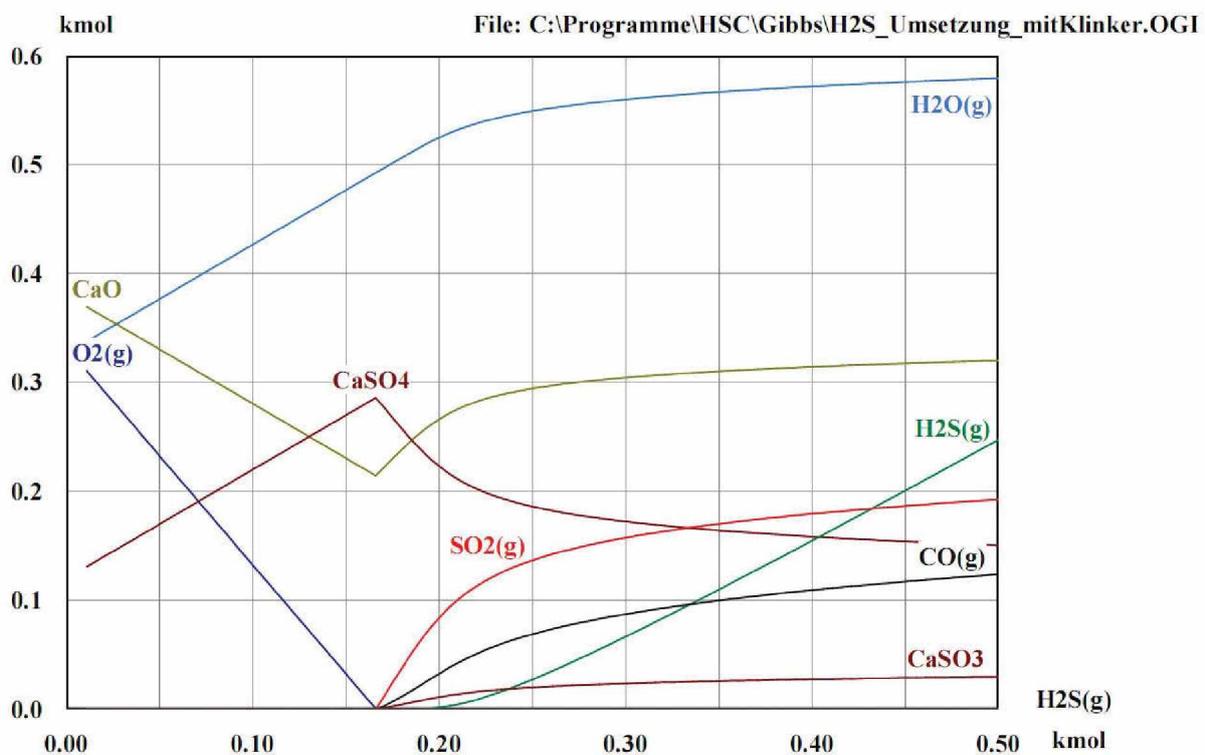


Abbildung 40 – Gas-/Feststoffzusammensetzung bei stufenweiser  $\text{H}_2\text{S}$ -Zugabe und  $900^\circ\text{C}$

Analog zu Abbildung 38 wird aus dem  $\text{H}_2\text{S}$  praktisch vollständig  $\text{SO}_2$  gebildet (erkennbar an der Zunahme von Wasser), welches als  $\text{CaSO}_4$  im Klinker eingebunden wird. Dies geschieht über die Reaktion mit CaO und zwar solange, bis der gesamte Sauerstoff verbraucht ist (Glg.40).

Danach findet offensichtlich in begrenztem Umfang immer noch eine Reaktion von  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{SO}_2$  statt (Wasser bildet sich), wobei der Sauerstoff zum Teil aus der Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  stammt (aufgrund der Skalierung ist die  $\text{CO}_2$ -Menge im Gas nicht dargestellt). Ein Teil des zuvor gebildeten  $\text{CaSO}_4$  wird unter Sauerstofffreisetzung zu  $\text{CaSO}_3$  reduziert. Außerdem kommt es offensichtlich zu einer neuerlichen Bildung von CaO und damit Freisetzung eines Teils des schon

abgebundenen  $\text{SO}_2$ . Bei genügend großer  $\text{H}_2\text{S}$ -Zugabe finden allerdings keine weiteren Feststoffreaktionen mehr statt, die  $\text{SO}_2$ -Menge bleibt konstant und  $\text{H}_2\text{S}$  steigt linear an.

Für die Einbindung von  $\text{SO}_2$  in das Rohmehl in Form von Gips wird nach (Glg.40) Sauerstoff benötigt, weshalb für die Gesamtumsetzung von 1 mol  $\text{H}_2\text{S}$  über  $\text{SO}_2$  hin zu  $\text{CaSO}_4$  insgesamt 2,5 mol  $\text{O}_2$  benötigt werden. Im vorliegenden Fall bedeutet das, dass bereits 165 mol  $\text{H}_2\text{S}$  ausreichen, um die Sauerstoffkapazität des Systems zu erschöpfen (vgl. ohne Klinkerphase 260 mol  $\text{H}_2\text{S}$ ). Bei einer Ausgangsmenge von 310 mol  $\text{O}_2$  laut Abbildung 4 bedeutet dies, dass unter Berücksichtigung aller Nebenreaktionen ein Molverhältnis  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$  von 310/165 oder 1,88 eingehalten werden muss, um eine vollständige Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  zu gewährleisten.

Zum Vergleich: das  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Verhältnis in einem Rohbiogas mit 1 Vol.-% Sauerstoff und 0,5 Vol.-% Schwefelwasserstoff (vgl. Tabelle 9) beträgt 2. Demnach reicht bereits der Sauerstoffgehalt des Rohbiogases für eine Umsetzung des gesamten enthaltenen  $\text{H}_2\text{S}$ , vorausgesetzt, der Verbrennungsluftbedarf wird außer acht gelassen.

In jedem Fall muss aufgrund der langsamen Kinetik der  $\text{SO}_2$  Reaktion mit  $\text{CaCO}_3$  eine Kalzinierung des Rohmehls erfolgen, bevor damit gerechnet werden kann, dass  $\text{SO}_2$  im Vorwärmesystem zu Gips reagiert. Die angestellten Berechnungen bilden ausschließlich thermodynamische Gleichgewichtszustände und den idealen Fall ab, sind jedoch für grundlegende Betrachtungen und die Klärung der Reaktionsmechanismen gut geeignet.

### **8.3. Verbleib von $\text{NH}_3$ bei der Verbrennung von Rohbiogas im Kalzinator**

Auf den folgenden Seiten werden thermodynamische Berechnungen zum Verbleib des mit dem Rohbiogas eingebrachten  $\text{NH}_3$  im Kalzinator bzw. Abgassystem eines Zementwerks präsentiert. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, dass das  $\text{NH}_3$  bei den Temperaturen im Kalzinator ( $900^\circ\text{C}$ ) zu einer Entstickung des Ofenabgases beiträgt, es könnte aber auch eine Oxidation zu  $\text{NO}$  bzw.  $\text{NO}_2$  erfolgen. Mittels Berechnungen in HSC 6.1 (Modul „Equilibrium Compositions“) soll untersucht werden, ob bzw. unter welchen Bedingungen  $\text{NH}_3$  im Rohbiogas zu  $\text{NO}$  umgesetzt werden und so zu den  $\text{NO}_x$ -Emissionen eines Zementwerks beitragen kann.

Mögliche relevante Spezies für die Stickoxidbildung und die Ausgangsgaszusammensetzung wurden für die weiteren exemplarischen Berechnungen wie folgt festgelegt (Abbildung 41). Dabei wird davon ausgegangen, dass die Stickoxide hauptsächlich als  $\text{NO}$  vorliegen und nur ein geringerer Teil als  $\text{NO}_2$ . Die Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{SO}_3$  werden ebenso wie die Sauerstoffmenge im Vergleich zur Abgaszusammensetzung nach Tabelle 17 leicht reduziert, um die Stickoxidreaktionen besser darstellbar zu machen.

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol
1	Abgas		10,580	100,000	0,010
2	CO(g)	25,000	0,100	0,945	
3	CO2(g)	25,000	2,500	23,629	
4	N2(g)	25,000	7,500	70,888	
5	NO(g)	25,000	0,100	0,945	
6	NO2(g)	25,000	0,010	0,095	
7	NH3(g)	25,000	0,000	0,001	0,010
8	O2(g)	25,000	0,300	2,836	
9	H2O(g)	25,000			
10	N(g)	25,000			
11	O(g)	25,000			
12	NO3(g)	25,000			
13	N2O(g)	25,000			
14	N2O3(g)	25,000			
15	N2O4(g)	25,000			
16	N2O5(g)	25,000			
17	H2S(g)	25,000	0,010	0,095	
18	SO2(g)	25,000	0,050	0,473	
19	SO3(g)	25,000	0,010	0,095	

Abbildung 41 - Komponenten und vorgegebene Stoffmengen für die NOx-Berechnungen

Für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtszusammensetzung dieses Abgases in einem Temperaturbereich von 200 – 1300°C wird zunächst der Ammoniakgehalt auf 0 gesetzt und die Temperatur schrittweise erhöht. HSC berechnet dabei die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase die sich in Abhängigkeit der Temperatur folgendermaßen darstellt (Abbildung 42):

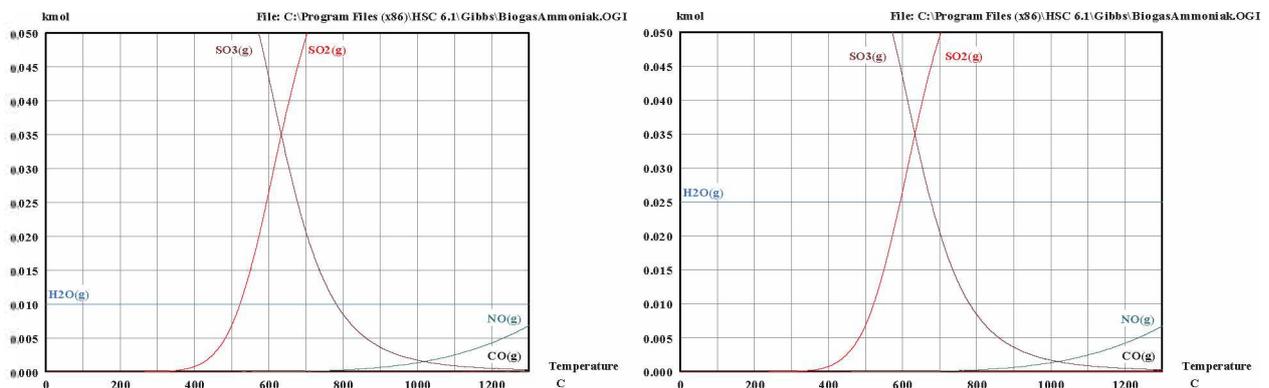


Abbildung 42 - Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase ohne Ammoniak (links) und mit 0.01 kmol Ammoniak (rechts) im Ausgangsgas

Die thermodynamische Berechnung zeigt deutlich das Auftreten von thermisch gebildetem NO ab Temperaturen von etwa 800 – 900°C. Bei höheren Temperaturen > 1200°C wird außerdem CO gebildet. Das Gleichgewicht zwischen SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> verschiebt sich indessen ebenfalls mit steigender Temperatur in Richtung SO<sub>2</sub>. Aus Gründen der Skalierung sind die Komponenten CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in den Diagrammen nicht dargestellt, die Konzentrationen der restlichen Spezies liegen durchwegs unterhalb von 10<sup>-3</sup> Vol.-%. Die in der Ausgangszusammensetzung vorgegebenen Stickoxide (0,1 kmol NO und 0,01 kmol NO<sub>2</sub>) zerfallen demnach in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff, deren Menge sich dabei von 7,5 kmol auf 7,555 kmol N<sub>2</sub> und von 0,3 kmol auf 0,351 kmol O<sub>2</sub> bei 0°C erhöht.

Es zeigt sich außerdem, dass bei Zugabe von Ammoniak kein Unterschied in der Menge oder Entwicklungstemperatur von NO festzustellen ist, allerdings ist die absolute Wassermenge im Abgas bei Zugabe von 0,01 kmol Ammoniak um 0,015 kmol H<sub>2</sub>O höher. Dies deutet auf eine Umsetzung nach (Glg.22) hin, d.h. es findet eine Reaktion von Ammoniak mit dem Abgassauerstoff zu Stickstoff und Wasser statt. Aus der stöchiometrischen Umsetzung von 0,01 kmol NH<sub>3</sub> bilden sich genau 0,015 kmol Wasser. Aus Gründen der Skalierung ist die gleichzeitige Zunahme von N<sub>2</sub> von 7,555 kmol auf 7,56 kmol im Diagramm nicht erkennbar bzw. dargestellt.



Eine Bildung von NO über die Reaktion nach (Glg.23), wie sie gezielt zur Erzeugung von Salpetersäure nach dem Ostwald-Verfahren genutzt wird, kann nur unter Anwesenheit von Platin/Rhodium-Katalysatoren erfolgen.



Es ist also davon auszugehen, dass über Rohbiogas eingebrachter Ammoniak unter den vorherrschenden Bedingungen im Kalzinator bzw. Zyklonvorwärmesystem grundsätzlich nicht zur Bildung von zusätzlichem NO führt, sondern zu Stickstoff und Wasser umgesetzt wird.

Die Reaktion nach (Glg.22) weist über den betrachteten Temperaturbereich eine stark negative freie Enthalpie bzw. Gibbs-Energie auf, weshalb es zu einer Konkurrenz um den im Abgas vorhandenen Sauerstoff mit den Stickoxidbildungsreaktionen kommt. Dies zeigt sich deutlich, wenn man die Gleichgewichtszusammensetzung bei 1300°C und 1013 mbar unter schrittweiser Zugabe von NH<sub>3</sub> zum nach Abbildung 41 definierten Abgas betrachtet (Abbildung 43 und Abbildung 44).

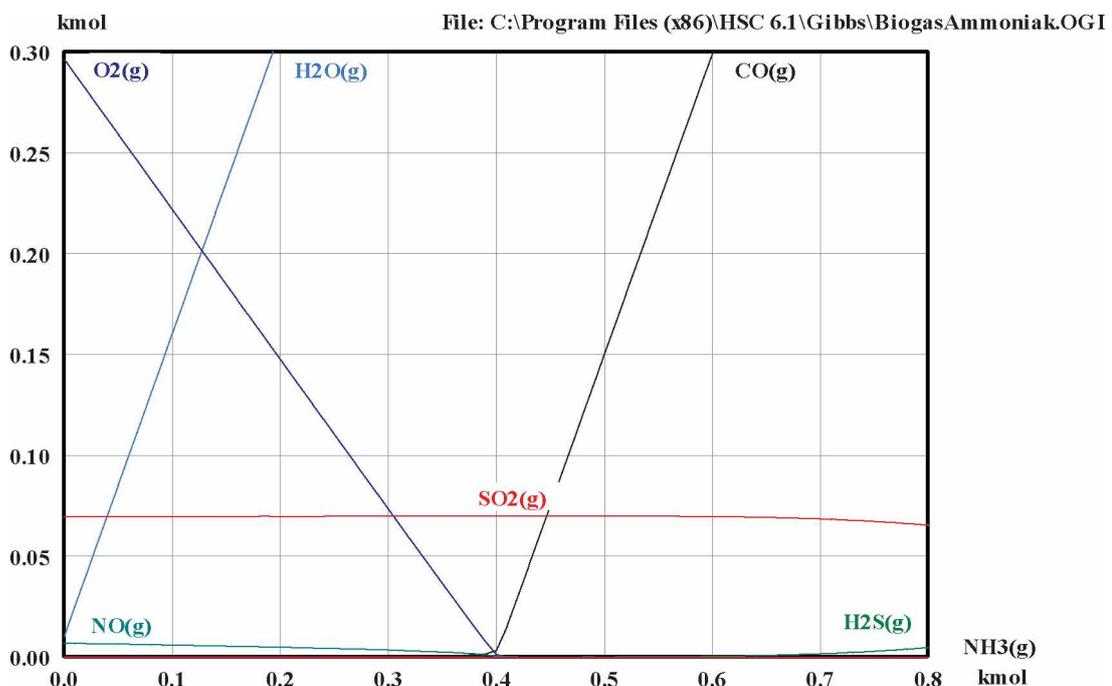


Abbildung 43 - Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit der NH<sub>3</sub>-Menge (1300°C, 1013 mbar)

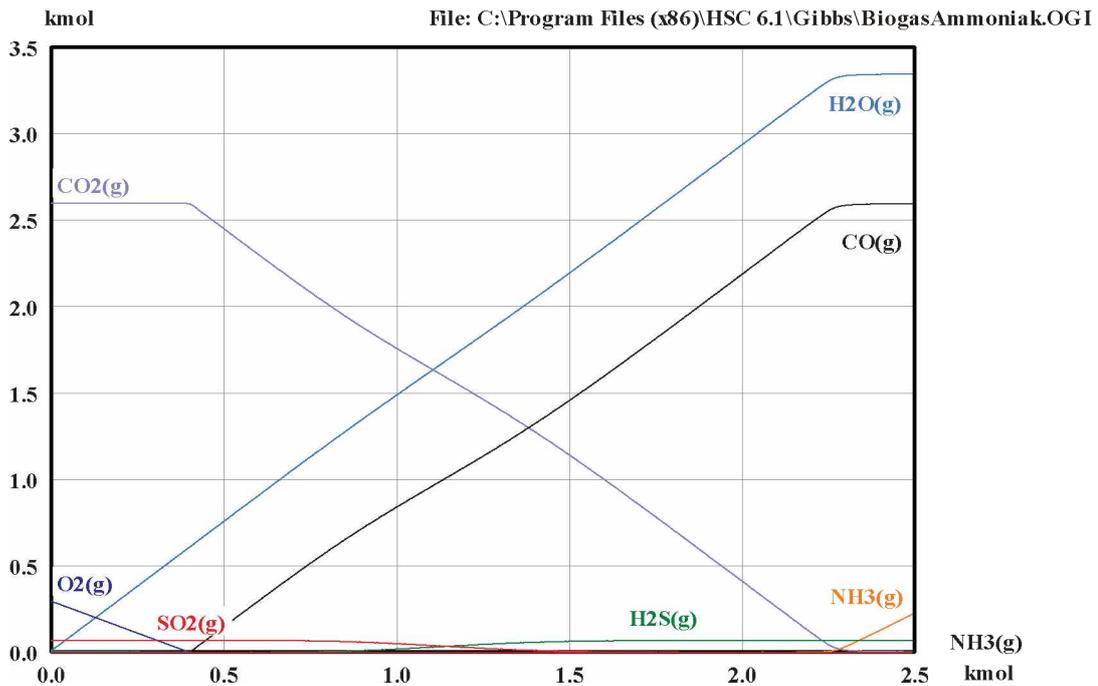


Abbildung 44 - Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit der NH<sub>3</sub>-Menge (1300°C, Maßstab verändert)

Zunächst fällt auf, dass anfänglich NO aus der thermischen Stickoxidbildung im Abgas vorhanden ist (Abbildung 43). Die Menge an O<sub>2</sub> und NO nimmt allerdings bei Zugabe von NH<sub>3</sub> rasch ab, da eine Umsetzung von Ammoniak zu Wasser und Stickstoff erfolgt. Ist der gesamte Sauerstoff im Abgas verbraucht und NO zu Stickstoff und O<sub>2</sub> reduziert, kommt es offensichtlich zu einer Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO, wodurch wieder Sauerstoff für die NH<sub>3</sub>-Umsetzung zur Verfügung steht. Erst nachdem auch das vorhandene SO<sub>2</sub> wieder zu H<sub>2</sub>S reduziert wurde und sämtliches CO<sub>2</sub> zu CO umgesetzt wurde, tritt NH<sub>3</sub> im Abgas auf (Abbildung 44). Dementsprechend ist also die Ammoniakverbrennung die thermodynamisch gesehen am meisten bevorzugte Reaktion.

Es ist daher wie bereits oben festgehalten nicht davon auszugehen, dass das über Rohbiogas eingebrachte NH<sub>3</sub> zu einer Erhöhung der NO<sub>x</sub>-Emissionen führt. Möglich, allerdings thermodynamisch schwierig nachzuweisen, ist, dass Ammoniak im Biogas zu einer Minderung der Stickoxidemissionen beiträgt. Grundsätzlich kann durch die Schaffung lokal reduzierender Bedingungen durch die NH<sub>3</sub>-Verbrennung in einer Biogasflamme ein Beitrag zur NO<sub>x</sub>-Minderung geleistet werden, was allerdings auf Grund der Komplexität der Verbrennungsvorgänge (Kinetik, lokale Inhomogenitäten, Temperaturspitzen) auf diesem Weg nicht pauschal nachgewiesen werden kann.

#### 8.4. Siloxane

Neben den Spurengasen H<sub>2</sub>S und NH<sub>3</sub> enthält Biogas in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate Spuren von Siloxanen. Siloxane sind eine Gruppe von Sauerstoff-Verbindungen des Siliziums, deren Polymerisationsprodukte auch Silikone genannt werden. Siloxane und Silikone finden sich in den unterschiedlichsten Produkten des täglichen Gebrauchs (z.B. Kosmetika, Lacke, Harze, Seifen und Waschmittel) und gelangen speziell beim Einsatz von Abfall als Gärsubstrat bzw. auf kommunalen Kläranlagen mit dem Abwasserstrom in den Fermenter bzw den Faulurm. Dort

werden die Siloxane durch den Abbau der Biomasse freigesetzt und gelangen teilweise ins Biogas bzw. Klärgas. Bei der Verbrennung bildet sich aus diesen organosilikatischen Verbindungen mikrokristallines  $\text{SiO}_2$ , welches zu Verschleiß oder Anbackungen und glasartigen Überzügen an Bauteilen der Gasverwertungseinrichtungen führt. Dies beeinträchtigt zum Teil in erheblichem Maße die Lebensdauer von Turbinen und Gasmotoren. Gasverwertungspfade wie Mikrogasturbinen oder Brennstoffzellen stellen hohe Anforderungen an die Gasreinheit. Dort wird die maximal zulässige Siloxankonzentration zum Teil mit der Nachweisgrenze gängiger Analysemethoden beschränkt ( $\sim 10$  ppb organisches Silizium / $\text{m}^3 \text{CH}_4$ ). [65]

Siloxane finden sich bevorzugt in Deponiegasen ( $\sim 3 - 25 \text{ mg/m}^3$  Gesamtsilizium) oder Klärgasen kommunaler Abwasserbehandlungsanlagen ( $\sim 14,9 \text{ mg/m}^3$  Gesamtsilizium). Landwirtschaftliches Biogas und solches aus Speiseabfällen ist hingegen praktisch siloxanfrei. Zwar wäre ein Eintrag über die Biosphäre und Nahrungskette grundsätzlich denkbar, dieser wurde aber bisher noch nicht nachgewiesen. [65]

Bei der Verbrennung von Rohbiogas im Zementwerk stellen Siloxane, sofern diese überhaupt durch die Wahl der eingesetzten Substrate ins Biogas gelangen, grundsätzlich kein Problem dar, da das entstehende  $\text{SiO}_2$  unter anderem einer der Hauptbestandteile im Zement ist. Die äußerst geringen Mengen an  $\text{SiO}_2$ , die sich bilden, stellen auch aus Sicht zusätzlicher Staubemissionen keinen Hinderungsgrund für den Biogaseinsatz dar. Mögliche Anbackungen im Kalzinator und Zyklon-Wärmetauschersystem resultieren bei der Zementherstellung vor allem durch das Zusammenspiel von Chloriden mit  $\text{SO}_3$  und stellen mengenmäßig ein wesentlich größeres Problem dar, als die vergleichsweise geringen  $\text{SiO}_2$ -Anlagerungen durch einen eventuellen Siloxaneintrag.

### **8.5. Anlagentechnik der Rohbiogasnutzung im Zementwerk**

In einem weiten Zusammensetzungsbereich kann Biogas in den meisten biogastauglichen Industriefeuerungsanlagen relativ problemlos zur ausschließlichen Wärmebereitstellung eingesetzt werden. Auch ursprünglich für andere Brennstoffe vorgesehene Anlagen (Ölbrenner) können fast immer an Biogas angepasst bzw. für einen Zweistoffbetrieb umgerüstet werden. In industriellen Feuerungen kann unter Verwendung einer kontinuierlichen Heizwertüberwachung die Verbrennungsluftzufuhr geregelt werden, um eine optimale Verbrennung sicherzustellen. [66] Derzeit werden Gasbrenner in Biogasanlagen vorrangig als Sicherheitsaggregat eingesetzt um einen eventuellen Stillstand des BHKWs zu kompensieren (Gasfackel) und eine Wärmeversorgung z.B. über einen Heizkessel sicherzustellen. [34]

Grundsätzlich ist auch eine Zufeuerung von Biogas zu anderen Brennstoffen denkbar. So ist z.B. in Mehrkanalbrennern für Drehrohröfen meist eine eigene Aufgabeposition für gasförmige Brennstoffe vorgesehen (Abbildung 45).



Abbildung 45 - Mehrstoffbrenner für Drehrohrofenanlagen; nach [52]

Bei den reinen Gasbrennern unterscheidet man zwischen Brennern ohne Gebläse (atmosphärische Brenner) und solchen mit Gebläse. Die atmosphärischen Geräte sind klein und günstig in der Anschaffung und beziehen die Verbrennungsluft meist durch Selbstansaugung aus der Umgebung, werden in der Regel aber für niedrige Brennstoffwärmeleistungsbereiche bis ca. 30 kW eingesetzt. [67] Grundsätzlich ist in diesen Leistungsbereichen eine Verbrennung bei direkter Zufuhr von Biogas aus dem Fermenter ohne Vorverdichtung möglich. [68]

Industrielle Feuerungsanlagen für größere Leistungsbereiche werden aufgrund der besseren erzielbaren Vermischung praktisch immer mit einem Ventilator ausgestattet, der den Brennstoff und die über eine Regelklappe zudosierte Verbrennungsluft dem Brennerkopf zuführt. Gebläsebrenner benötigen einen Gasvordruck von mindestens 15 mbar. In den vorwiegend zum Einsatz kommenden Niederdruck-Foliengasspeichern bzw. derzeit üblichen Biogasfermentern liegt für Biogasbrenner ein zu geringer Gasdruck vor, weshalb ein Verdichter mit Druckregler erforderlich ist. [67]

Die Konstruktion des Brenners, d.h. das Zusammenspiel von Düse, Mischrohr und Reaktionskörper in Abhängigkeit des verwendeten Gasdrucks bedingt das Primär/Sekundärluftverhältnis und damit die Austrittsgeschwindigkeit des Brennstoffgemisches am Brennerkopf. Für einen stabilen Brennprozess ist die Abstimmung zwischen Zündgeschwindigkeit des Gemisches und Austrittsgeschwindigkeit entscheidend, um ein Abheben der Flamme bei zu hoher oder ein Rückschlagen bei zu geringer Austrittsgeschwindigkeit zu verhindern. Deshalb ist auch die Anpassung an den jeweiligen Brennstoff erforderlich, vor allem da bei Biogas aufgrund des geringeren Heizwertes im Vergleich zu Erdgas höhere Gasvolumina eingebracht werden müssen, um die gleiche Brennstoffwärmeleistung zu erzielen.

Zurzeit gibt es am Markt eine ganze Reihe von Anbietern für Gasbrenner, die sich auch auf Biogas umrüsten lassen. Derzeit dominieren Brenneranlagen in Kombination mit Heizkesseln zur Warmwasserbereitstellung, wobei diese im industriellen Bereich mangels ausreichender Biogasmengen meistens im Mischbetrieb mit Erdgas gefahren werden. Ein Beispiel dafür wäre die Zuckerfabrik Kaposvar der AGRANA, an der die erforderliche Energie für die Trocknung überwiegend durch thermische Biogasverwertung gedeckt wird.

Im Bereich unter 10 MW können sogenannte Monoblockbrenner (Brenner und Ventilator kombiniert) zum Einsatz kommen, welche aufgrund der einfachen Nachrüstbarkeit vorteilhaft sind. Als Beispiel können hier Gasbrenner von elco (E 10.14000) angeführt werden, die im Bereich zwischen 2 und 14 MW in einer Einbaugröße von ca. 1,5 x 1,5 x 2 m und ~ 600 kg Montagegewicht angeboten werden. Im höheren Leistungsbereich von 2 bis 120 MW sind entsprechende Feuerungssysteme z.B. von Saacke, Unitherm, Pillard, LBE oder ERC verfügbar. Nach Rücksprache mit den Lieferanten wurden von allen Seiten bestätigt, dass ein Betrieb der Brenner mit Biogas aus feuerungstechnischer Sicht problemlos möglich ist. Eine detaillierte Auslegung und Gestaltung der Brenner und des Feuerungssystems hängen vom Einsatzbereich, der Leistung und der Gestaltung des Feuerungsraumes ab. Je nach Leistungsbereich kann für ein Zementwerk aus Redundanzgründen der Einsatz mehrerer, kleiner dimensionierter Brenner empfohlen werden, wobei beim Biogaseinsatz aufgrund des Schwefelwasserstoffgehaltes bzw. aus Korrosionsgründen durch den hohen Wassergehalt die Gasregelstrecke aus Edelstahl bestehen sollte. Denkbar wäre auch durch Vorwärmung des gesättigten Biogases mittels Abwärme die relative Feuchte abzusenken und so Kondensation im Rohrleitungssystem der Gasregelstrecke zu verhindern. Grundsätzlich kann mit einem geeigneten Brenner praktisch jede denkbare Biogasmenge von einer Kleinanlage mit 100 Nm<sup>3</sup>/h bis hin zur Großanlage mit 10.000 Nm<sup>3</sup>/h im Kalzinator eines größenordnungsmäßig passenden Zementwerks verwertet werden (siehe dazu Kapitel 8.6).

### 8.6. Modellrechnung, Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Zur Deckung des thermischen Energiebedarfs eines mittleren Zementwerks in Österreich (Klinkerleistung ca. 440.000 t/a = 80 t Klinker/h; Basis: 5500 Ofenbetriebsstunden pro Jahr) ist bei einem spezifischen Energieeinsatz von etwa 3800 MJ/t Klinker eine Gesamtenergie von 304.000 MJ/h notwendig. Unter der Annahme, dass 50 % dieser Energie durch Biogas gedeckt werden sollen, ergibt sich bei einem mittleren Heizwert von 23 MJ/m<sup>3</sup> Rohbiogas ein Spitzenbedarf von rund 6600 m<sup>3</sup> Rohbiogas pro Stunde. Dies entspricht in etwa der Größe einer 13 – 15 MW<sub>el</sub>-Biogasanlage.

Um nachzuweisen, dass der für die H<sub>2</sub>S-Umsetzung benötigte Sauerstoff in einem Zementabgas in ausreichender Menge vorhanden ist, wird das Molverhältnis O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S für den Betrieb des oben definierten Zementwerks berechnet und mit dem thermodynamisch notwendigen Molverhältnis laut Rechnung aus Kapitel 8.2 verglichen. Zunächst wird aus dem Emissionsdaten der Zementindustrie in Österreich für das Jahr 2010 (MAUSCHITZ 2011; [56]) der spezifische Klinkeremissionsfaktor errechnet, indem die Gesamtabgasmenge österreichischer Zementwerke durch die gesamte Klinkerproduktion dividiert wird.

$$KEF_{\text{spez.}} = \frac{\text{Abgasvolumen}_{\text{gesamt}}}{\text{Klinkerproduktion}_{\text{gesamt}}} = \frac{7\,068\,192\,000 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{a}} \right]}{3\,097\,043 \left[ \frac{\text{t}_{\text{Klinker}}}{\text{a}} \right]} = 2280 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{t}_{\text{Klinker}}} \right] \quad (\text{Glg.41})$$

mit  $KEF_{\text{spez.}}$  ... spezifischer Klinkeremissionsfaktor ; nach [56]

Bei einem Zementwerk mit 80 t Klinker pro Stunde ergibt sich eine Abgasmenge von etwas über 180.000 Nm<sup>3</sup>/h. Geht man von einem durchschnittlichen Gehalt von 3 % O<sub>2</sub> im Abgas aus [52], so finden sich pro Stunde rund 240 [kmol O<sub>2</sub>] im Abgas.

$$O_2^{\text{Zementabgas}} = \frac{180000 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] * 0,03}{22,414 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{kmol}} \right]} \approx 240 \left[ \frac{\text{kmol O}_2}{\text{h}} \right] \quad (\text{Glg.42})$$

Im Gegensatz dazu ergibt sich bei einem durchschnittlichen Gehalt von 4000 ppm H<sub>2</sub>S im Rohbiogas (vgl. Tabelle 9) bei einer Einsatzmenge von rund 6600 [Nm<sup>3</sup>/h] (vgl. Heizwertberechnung oben) folgende Stoffmenge an H<sub>2</sub>S.

$$H_2S^{\text{Biogas}} = \frac{4000 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right]}{10^6 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] * 34,08 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right]} * 6600 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] \approx 0,77 \left[ \frac{\text{kmol H}_2\text{S}}{\text{h}} \right] \quad (\text{Glg.43})$$

Daraus errechnet sich ein Molverhältnis O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S von 240/0,77 also rund 310. Dies bedeutet, dass selbst bei vollständiger Deckung des Brennstoffbedarfs für die Kalzinierung durch Rohbiogas im Drehrohfenabgas immer noch genügend Sauerstoff für die Umsetzung und Einbindung von H<sub>2</sub>S als Gips im Rohmehl zur Verfügung steht (benötigtes Molverhältnis laut Kapitel 8.2: 1,88).

Unter der Annahme, dass entgegen den Ausführungen in Kapitel 8.3 dennoch eine Umsetzung von Ammoniak zu Stickoxiden erfolgt, sollen die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Gesamt-NO<sub>x</sub>-Emissionen des Zementwerks quantifiziert werden:

Die stündlichen NO<sub>x</sub>-Emissionen eines Zementwerks mit 80 t Klinker/h betragen bei einem mittleren Gehalt von 350 mg NO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> Abgas und einer Abgasmenge von 180.000 Nm<sup>3</sup>/h in etwa 63 kg NO<sub>2</sub>/h. Der Ammoniakgehalt von Rohbiogas bewegt sich im Bereich zwischen 0 und 0,05 Vol.-%. Angenommen, davon werden 20 % während des Rohbiogaseinsatzes in Stickstoffmonoxid umgesetzt, so ergeben sich bei einem Einsatz von 6600 Nm<sup>3</sup> Rohbiogas (vollständiger Energiebedarf der Kalzinierung gedeckt):

$$NO^{\text{Biogas}} = \frac{6600 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] * \frac{0,05 [\text{Vol. - \% NO}]}{100} * 0,2}{22,414 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{kmol}} \right]} = 0,029 \left[ \frac{\text{kmol NO}}{\text{h}} \right] \quad (\text{Glg.44})$$

Dies entspricht einer Masse von

$$0,029 \left[ \frac{\text{kmol NO}}{\text{h}} \right] * 30 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \text{NO} \right] * \frac{46 [\text{NO}_2]}{30 [\text{NO}]} \approx 1,3 \left[ \frac{\text{kg NO}_2}{\text{h}} \right] \quad (\text{Glg.45})$$

Werden also 50 % des gesamten Energiebedarfs der Zementanlage durch Rohbiogas gedeckt, so ergibt sich unter den äußerst pessimistischen Annahmen von 0,05 Vol.-% NH<sub>3</sub> im Biogas und einer 20 %-igen Umsetzungsrate zu NO eine Erhöhung der gesamten Stickoxidemissionen des

Zementwerks von etwa 2 %. Dabei werden allerdings die eingesparten Stickoxidemissionen aus den durch Biogas substituierten Brennstoffen nicht in die Rechnung miteinbezogen. In Summe ist also der mögliche Beitrag von Brennstoff-NOx aus Ammoniak im Rohbiogas als vernachlässigbar gering einzustufen.

Wird ohne Berücksichtigung der Ausführungen in Kapitel 8.4 angenommen, dass im Rohbiogas Siloxane enthalten sind, so führen diese bei einer Konzentration von 15 mg/m<sup>3</sup> zu folgendem SiO<sub>2</sub>-Eintrag in den Kalzinator (Glg.46):

$$\text{Siloxane}^{\text{Biogas}} = 6600 \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right] * 15 \left[ \frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right] * 10^{-6} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{mg}} \right] \approx 0,1 \left[ \frac{\text{kgSiO}_2}{\text{h}} \right] \quad (\text{Glg.46})$$

Die Menge von etwa 100 g ist angesichts der Produktionsmenge von 80 t vernachlässigbar gering und würde streng genommen eigentlich nur zu einer Einsparung von Rohstoffen beitragen.

Grundsätzlich benötigt ein Zementwerk mit der Kapazität von 80 t Klinker pro h bei einem Einsatz von 60 % der thermischen Energie im Kalzinator in etwa eine thermische Brennerleistung von rund 51 MW.

$$\text{Brennerleistung}_{\text{Kalzinator}} = 3800 \left[ \frac{\text{MJ}_{\text{therm}}}{\text{t}_{\text{Klinker}}} \right] * 80 \left[ \frac{\text{t}_{\text{Klinker}}}{\text{h}} \right] * 0,6 * \frac{1}{3600} \left[ \frac{\text{h}}{\text{s}} \right] \approx 51 [\text{MW}]$$

Im derzeit größten Biogasanlagenverbund (BioEnergiepark Güstrow, Deutschland; Stand: Juli 2012; <http://www.nawaro.ag>) werden rund 10.000 m<sup>3</sup> Rohbiogas pro h erzeugt. Für die Verfeuerung dieser Menge an Rohbiogas wäre ein Brenner mit einer Leistung von etwa 64 MW notwendig. Vergleicht man die notwendige Brennerleistung für ein mittelgroßes Zementwerk in Österreich (51 MW) mit der Leistung, die durch thermische Verwertung der derzeit als Obergrenze anzusehenden, maximal realisierten Biogasproduktionsmenge von 10.000 Nm<sup>3</sup>/h, so zeigt sich, dass nicht der Energiebedarf des Zementwerks, sondern die Biogasproduktionskapazität als limitierender Faktor angesehen werden muss. Demnach ist für die Auswahl von Biogasbrennern der Bereich unter 60 MW Brennstoffwärmeleistung interessant. Die Untergrenze wird durch wirtschaftliche Überlegungen vorgegeben.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass ein Einsatz von Rohbiogas im Zementprozess möglich ist, wobei aufgrund der zu erwartenden Flammentemperaturen als bevorzugter Einsatzort der Kalzinator gewählt werden sollte. Weiters konnte bewiesen werden, dass thermodynamisch gesehen H<sub>2</sub>S über die Umwandlung zu SO<sub>2</sub> als CaSO<sub>4</sub> in den Klinker eingebunden wird, solange Sauerstoff im System vorhanden ist. Generell ist in etwa die doppelten molare Menge an Sauerstoff im Vergleich zur eingebrachten H<sub>2</sub>S-Menge notwendig, um von einer sicheren Einbindung ausgehen zu können. NH<sub>3</sub> spielt aufgrund der geringen Mengen im Rohbiogas und der bevorzugten Umsetzung zu Stickstoff und Wasser keine Rolle für eine Rohbiogasverwertung im Zementwerk. Ebenso ausgeschlossen werden kann ein negativer Einfluss durch Siloxane. Als Brenner für den Biogaseinsatz im Zementwerk können je nach Leistungsbereich ausgewählte, umgerüstete und in industriellem Maßstab verfügbare Gasbrenner eingesetzt werden.

## 9. Abwärmenutzung im Verbundsystem Biogasanlage/Zementwerk

Nach den Erhebungen des vorangegangenen Kapitels, in dem die prinzipielle Machbarkeit der Biogasverwertung in einem Zementwerk gezeigt wurde, wird im folgenden Kapitel der Schwerpunkt auf die energetische Bilanzierung und Abwärmenutzung gelegt. Dabei werden folgende Systeme evaluiert und bilanziert bzw. vom Standpunkt der Energieeffizienz aus miteinander verglichen:

- Zementwerk (ZW)
- Biogasanlage mit Gasverwertung in BHKW (BGA-BHKW)
- Biogasanlage mit Gasaufbereitung zu Biomethan in Erdgasqualität (BGA-BioMeth)
- Biogasanlage im Verbundbetrieb mit Zementwerk (kombinierte BGA)

Die Energiebilanzen bilden die Basis für das Berechnungsmodell zur Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken (BioZem-Modell) und die daraus abgeleiteten Wirtschaftlichkeitsrechnungen des Kapitels 11. Mittels dieses Modells können abhängig von frei wählbaren Anlagengrößen die Energiebilanzen der oben angeführten Anlagen sowie des Anlagenverbunds BGA/Zementwerk quantitativ berechnet und automatisch in Form von Sankey-Diagrammen dargestellt werden (Kopplung MS Excel und e!Sankey). Für konkrete Beispielanlagen werden die quantitativen Ergebnisse in Form von Auszügen aus dem Modell im Detail präsentiert. Im Gegensatz zum vorhergehenden Kapitel, in dem die theoretisch maximal möglichen Emissionen bei der Biogasverwertung im Zementwerk abgeschätzt wurden, sollen die Bilanzierungen in diesem Kapitel nicht für einen angenommenen Maximalwert der Biogasproduktion ( $\sim 10.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) erfolgen, sondern für realistische Anlagengrößenordnungen in Österreich. Aus diesem Grund werden ein Zementwerk mit einer Produktionskapazität von 440.000 t Klinker pro Jahr und eine Biogasanlage mit 250  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Rohbiogasproduktion als Referenzanlagen gewählt. Diese Kapazitäten entsprechen mittleren Anlagengrößen der beiden Branchen in Österreich.

Auf Grundlage der Modellrechnungen wird ein Vergleich von Biogasanlagen und Zementwerken hinsichtlich der Größenordnungen der vorhandenen und der benötigten Abwärmemengen angestellt und die Wirkungsgrade der Stand-Alone-Biogasanlagen (BGA-BHKW, BGA-BioMeth) mit einer kombinierten Biogasanlage verglichen. Außerdem werden prinzipielle Konzepte zur Nutzung der Abwärmequellen erarbeitet.

### 9.1. *Energiebilanz eines Zementwerks*

Anhand der Erhebungen aus Kapitel 6.5 sowie Literaturdaten kann die Energiebilanz eines Zementwerks (Trockenverfahren) mit einer Produktion von 440.000 t Klinker/a erstellt werden. Die wesentlichen Abwärmeströme werden dabei basierend auf der Gesamtenergiebilanz österreichischer Zementwerke aus dem Jahr 2007 [51] prozentual auf eine Modellanlage umgelegt, welche die angeführte Klinkerproduktion aufweist. Zur Berechnung des thermischen Gesamtwirkungsgrades wird die nach Abzug der nicht nutzbaren Abwärme sowie der

ungenutzten Energie in der Klinkerkühlerabluft und dem Rohgas erhaltene Energiemenge auf den gesamten thermischen Energiebedarf bzw. -input der Modellanlage bezogen. Es ergibt sich ein mittlerer thermischer Gesamtwirkungsgrad von 61,1 % (Abbildung 46).

Sankey-Diagramm Basisdaten		
Produktionskapazität Zementwerk	440000	[t <sub>Klinker</sub> /a]
spezifischer thermischer Energiebedarf <sup>1</sup>	3 646	[kJ/kg <sub>Klinker</sub> ]
thermischer Gesamtwirkungsgrad Zementwerk	61.1	[%]

Energiebilanz	[GWh/a]	[%]
thermischer Energiebedarf	445.6	100.0
chemisch/mineralogischer Energiebedarf	215.0	48.3
nicht nutzbare Abwärme	126.7	28.5
Restenergie Klinkerkühlerabluft	25.0	5.6
genutzt	11.0	2.5
ungenutzt	14.0	3.1
Restenergie Rohgas	78.9	17.7
genutzt	46.2	10.4
ungenutzt	32.7	7.3
genutzte Energie	57.2	12.8
verbleibende nutzbare thermische Energie	46.7	10.5

<sup>1</sup> aus [51]; vergleiche dazu 3618 kJ/kg nach Mauschitz, Basisjahr 2007 [69]

Abbildung 46 - Berechnung der Energiebilanz eines Zementwerks  
Basis: 440.000 t Klinker pro Jahr; berechnet nach [51] (Auszug aus BioZem-Modell)

In Form eines Sankey-Diagramms stellt sich diese Energiebilanz wie folgt dar (Abbildung 47).

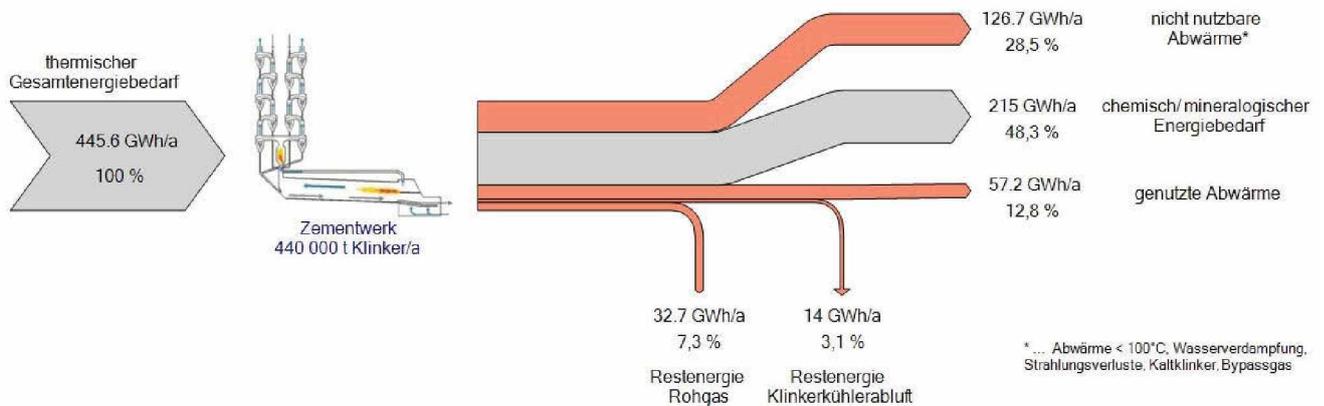


Abbildung 47 - Darstellung der Energiebilanz eines Zementwerks  
Basis: 440.000 t Klinker pro Jahr; berechnet nach [51] (Auszug aus BioZem-Modell)

Der größte Teil der produzierten Abwärme (126,7 GWh/a) ist in nach derzeitigem Stand nicht nutzbaren Stoff- und Energieströmen enthalten, wie z.B. in den Strahlungsverlusten des Drehrohrofens, der Wasserverdampfung der Rohstoffe oder in Abwärmequellen < 100°C.

Aus der Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass die wesentlichen, nutzbaren Abwärmeströme die Restenergien im Rohgas und in der Klinkerkühlerabluft sind und bei einem Zementwerk mittlerer Größe (440.000 t<sub>Klinker</sub>/a) zusammen etwa 46,7 GWh/a oder knapp über 10 % des thermischen Energieinputs ausmachen.

## 9.2. Energiebilanz Biogasanlage mit BHKW

Zur Berechnung der mittleren Energiebilanz einer Biogasanlage mit BHKW werden Literaturdaten mehrerer Quellen miteinander verglichen und auf deren Basis die wichtigsten Parameter für die Erstellung der Energiebilanz einer Modellanlage abgeleitet. Um eine freie Skalierbarkeit der Anlagengröße der Modellanlage zu ermöglichen, werden alle absoluten Daten auf den theoretischen Energiewert des produzierten Biogases bezogen.

GRUNDMANN et al. (2002; [70]) präsentieren Anhaltswerte für die relative Energiebilanz einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit BHKW. BÖHNI et al. (2002; [71]) erheben reale Betriebsdaten zweier Biogasanlagen mit relativ kleiner Anlagengröße (55 und 80 kW<sub>el</sub> installierte BHKW-Leistung). In einer Studie von WEILAND et al. (2004; [72]) werden die Betriebsdaten von 12 verschiedenen Biogasanlagen in Deutschland gesammelt. Die absoluten Betriebsdaten dieser beiden Studien wurden für die Darstellung in Tabelle 19 bezogen auf den Gesamtenergieoutput bzw. die produzierte Wärme- und Strommenge der jeweiligen Anlagen umgerechnet und über die Anlagenanzahl gemittelt. Von der FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE e.V. (FNR) (2012; [73]) werden Faustzahlen für die Erstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage angegeben.

Tabelle 19 - Energiebilanzen von Biogasanlagen mit BHKW aus unterschiedlichen Literaturquellen

Quelle	GRUNDMANN et al. 2002; [70]	BÖHNI et al. 2002; [71]	Weiland 2004; [72]	FNR 2012; [73]	BioZem-Modell
Gesamtwirkungsgrad BHKW [%]	82	75,3	73,3	ca. 85	80
elektrischer Wirkungsgrad BHKW [%]	28,7	33,9	35,1	33 - 45	35
thermischer Wirkungsgrad BHKW [%]	53,3	41,4	38,2	25 - 56	45
Eigenstromverbrauch [% der produzierten Strommenge]	5,2	6,6	6,4	5 - 20	7 (2,5 <sup>1</sup> )
Eigenwärmeverbrauch [% der produzierten Wärmemenge]	24	35,8	32,5	5 - 25	32 (14,5 <sup>1</sup> )
Anlagenwirkungsgrad [%]	-	-	58,3	-	63,15

<sup>1</sup> in % des theoretischen Energiewerts des produzierten Biogases (Gesamtenergieoutput der Anlage)

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Literaturquellen, obwohl diese aus unterschiedlichen Jahren stammen und für unterschiedliche Anlagengrößen erhoben wurden.

Für die Erstellung der Energiebilanz der Biogasanlage mit BHKW im BioZem-Modell wurden die Wirkungsgrade laut Tabelle 19 gewählt, welche aus den Angaben der angeführten Literaturquellen abgeleitet wurden. Daraus ergibt sich für eine 250 Nm<sup>3</sup>/h Biogasanlage nach dem

BioZem-Modell (Auszug in Abbildung 48) die in Abbildung 49 in Form eines Sankey-Diagramms dargestellte Energiebilanz.

Energiebilanz Biogasanlage 250 Nm <sup>3</sup> Biogas/h = 550 kW <sub>el</sub>	
Biogasproduktion	250 [Nm <sup>3</sup> /h] 273 [Bm <sup>3</sup> /h] bei 25°C
Methangehalt	57.2 [%]
Energiegehalt Methan	35.9 [MJ/m <sup>3</sup> ]
theoretischer Energiewert Biogas	5601 [MJ/h] 1556 [kWh] 12.4 [GWh/a]
Installierte BHKW-Leistung	545 [kW <sub>el</sub> ] 2.2 [kW <sub>h</sub> /m <sup>3</sup> ]
elektrischer Wirkungsgrad	35.0 [%]
Stromproduktion BHKW	540 [kWh] 4.36 [GWh/a]
thermischer Wirkungsgrad	45.0 [%]
Abwärmeproduktion BHKW	700 [kWh] 5.60 [GWh/a]
Gesamtwirkungsgrad BHKW	80.0 [%]
BHKW Abwärmeverluste	20.0 [%] 2.5 [GWh/a]
spezifischer Eigenstrombedarf BGA	2.5 [% d. Stromproduktion]
Eigenstrombedarf	39 [kWh] 0.31 [GWh/a]
spezifischer Wärmebedarf BGA	14.5 [%]
interner Wärmebedarf	226 [kWh] 1.80 [GWh/a]
Thermischer Energieoutput	3.8 [GWh/a]
Stromoutput	30.5 [%] 4.0 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	32.5 [%] 63.0 [%]

Abbildung 48 - Berechnung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm<sup>3</sup>/h mit BHKW (545 kW<sub>el</sub>) (Auszug aus BioZem-Modell)

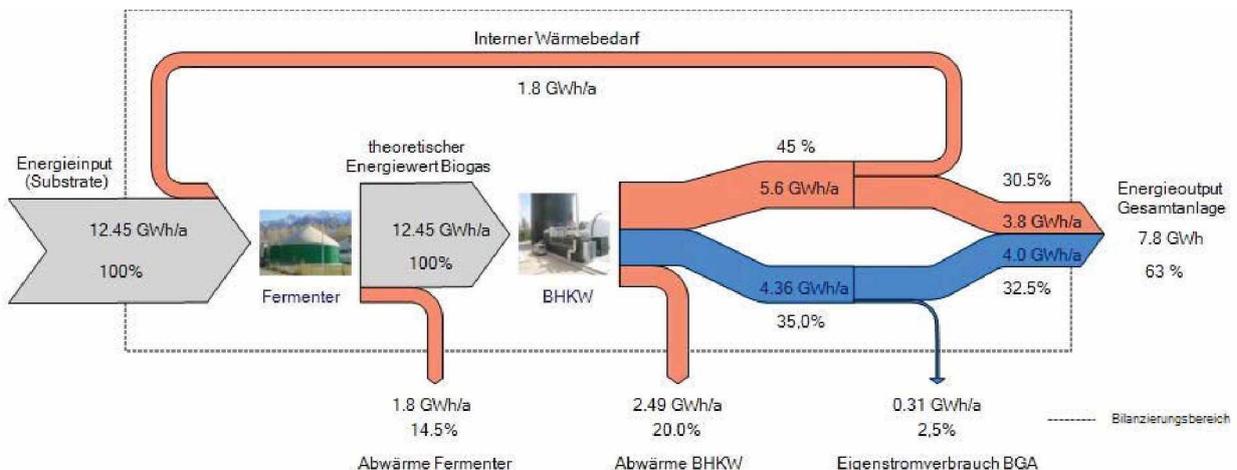


Abbildung 49 - Darstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm<sup>3</sup>/h mit BHKW (545 kW<sub>el</sub>) (Auszug aus BioZem-Modell)

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Biogasanlagen mit BHKW durch die Verstromung hohe Abwärmemengen anfallen, die intern nur zum Teil genutzt werden können. Dies unterstreicht die schon in Kapitel 3.4 deutlich zum Ausdruck gebrachte Notwendigkeit von Verwertungskonzepten für die Abwärme, von der derzeit allerdings ein Großteil nach wie vor ungenutzt bleibt. Der elektrische Gesamtwirkungsgrad einer Biogasanlage beträgt ohne diese Abwärmenutzung rund 32,5 % und kann erst bei vollständiger Verwertung auf einen energetischen Gesamtwirkungsgrad von 63 % gesteigert werden. Der Gesamtwirkungsgrad realer Biogasanlagen liegt je nach Abwärmenutzungsgrad zwischen diesen beiden Extremwerten.

Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass der Wärmebedarf für die Fermenterheizung hauptsächlich von der Anlagengröße beeinflusst wird und mit steigender Produktionskapazität sinkt. Alle anderen Parameter ändern sich nur in geringem Ausmaß mit der produzierten Biogasmenge. Für die Berechnungen im BioZem-Modell ist dieser Wärmebedarf entscheidend, vor allem da eine thermophile Fahrweise der Anlage angestrebt werden soll. Deshalb wird in weiterer Folge dieser Wärmebedarf nicht durch einen prozentualen Anhaltswert, sondern auf Grundlage einer Wärmebilanzierung berechnet (siehe Kapitel 11.1). Für die in diesem Kapitel angestellten Überlegungen ist die Verwendung eines spezifischen Anhaltswertes zunächst ausreichend, wobei dadurch auch ein Abgleich zwischen den Literaturdaten und den Ergebnissen der Wärmebilanz im BioZem-Modell möglich wird.

### **9.3. Biogasanlage mit Gasaufbereitung zu Biomethan**

Für die Aufbereitung von Rohbiogas auf Erdgasqualität (Biomethan) kommen nach derzeitigem Stand der Technik die im Kapitel 5.4.3 beschriebenen Verfahren zum Einsatz. Dabei entstehen an der Biogasanlage selbst keine Abwärmeströme bzw. -verluste, allerdings muss ein gewisser Energieaufwand für den Betrieb der Biogasaufbereitungsanlagen kalkuliert werden, welcher aus Literaturdaten abgeschätzt wird. Nach GÖTZ (2009; [74]) kann der Energiebedarf als spezifischer Wert in Abhängigkeit der produzierten Biogasmenge ( $\text{kWh/m}^3$ ) angesetzt werden. BEIL et al. (2010; [75]) präsentieren den Energiebedarf der Aufbereitungsverfahren in kW für zwei verschiedene Anlagengrößen (250  $\text{Nm}^3/\text{h}$  und 1000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Rohbiogas). Der notwendige Energieeinsatz für die Aufbereitung wird in Prozent des theoretischen Energiewerts des produzierten Biogases umgerechnet und aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit entsprechend den Anlagengrößen nach BEIL et al. in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20 - Energieaufwand verschiedener Biogasaufbereitungsverfahren, Angaben in % des theoretischen Energiewerts des produzierten Biogases; berechnet nach [74, 75]

Anlagengröße [Nm³/h]	250			1000		
theoretischer Energiewert Biogas <sup>1</sup> [kWh]	1495,8			5983,3		
Energiebedarf [% des theoretischen Energiewerts Biogas]	elektrisch	thermisch	gesamt	elektrisch	thermisch	gesamt
Druckwechseladsorption (DWA)	4,2 - 5,0	0	4,2 - 5,0	4,0 - 4,2	0	4,0 - 4,2
Druckwasserwäsche (DWW)	3,8 - 6,0	0	3,8 - 6,0	3,3 - 3,8	0	3,3 - 3,8
chemische Druckwäsche (MEA, DEA, MDEA)	1,2 - 2,3	7,4 - 10	9,7 - 11,2	1,2 - 2,0	7,3 - 10,0	9,3 - 11,2
physikalische Druckwäsche (Genosorb GW)	4,8 - 5	1,8 - 2,8	6,7 - 7,8	4,4 - 4,8	1,8 - 2,7	6,7 - 7,1
Membranverfahren	~ 3,3	0	~ 3,3	~ 3,2	0	~ 3,2

<sup>1</sup> berechnet für 60 % Methangehalt im Rohbiogas; Heizwert Methan = 35,9 MJ/m³

Generell weichen beide Literaturquellen um ein bis zwei Prozentpunkte voneinander ab, wobei GÖTZ tendenziell dazu neigt einen höheren elektrischen zugunsten eines niedrigeren thermischen Energiebedarfs anzusetzen. Es zeigt sich, dass bei der größeren Anlage (1000 Nm³/h) die Abweichung zwischen beiden Literaturquellen geringer wird.

Der niedrigste Gesamtenergieverlust in der Biogasaufbereitung lässt sich laut Tabelle 20 entweder mit Membranverfahren oder bei größeren Anlagen auch mit einer Druckwasserwäsche erzielen. Dieser liegt im Bereich von etwa 3 – 4 %. Auf dieser Grundlage ergibt sich aus der Bilanzierung im BioZem-Modell für eine Biogasanlage mit Biogasaufbereitung die Energiebilanz nach Abbildung 50. Dabei wird von einem mittleren Methanschlupf bei der Aufbereitung von 1 % ausgegangen (vgl. dazu Tabelle 13), wobei das dabei produzierte Schwachgas zur Wärmeversorgung des Fermenters herangezogen wird. Die fehlende Wärmemenge für die Fermenterheizung wird durch Verbrennung eines Anteils des produzierten Biomethans in einem Heizkessel (Wirkungsgrad 85 %) zur Verfügung gestellt. Unter diesen Annahmen ergibt sich die in Abbildung 51 in Form eines Sankey-Diagramms dargestellte Energiebilanz einer Biogasanlage mit Gasaufbereitung.

Energiebilanz Biogasanlage 250 Nm <sup>3</sup> Biogas/h		
Biogasproduktion		250 [Nm <sup>3</sup> /h]
Methangehalt		57.2 [%]
Energiegehalt Methan		35.9 [MJ/m <sup>3</sup> ]
theoretischer Energiewert Biogas		5601 [MJ/h]
		1556 [kWh]
		12.45 [GWh/a]
Methanschlupf - Schwachgas		1.0 [%]
		1.56 [m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /h]
Wirkungsgrad Schwachgasverwertung		80 [%]
		12.4 [kWh]
		0.10 [GWh/a]
Energiewert Restbiogas		1543 [kWh]
		12.35 [GWh/a]
Strombedarf Biogasaufbereitung		4 [%]
		62.2 [kWh]
		0.50 [GWh/a]
spezifischer Eigenstrombedarf BGA		2.5 [%]
Eigenstrombedarf		38.9 [kWh]
		0.31 [GWh/a]
spezifischer Wärmebedarf BGA		14.5 [%]
Wärmebedarf		225.6 [kWh]
		1.80 [GWh/a]
Wärmebedarf abzgl. Schwachgasenergie		1.71 [GWh/a]
		13.7 [%]
Biomethaninput Heizkessel		2.01 [GWh/a]
Abwärme Heizkessel		0.30 [GWh/a]
		2.3 [%]
gesamter Energieinput		13.26 [GWh/a]
nutzbarer Energieoutput Biomethan		10.34 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt		78.0 [%]
Wirkungsgrad Biomethannutzung		85 [%]
produzierte Biomethanenergie		8.79 [GWh/a]
Abwärme Heizkessel dezentral		1.55 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad inkl. Gasnutzung		66.3 [%]

Abbildung 50 - Berechnung der Energiebilanz einer Biogasanlage  
Basis: 250 Nm<sup>3</sup>/h mit Gasaufbereitung zu Biomethan (Auszug aus BioZem-Modell)

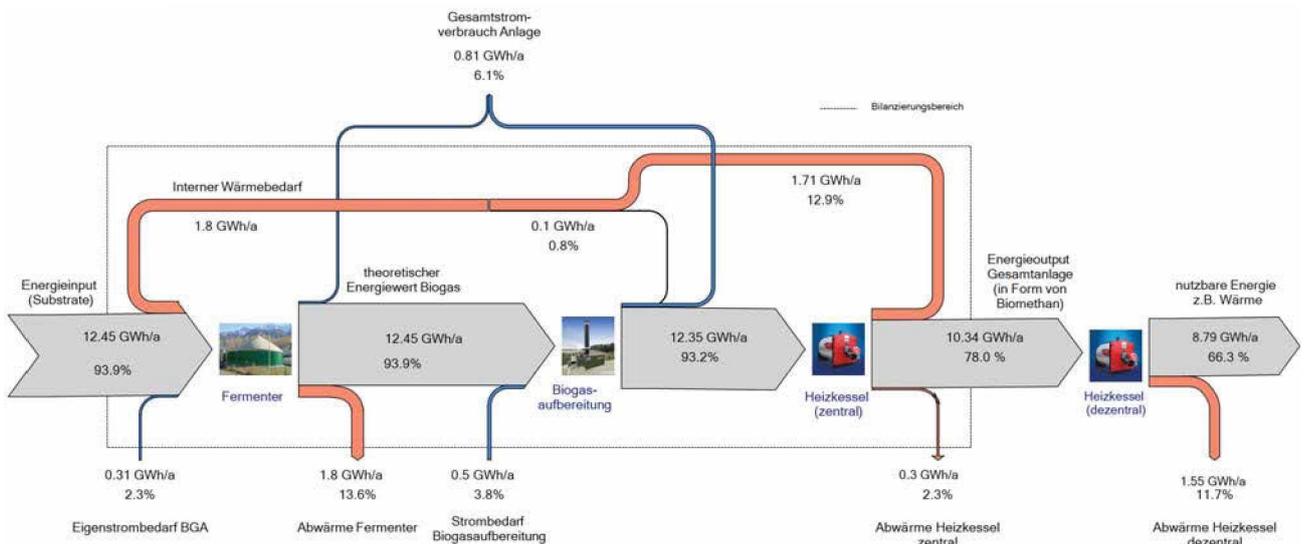


Abbildung 51 - Darstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage  
Basis: 250 Nm<sup>3</sup>/h mit Gasaufbereitung zu Biomethan (Auszug aus BioZem-Modell)

Vom energetischen Standpunkt aus ist daher die Biomethanerzeugung durch Aufbereitung von Rohbiogas gegenüber der Stromerzeugung in einem BHKW aufgrund des höheren Gesamtwirkungsgrades zu bevorzugen. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass der Energieoutput in Form von Biomethan erst in einem weiteren Aggregat in nutzbare Energie (z.B. Gastherme für Heizzwecke) umgewandelt werden muss, wodurch neuerlich Verluste entstehen. Rechnet man mit einem Wirkungsgrad von z.B. 85 % für einen Heizkessel oder eine Gastherme zur Wärmebereitstellung, so reduziert sich der Gesamtwirkungsgrad bis zum Endverbraucher von 78 % auf rund 66,3 %.

### 9.4. Biogasanlage im Verbundbetrieb mit Zementwerk

Der Betrieb einer Biogasanlage in direkter Kopplung mit einem Zementwerk bietet den Vorteil, dass durch die thermische Verwertung praktisch der gesamte theoretische Energiewert des produzierten Rohbiogases genutzt werden kann. Aufgrund des Wegfalls von Aufbereitungssystemen bzw. Verstromungsaggregaten, erhöht sich der Gesamtwirkungsgrad einer Biogasanlage erheblich. Die Berechnung der Energiebilanz für eine mit einem Zementwerk kombinierte Biogasanlage wird in Abbildung 52 als Auszug aus dem BioZem-Modell gezeigt. Dabei werden Logistikverluste für Transport und Speicherung von Rohbiogas in der Höhe von 1 % der Gesamtgasproduktion angesetzt. Der Wärmebedarf für die Fermenterheizung wird über Abwärme aus dem Zementwerk gedeckt.

Energiebilanz Biogasanlage 250 Nm <sup>3</sup> Biogas/h; kombinierte Anlage	
Biogasproduktion	250 [Nm <sup>3</sup> /h]
theoretischer Energiewert Biogas	12.45 [GWh/a]
Gasverluste Lagerung/Transport	1.0 [%]
	15.4 [kWh]
	0.12 [GWh/a]
Energiewert Restbiogas	1540 [kWh]
	12.3 [GWh/a]
spezifischer Eigenstrombedarf BGA	2.5 [%]
Eigenstrombedarf	38.9 [kWh]
	0.31 [GWh/a]
spezifischer Wärmebedarf BGA	14.5 [%]
Wärmebedarf	225.6 [kWh]
	1.80 [GWh/a]
gesamter Energieinput	14.56 [GWh/a]
nutzbarer Energieoutput Biomethan	12.3 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	84.6 [%]

Abbildung 52 - Berechnung der Energiebilanz einer Biogasanlage  
Basis: 250 Nm<sup>3</sup>/h im Verbundbetrieb mit einem Zementwerk (Auszug aus BioZem-Modell)

Abbildung 53 zeigt die berechnete Energiebilanz in Form eines Sankey-Diagramms.

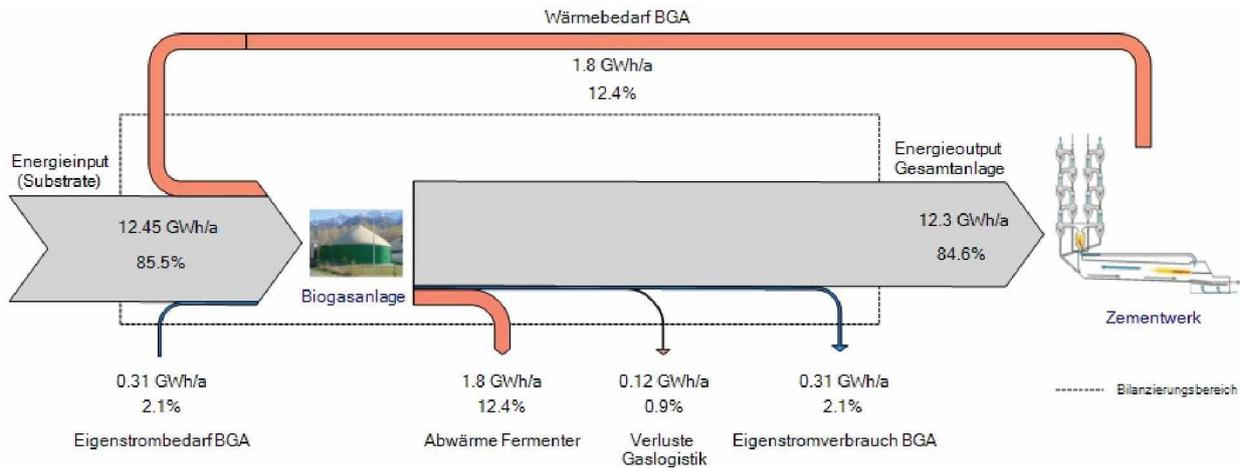


Abbildung 53 - Darstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage  
 Basis: 250 Nm<sup>3</sup>/h im Verbundbetrieb mit einem Zementwerk (auszug aus BioZem-Modell)

Im Sankey-Diagramm zeigt sich der mit 84,6 % signifikant höhere Gesamtwirkungsgrad der Biogasanlage im Verbundbetrieb im Vergleich zu konventionellen Biogasanlagen. Zwar ändert sich der Wärmebedarf der Biogasanlage grundsätzlich nicht, dadurch dass dieser Bedarf aber durch ungenutzte Abwärmequellen des Zementwerks gedeckt wird, steigt gleichzeitig der Gesamtwirkungsgrad der Zementanlage. Im vorliegenden Beispiel wird durch die Kopplung eines Zementwerks mit 440.000 t Klinker/a mit einer 250 Nm<sup>3</sup>/h Biogasanlage eine Steigerung des thermischen Wirkungsgrades des Zementwerks von 61,1 auf 61,5 % erreicht (vgl. dazu Abbildung 46).

### 9.5. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Der Vergleich der Energiebilanzen zeigt, dass im Verbundsystem mit 84,6 % der höchste Gesamtwirkungsgrad der betrachteten drei Varianten eines Biogasanlagenbetriebs erreichbar ist, wobei gleichzeitig - in verringertem Ausmaß - die Energiebilanz einer Zementanlage durch Nutzung vorhandener Abwärmequellen verbessert wird. Der Vergleich des Wärmebedarfs einer 250 Nm<sup>3</sup>/h Biogasanlage mit dem mittleren Abwärmeangebot aus einem Zementwerk mit einer Produktionskapazität von 440.000 t Klinker/a zeigt, dass der Bedarf mehr als ausreichend gedeckt werden kann (1,8 GWh/a Wärmebedarf; 46,7 GWh/a unmittelbar nutzbare Abwärme). Die mittlere, unmittelbar nutzbare Abwärme aus Rohgas und Klinkerkühlerabluft würde auf Grundlage der Modellrechnungen theoretisch für den Betrieb einer Biogasanlage mit rund 6500 Nm<sup>3</sup>/h ausreichen. Grundsätzlich sind aufgrund des notwendigen Temperaturniveaus auch Abwärmequellen unter 100°C für die Fermenterheizung geeignet. Diese Quellen werden allerdings in der Energiebilanz des Zementwerks den nicht nutzbaren Abwärmequellen zugerechnet, welche in Summe an der präsentierten Beispielanlage 126,7 GWh/a und damit ein Vielfaches des Energiebedarfs der Biogasanlage ausmachen.

Demnach gibt es zwei denkbare Szenarien für die Abwärmenutzung:

- Nutzung der Restenergie im Rohgas und der Klinkerkühlerabluft

Um diese beiden Quellen zu nutzen genügen grundsätzlich Gas-/Flüssig-Wärmetauscher herkömmlicher Bauarten, welche je nach benötigter Abwärmemenge die Energie aus einem Teil

oder aus dem gesamten Abgasstrom ziehen. Dabei kann von Rohgas- bzw. Klinkerablufttemperaturen um die 350°C ausgegangen werden, welche grundsätzlich bis 10°C über dem Abgastaupunkt (ca. 110°C) oder auch darunter genutzt werden könnten. Hier gibt es bereits einige Ansätze zur Nutzung z.B. für die Stromerzeugung in einem ORC-Prozess.

- Nutzung unkonventioneller Abwärmequellen

Nach verfahrenstechnischen Gesichtspunkten würde für die Beheizung eines mesophilen Fermenters mit 35°C Substrattemperatur und externer Beheizung über einen Flüssig/Flüssig-Wärmetauscher eine Temperaturdifferenz zwischen Substrat und Beheizungsmedium von etwa 10°C für einen ausreichenden Wärmeübergang genügen. Das bedeutet, dass theoretisch Abwärmequellen bis ca. 45°C für eine ausreichende Beheizung des Fermenters genügen würden, sofern ein sinnvolles Konzept zur Nutzung z.B. der Strahlungswärme des Drehrohrofens gefunden werden kann.

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass der Betrieb einer Biogasanlage im Verbund mit einem Zementwerk energetisch gesehen äußerst vorteilhaft ist, da der erreichbare Anlagenwirkungsgrad der Biogasanlage im Vergleich zu Stand-Alone-Lösungen deutlich höher wird. Die vorhandenen, unmittelbar nutzbaren Abwärmequellen eines Zementwerks (Rohgas- und Klinkerkühlerrestenergie) können den Wärmebedarf einer Biogasanlage ausreichend abdecken. Eine genaue Quantifizierung der vorhandenen Abwärmequellen muss natürlich standortbedingt erfolgen. Generell kann aber aufgrund der unterschiedlichen Anlagenskalierung davon ausgegangen werden, dass nicht die vorhandene Abwärme von Zementwerken, sondern die lokale Substratverfügbarkeit limitierend für die Biogasanlagengröße im Verbundsystem ist. So reicht z.B. die mittlere Abwärmemenge eines Zementwerks in der Größe des derzeit größten österreichischen Zementwerks (Mannersdorf) mit einer Produktionskapazität von rund 1 Mio. t Klinker pro Jahr für den Betrieb einer Biogasanlage mit knapp 15.000 Nm<sup>3</sup>/h Biogasproduktion. Dieser Wert liegt im Bereich der mit 10.000 Nm<sup>3</sup>/h größten derzeit realisierten Biogasproduktionskapazität (BioEnergiepark Gülzow, vgl. Kapitel 8.6).

## 10. Gärrestverwertung und Gewinnung eines Entstickungsmittels

An Biogasanlagen entstehen neben dem eigentlichen Biogas, welches einer Verstromung oder Einspeisung ins Erdgasnetz zugeführt wird, als Reststoff des anaeroben Abbaus auch Gärreste. Diese stellen im Wesentlichen eine wässrige Suspension mit TS-Gehalten von 4 – 10 % dar, welche neben nicht abbaubaren Substratbestandteilen, Phosphor und Kalium abhängig vom Ausgangssubstrat signifikante Mengen an Stickstoff, vorwiegend in Form von Ammonium, enthalten [19, 76]. Oft wird bei der Planung von Biogasanlagen der Entsorgung der entstehenden Gärrückstände und den dadurch entstehenden Zusatzkosten wenig Beachtung geschenkt. Mögliche Varianten zur Entsorgung bzw. Aufbereitung der Gärrückstände werden in Kapitel 5.5 ausführlich beschrieben.

Kurz zusammengefasst erfolgt die Gärrestverwertung bei landwirtschaftlichen Anlagen aufgrund der Düngerwirkung (N,P,K-Gehalt) meist über den Weg der Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen, welche allerdings durch rechtliche Vorgaben stark reglementiert wird. Verschärft durch die Situation beim Einsatz stark stickstoffhaltiger Substrate bzw. biogener Reststoffe neben rein landwirtschaftlichen Substraten (Co-Fermentation) reichen die Zwischenlagerkapazitäten bzw. die in einem ökonomisch erreichbaren Transportradius um die Biogasanlage herum verfügbaren Agrarflächen für die vollständige Gärrestausrückführung oft nicht aus. Abfallwirtschaftliche bzw. industrielle Biogasanlagen gehen deshalb meist andere Wege zur Gärrestverwertung, welchen vielfach eine Fest-/Flüssigtrennung vorausgeht. Der feste Gärrückstand kann z.B. getrocknet und als Ersatzbrennstoff verwertet werden, die Flüssigphase muss aufgrund des Ammoniumgehaltes ( $\sim 1 - 3 \text{ g/l}$  und höher, je nach eingesetzten Substrat) meist betriebsintern nachbehandelt oder in eine kommunale Kläranlage eingeleitet werden (Indirekteinleiter). Eine direkte Kreislaufführung der Gärrestflüssigphase als Prozesswasser für die TS-Einstellung im Fermenter ist aufgrund einer möglichen Hemmung der anaeroben Abbauprozesse bei Konzentrationen  $> 5 \text{ g NH}_4^+/\text{l}$  oft nicht möglich. Zur  $\text{NH}_4^+$ -Entfrachtung der Gärrestflüssigphase können beispielsweise SBR-Anlagen oder das Anammox-Verfahren zum Einsatz kommen, deren Investitions- und Betriebskosten den wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage negativ beeinflussen [45, 49, 77, 78]. Beim Anastrip-Verfahren wird versucht, durch Luftstrippung einen konzentrierten Dünger als Produkt zu erzeugen, dessen Wertschöpfung den Betrieb der Zusatzanlage rechtfertigt.

Eine andere Möglichkeit zur Verwertung von aus dem Gärrest selektiv abgetrenntem Ammonium wäre, ein Produkt zu erzeugen, welches im Rahmen der Stickoxidminimierung z.B. in Form von Ammoniumsulfat oder einer ammoniakhaltigen Lösung in SNCR bzw. SCR-Anlagen zum Einsatz kommen kann. Dafür notwendig ist ein industrielles Aufbereitungs- und Stickstoffrückgewinnungsverfahren für Gärreste, welches unter besonderer Berücksichtigung möglicher Synergien bei einer Kopplung von Zement- und Biogasanlagen wirtschaftlich einsetzbar ist. Auf Grundlage der Erhebungen des Kapitels 5.5.3 kann als potentielles Verfahren die Luft- oder Dampfstrippung des Gärrestes identifiziert werden. Diese bietet die Vorteile einer guten Skalierbarkeit, die Verfügbarkeit von Erfahrungen aus anderen Bereichen und dass vorhandene Abwärmeströme bzw. eventuell vorhandener Prozessdampf des Zementwerks für die Strippung genutzt werden können. Außerdem spricht die hohe erreichbare Entfrachtungs-/Strippleistung (80

– 95 %  $\text{NH}_4^+$ -Entfernung) für diese Verfahren. Laut Literatur erweist sich aufgrund der zusätzlich erforderlichen Investitions- und Betriebskosten die direkte Strippung des gesamten anfallenden Gärrestes für Biogasanlagen als nicht kostendeckend bzw. wirtschaftlich durchführbar. [77]

Es stellt sich demnach die Frage, ob der Betrieb einer Gärrestentfrachtung in einem Verbundsystem Biogasanlage/Zementwerk aus technischer und wirtschaftlicher Sicht vorteilhafter im Vergleich zu konventionellen Biogasanlagen ist. Aus Sicht des Zementwerks wird im Gegensatz zur Gefahr der vermehrten Stickoxidemissionen bei der direkten Verbrennung N-haltiger Biomasse durch den Schritt der anaeroben Vergärung ein großer Teil des Stickstoffs in Ammonium umgewandelt, welches als potentiell Entstickungsmittel Harnstoff oder Ammoniaklösungen ersetzen kann. Dadurch wird einerseits der Stickstoffkreislauf ohne die Gefahr einer Grundwasserbelastung oder von Ammoniakverlusten bei der landwirtschaftlichen Ausbringung von Gärresten geschlossen, andererseits ist durch Entfernung von  $\text{NH}_4^+$  aus der Gärrestflüssigphase eine Kreislaufführung des Prozesswassers an der Biogasanlage möglich. Biogasanlagen können das Spektrum an einsetzbaren Substraten deutlich erhöhen, da mögliche Stickstoffhemmungen im Prozess oder die Überschreitung von Ablauf- oder Indirekteinleitergrenzwerten wegfallen. Unabhängig vom Stickstoffgehalt können somit praktisch beliebige Substratmischungen, deren Zusammensetzung sich nach einer möglichst hohen Gasausbeute richtet, eingesetzt werden. Zusätzlich wird aus dem Gärrest ein Produkt generiert, welches eine Wertschöpfung bringt und für das ein Markt und eine Einsatzmöglichkeit gegeben sind, welche unabhängig von zeitlichen Beschränkungen des Düngemittelrechts bestehen.

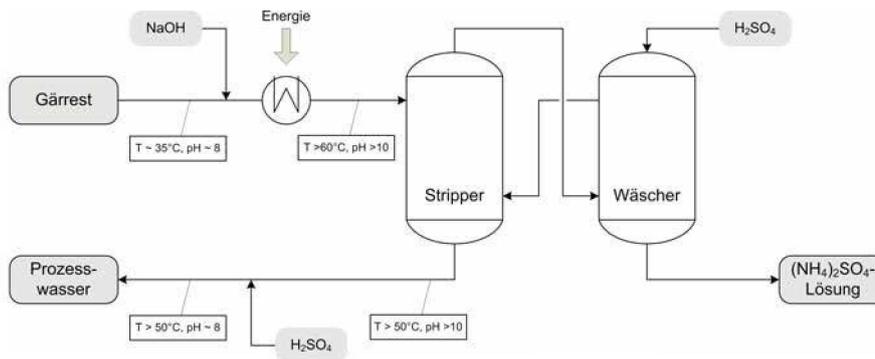
### **10.1. $\text{NH}_4^+$ -Entfernung mittels Ionentauscher-Loop-Stripping**

Im Hinblick auf die oben angeführten Aspekte wird ein Verfahren zur selektiven Abtrennung von  $\text{NH}_4^+$  basierend auf Luft-/Dampfstrippung für den Betrieb in einem Anlagenverbund Biogasanlage/Zementwerk entwickelt. Da die Hauptkostenpunkte einer konventionellen Strippung (Abbildung 54 oben) die Investitions- und Betriebsmittelkosten sind (Apparategrößen, Dampf, Laugen und Säuren für pH-Anpassung) [77], kann allein aufgrund der möglichen Nutzung vorhandener Abwärmequellen oder von Prozessdampf ein Strippverfahren im Verbundsystem trotzdem nicht wirtschaftlich werden. Daher wird der Ansatz verfolgt, mittels Ionentauscher (Zeolith) einen mit Ammonium angereicherten Teilstrom aus der Gärrestflüssigphase zu gewinnen und dadurch die Investitions- und Betriebskosten der nachfolgenden Strippung zu senken (Ionentauscher-Loop-Stripping, Abbildung 54 unten). Da eine Dampfstrippung aufgrund der Betriebskosten zur Gärrestentfrachtung praktisch nicht in Frage kommt, wird als Vergleichsbasis in beiden Fällen von einer Luftstrippung zur Ammoniumabtrennung ausgegangen. Beim Einsatz eines Ionentauschers für die  $\text{NH}_4^+$ -Vorabtrennung muss somit nur ein konzentrierter Teilstrom (Regenerationslösung des Ionentauschers) einer Strippung unterzogen werden, wodurch neben den Luftmengen auch die Apparategrößen und der Energieeinsatz deutlich reduziert werden. Durch Senkung des Energie- und Betriebsmitteleinsatzes sowie der Investitionskosten könnte das Gesamtverfahren wirtschaftlicher als eine konventionelle Luftstrippung sein. Zusätzlich dazu werden beim Ionenaustausch die Qualitätseigenschaften des flüssigen Gärrestes im Hinblick auf eine Rückführung als Prozesswasser nicht negativ beeinflusst (z.B. keine Aufsäuerung durch pH-Anpassung).

Der Einsatz von Ionentauschern in der Gärrestaubbereitung wird zwar grundsätzlich in der Literatur als mögliches Verfahren erwähnt (z.B. [79]), experimentelle Versuche wurden aber bisher nur im Bereich der Nachbehandlung von Permeat aus einem Membranverfahren angestellt [80]. Ein Verfahren wie hier angeführt wurde im Zusammenhang mit der Verwertung von Gärresten in der Literatur bisher nicht beschrieben.

In Abbildung 54 sind die Verfahrensfliessbilder der konventionellen Luftstrippung und des Ionentauscher-Loop-Strippings angeführt, welche die Basis der folgenden Erhebungen bilden.

**Luftstrippung konventionell**



**Ionentauscher-Loop-Stripping**

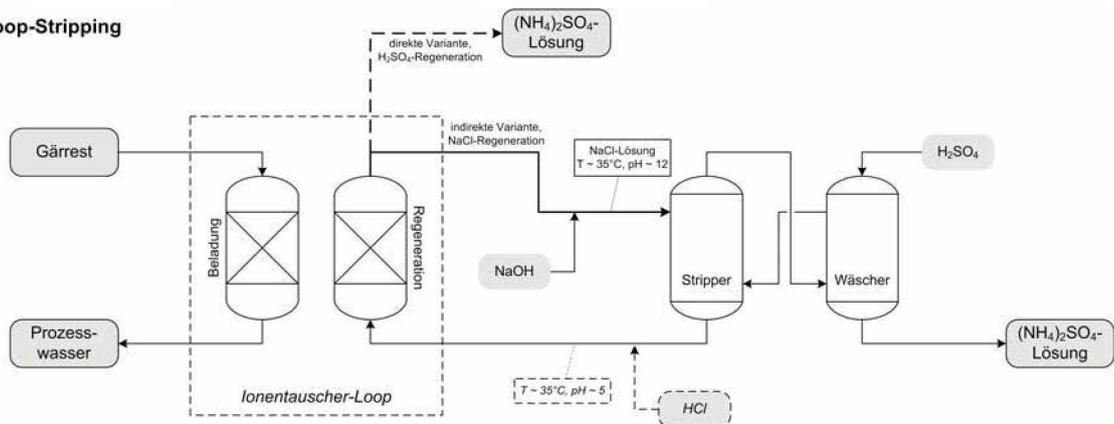


Abbildung 54 - Fließbilder der konventionellen Luftstrippung und des Ionentauscher-Loop-Strippings

Die konventionelle Luftstrippung arbeitet bei Temperaturen um 50 – 60°C und darüber und pH-Werten zwischen 10 und 11,5. Dadurch wird eine ausreichende Bildung und Freisetzung von Ammoniak in die Gasphase sichergestellt (vgl. Abbildung 12). Die pH-Anpassung wird meist durch Zugabe von Natronlauge vor der Stripppkolonne durchgeführt, meist erfolgt eine Neutralisation mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach der Strippung. Die Zufuhr der Prozesswärme wird entweder über einen Wärmetauscher (Luftstrippung) oder im Falle einer Dampfstrippung über den Energieinhalt des Wasserdampfes realisiert, der direkt in die Stripppkolonne eingebracht wird.

Im Falle einer Vorkonzentrierung über ein Ionentauscherbett (Ionentauscher-Loop-Stripping) könnte, sofern die Austauschkapazitäten dies erlauben, durch regelmäßige Regeneration des Ionentauschers mit Schwefelsäure eine (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltige Lösung erzeugt werden (direkte Varianten). Diese könnte in ausreichender Konzentration (> 40 Gew.-% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) als NH<sub>3</sub>-abgebender Stoff an DeNO<sub>x</sub>-Anlagen (SNCR) zum Einsatz kommen [81]. Der indirekte Weg führt

über eine NaCl-Lösung zur Regeneration des Ionentauschers und nachfolgende Luftstrippung der Regenerationslösung. Bei dieser Variante muss jedenfalls eine Strippung erfolgen, da die direkte Verwendung der Regenerationslösung für Entstickungszwecke in einem Zementwerk aufgrund des Chloridgehalts nicht möglich ist (Chlorid-Kreislauf im Zementprozess). Durch die Strippung kann im Falle einer sauren Wäsche ( $H_2SO_4$ ) entweder eine ammoniumsulfathaltige Lösung oder eine Ammoniaklösung bei Absorption der Strippluft in Wasser bzw. Teilkondensation des Wasserdampfes durch Strippluftkühlung erzeugt werden kann. Eine ammoniakhaltige Lösung ist auch für den Einsatz in SCR-Anlagen geeignet, allerdings ist aufgrund der Lagerstabilität und aus sicherheitstechnischen Aspekten Ammoniumsulfat vorteilhafter.

Als Ionentauscher werden für den Einsatz zur Gärrestentfrachtung Zeolithe vorgeschlagen, welche äußerst selektiv für die Abtrennung von Ammonium aus Flüssigkeiten sind. Zeolithe sind Alumosilikate, welche unterschiedliche, dreidimensionale Gerüststrukturen aus  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraedern bilden. Aufgrund dieses Gerüstaufbaus weist die Zeolith-Matrix eine poröse Struktur mit regulärer Anordnung von Hohlräumen und Kanälen auf. Diese besitzen eine bestimmte Größe, wodurch Zeolithe wie ein molekulares Sieb wirken und Moleküle bestimmter Größe aufnehmen bzw. aufgrund der Ladungsverhältnisse binden können, während andere zurückgehalten werden oder durch die Gitterstruktur durchtreten. Vor allem Kationen in den Zeolithen weisen eine hohe Mobilität auf, was zu einem erleichterten Ionenaustausch führt. Die austauschbaren Kationen stammen meist aus der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems wie z.B.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  (Abbildung 55). Viele Zeolithe können und werden auch gezielt synthetisch hergestellt. [82]

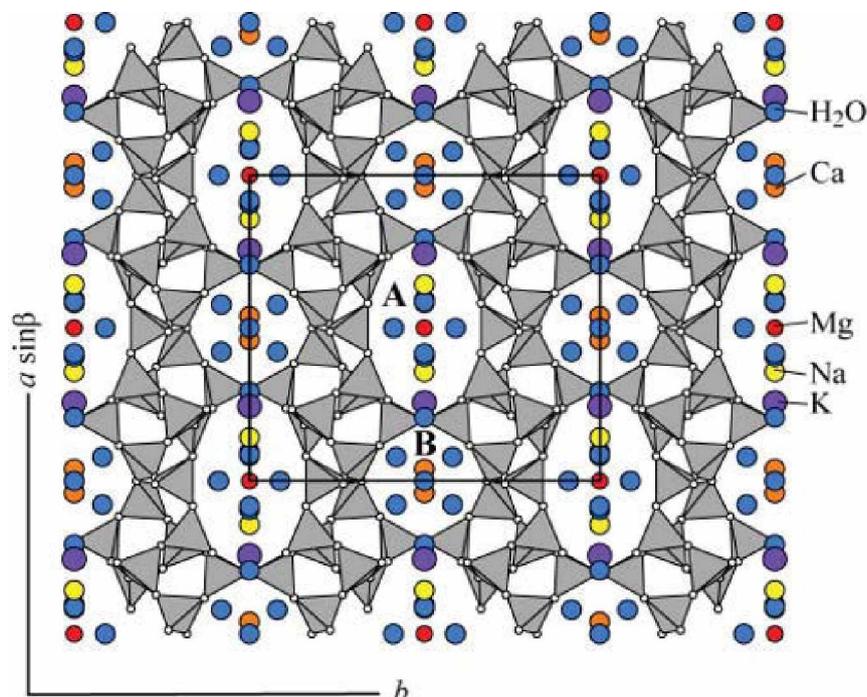


Abbildung 55 - Kristallstruktur von Na-Klinoptilolith (Agoura, Kalifornien; KOYAMA & TAKEUCHI 1977; [83])

Im Bereich der Abwasserreinigung wird vor allem Klinoptilolith eingesetzt (Abbildung 55), welcher sich durch eine hohe Kationenaustauschkapazität (KAK) und eine hohe Selektivität für Ammonium auszeichnet. Die theoretische KAK wird in der Literatur mit  $14 - 32 \text{ mg } NH_4^+ / \text{g}$

angegeben. Die praktisch erreichbare Austauschkapazität wird vor allem von der Korngröße, der Kontaktdauer mit und dem Gehalt an  $\text{NH}_4^+$  bzw. anderen Kationen in der zu behandelnden Lösung beeinflusst. Mittels Überführung des Zeoliths in die H- bzw. Na-Form, d.h. Austausch der natürlich vorhandenen Kationen in den Nanoporen durch Behandlung mit Salzsäure oder NaCl-Lösungen, kann die Austauschkapazität zusätzlich erhöht werden. Die meisten praktischen Untersuchungen zur Abwasserreinigung mittels Zeolith beschränken sich auf Versuche im Labormaßstab und Abwasser/Modellösungen mit  $\text{NH}_4^+$ -Gehalten unter 100 mg/l. [84, 85]

Da zur Entfrachtung von Lösungen und Gärresten mit Konzentrationen über 100 mg  $\text{NH}_4^+$ /l mittels Zeolith keine Angaben in der Literatur gefunden werden konnten, werden eigene Laborversuche zur Beurteilung der prinzipiellen, technischen Durchführbarkeit des Ionentauscher-Loop-Strippings angestellt. Um grundlegende Verfahrensparameter festlegen zu können, werden gezielte Experimente bezüglich Standzeiten, Regenerationsfähigkeit und mögliche Aufkonzentrierung durch ein Ionentauscherbett bei unterschiedlichen Prozessbedingungen durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Laborversuche kann die Anwendbarkeit von Zeolith bzw. des Ionentauscher-Loop-Strippings für eine Entfrachtung von Gärresten ( $\geq 1000$  mg  $\text{NH}_4^+$ /l, vgl. Tabelle 14) beurteilt werden.

Die Grundlagen zu Aufbau, Struktur, Verwendung und Adsorptionsmechanismen von Zeolithen können [86] entnommen werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse eigener Laborexperimente vorgestellt und diskutiert.

## **10.2. $\text{NH}_4^+$ - bzw. $\text{NH}_3$ -Analytik in der Gas- und Flüssigphase**

Für die Laborversuche zur Ammoniumabtrennung mittels Zeolithen bzw. Strippung der Regenerationslösung sind Analytikverfahren für die Bestimmung von  $\text{NH}_4^+$  in flüssigen Phasen bzw. für  $\text{NH}_3$  in der Gasphase notwendig. Die prinzipiell einsetzbaren Analytikmethoden werden auf den folgenden Seiten angeführt und deren Vor- bzw. Nachteile in kompakter Form dargestellt. Gleichzeitig werden die Verfahren bezüglich ihrer Eignung für die geplanten Laborversuche bewertet und in Frage kommende Verfahren ausgewählt.

### 10.2.1. Flüssigphase

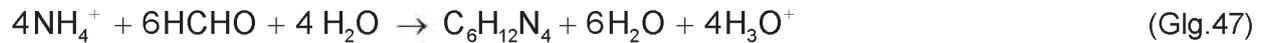
Für die quantitative Ammoniumbestimmung in der Flüssigphase existiert eine Reihe von titrimetrischen, photometrischen aber auch elektrochemischen Verfahren.

#### 10.2.1.1. Titrationsverfahren

Bei der Titrimetrie wird durch Umsetzung mit einem Reagenz genau bekannter Konzentration (Maßlösung) die unbekannte Konzentration eines Stoffes in einer Probelösung bestimmt. Die quantitative Bestimmung von Ammonium kann z.B. über den Weg einer Neutralisation (Acidimetrie) erfolgen. Eine direkte Titration für eine quantitative Bestimmung von  $\text{NH}_4^+$  ist aufgrund der geringen Acidität des Ammoniumions ( $\text{pKs} = 9,38$ ) allerdings nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich [87]. Deshalb müssen Umwege entweder über eine Formol-Titration oder durch Zusatz einer starken Base und Verdrängung der schwächeren Base aus ihrem Salz gewählt werden (Verdrängungstitrationen).

### Formol-Titration

Die Formol-Titration stellt ein quantitatives, indirektes Verfahren zur Bestimmung der Ammoniumkonzentration in wässrigen Lösungen dar. Dabei wird durch Zugabe von Formaldehyd (Formol) schwach basisches Urotropin (Hexamethylentetramin) gebildet.



Die dabei freigesetzten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen können mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert werden. [88, 89] Als Analytikmethode für die Laborversuche scheidet die Formol-Titration aufgrund der erschwerten Handhabung des giftigen Formaldehyds aus.

### Wasserdampfdestillation mit Borsäure- oder Schwefelsäureauffanglösung

Durch Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert einer ammoniumhaltigen Lösung erhöht und der entstehende Ammoniak in eine Vorlage mit Borsäure oder Schwefelsäure überdestilliert. Als Auffanglösung kann prinzipiell jede Säure verwendet werden, welche man als Maßlösung herstellen kann. Bei Verwendung von Schwefelsäure (starke Säure) muss die vorgelegte Menge genau bekannt sein, da die verbleibende Säure mit einer Base rücktitiert wird. Bei Verwendung einer schwachen Säure (Borsäure), kann die beim Auffangen entstandene, starke konjugierte Base (Borat) mit einer starken Säure (HCl) titriert werden, ohne dass überschüssige Auffangssäure mit erfasst wird und die vorgelegte Säuremenge im Vorfeld nicht genau bestimmt werden muss. Für die Laboranalytik wurden beide Methoden in praktischen Versuchen getestet.

Im Falle von Borsäure wird für die Wasserdampfdestillation eine wässrige, 2 %-ige Borsäurelösung hergestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit (max. 4,5 % Borsäure pro Liter Wasser bei 20°C) muss die Lösung für etwa eine halbe Stunde intensiv gerührt werden. Danach werden einige Tropfen Tashiro-Indikator (Mischindikator aus 0,2 g Methylrot und 0,1 g Methylenblau in 200 ml Ethanol) zugegeben, wodurch die Lösung eine violette Färbung erhält. Die Borsäure protolysiert dabei nach folgender Gleichung zu Borat:



Dabei stellt sich ein leicht saurer pH-Wert ein. Wird dieser Lösung Ammoniak aus der Destillation zugeführt, bildet sich Ammonium, wobei  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht und der pH-Wert angehoben wird.



Dabei erfolgt ein Farbumschlag des Indikators von violett über grau nach grün. Nach Abschluss der Wasserdampfdestillation wird das Borat mit HCl direkt bis zum Farbumschlag auf grau rücktitiert. Die verbrauchte Menge an HCl gibt Aufschluss über die Ammoniak- bzw. Ammoniumkonzentration in der Probelösung.

Bei der Verwendung von Schwefelsäure als Auffanglösung wird eine genau abgemessene Menge als saure Maßlösung vorgelegt und der Ammoniak aus der Destillation darin aufgefangen.



Am Ende der Destillation wird die überschüssige Schwefelsäure mit einer NaOH-Maßlösung unter Verwendung von Methylrot zurücktitriert.



Aus der Differenz zwischen vorgelegter Menge an Säure und verbleibender Menge kann auf den Ammoniumgehalt der Ausgangsprobe zurückgerechnet werden. [88, 89]

In Versuchen mit Ammoniumlösungen bekannter Konzentration konnte gezeigt werden, dass beide Verfahren für die quantitative Bestimmung von  $\text{NH}_4^+$  in der Flüssigphase geeignet sind. Die Abweichung der gemessenen von der vorgelegten Ammoniummenge lag bei allen durchgeführten Versuchen ( $n = 8$  für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $n = 9$  für  $\text{B}(\text{OH})_3$ ) durchwegs unter 1 %.

Problematisch an der Bestimmung der Ammoniumkonzentration mittels Wasserdampfdestillation sowohl in Borsäure wie auch in Schwefelsäure ist die relativ lange Dauer der Destillation (~ 30 – 60 min) sowie die umfangreichen Vorbereitungsschritte (Titerbestimmungen, Herstellen der Auffanglösungen). Die Vorbereitungen bei Verwendung von Borsäure sind weniger aufwendig, da keine genaue Bestimmung der Vorlagemenge an Säure notwendig ist. Da schon geringe Mengen an absorbiertem  $\text{NH}_3$  zum Farbumschlag von grün nach grau in der Auffanglösung führen, ist eine visuelle Beurteilung des Ammoniakübergangs während der Destillation möglich. Allerdings stellt die Entsorgung der Borsäureabfälle einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar.

#### 10.2.1.2. Ionenselektive Elektrode (ISE)

Mittels Ionenselektiven Elektroden (ISE) kann die Konzentration bestimmter Ionen einer Lösung selektiv gemessen werden. Eine ISE besteht aus einer Membran, welche nur für die zu bestimmenden Ionen durchlässig ist und einem Elektrolyt innerhalb der Elektrode. Die wichtigsten Ausführungsformen sind Glas-, Festkörper- und Kunststoffmembranen. Durch die Membran diffundieren die zu analysierenden Ionen hindurch und werden durch eine spezielle Beschichtung an der Oberfläche festgehalten. Es entsteht eine Potentialdifferenz, die durch den Innenelektrolyt an den Ableiter übertragen wird (Abbildung 56). Um die Potentialdifferenz in Beziehung zum elektrischen Nullpunkt der Messlösung zu setzen, benötigen ISE eine Referenzelektrode. [90]

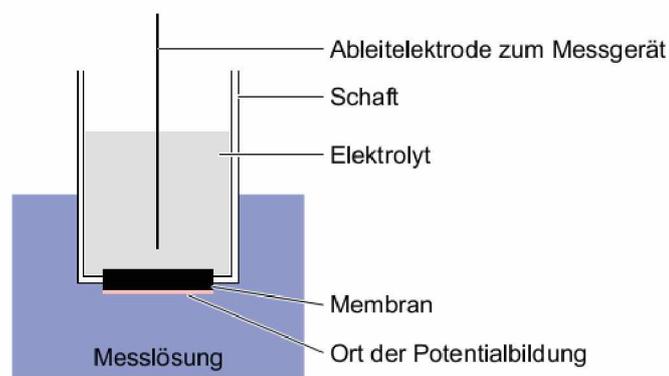


Abbildung 56 - Aufbau einer ionenselektiven Elektrode [91]

Die Bestimmung von Ammonium erfolgt in der ISE-Messtechnik über eine sogenannte „Ammoniakelektrode“, bei der das pH-abhängige Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak genutzt wird. Eine Ammoniakelektrode ist mit einer wässrigen Ammoniumchloridlösung als Elektrolyt gefüllt. Das durch die Membran eindiffundierende Ammoniak reagiert mit dem Wasser des Elektrolyten und verändert dessen pH-Wert. Diese pH-Änderung ist direkt proportional zur  $\text{NH}_3$ -Konzentration der Messlösung. Da bei einem pH-Wert  $> 12$  das Ammonium/Ammoniak-Gleichgewicht in der Messlösung praktisch vollständig auf Seiten des  $\text{NH}_3$  liegt, ist eine quantitative Bestimmung von Ammonium über den Umweg der Ammoniakbildung möglich. Streng genommen handelt es sich bei diesen Elektroden nicht um ionenselektive sondern um „gassensitive“ Elektroden, bei denen die Membran für bestimmte Gase wie z.B.  $\text{NH}_3$  durchlässig ist. Messelektrode (pH) und Referenzelektrode von gassensitiven Elektroden werden meist als Einstabmesskette ausgeführt. [90]

Laut Literatur und eigenen praktischen Vorversuchen ist bei der Arbeit mit ionenselektiven Elektroden darauf zu achten, dass Kalibrier- und Messlösungen sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nicht unterscheiden. Diese Vorgabe ist vor allem für die in Kapitel 10.3 beschriebenen Versuche zur Gärrestentfrachtung mit Zeolith zu beachten. Kalibrier- und Messlösung müssen außerdem die gleiche Temperatur aufweisen. Neben intensivem Rühren der Messlösung sollte die Einstellung des pH-Wertes erst unmittelbar vor der eigentlichen Messung erfolgen, da während der Ammoniumbestimmung gasförmiges Ammoniak entsteht, welches nicht aus dem System entweichen darf (gasdichte Ausführung des Messsystems notwendig). [92]

Der große Vorteil der ionenselektiven Messung liegt in der Einfachheit und Schnelligkeit des Messsystems. So konnten in den Versuchen bei Konzentrationen um  $10 - 100 \text{ mg/l NH}_4^+$  Ansprechzeiten der Elektrode deutlich unter 3 min erreicht werden. Der lineare Messbereich der Elektrode erstreckt sich von ca.  $1 \text{ mg/l}$  bis  $1000 \text{ mg/l}$ . Im Gegensatz zu anderen Messverfahren wie z.B. der Photometrie stören Trübungen und eventuell vorhandene Fremdionen die Messung nicht, solange die Ionenkonzentrationen unter  $0,1 \text{ mol/l}$  liegen. Ein Nachteil ist die geringere Genauigkeit, welche laut Literatur und eigenen Messerfahrungen im Bereich zwischen 2 und 5 % liegt. [91]

### 10.2.1.3. Photometrische Ammoniumbestimmung (DIN 38406/5)

Diese erfolgt durch Reaktion von Ammonium mit Hypochlorit- und Silicylationen in Gegenwart eines Katalysators zu einem blauen Farbstoff (Indophenolblau). Durch Messung der Absorption eines Lichtstrahls, die abhängig von der Schichtdicke und der Konzentration des Farbstoffs in der Lösung ist (Lambert-Beer-Gesetz), kann auf die Ammoniumkonzentration in der Lösung geschlossen werden. [93] Problematisch an dieser Methode ist hinsichtlich der geplanten Versuche der Dissertation einerseits die Inhomogenität und Trübung von Gärrestproben, welche eine aufwendige Kalibration notwendig machen, andererseits auch die relativ lange Reaktionsdauer der Indophenolblau-Bildung (mindestens 1 h). Dadurch stellt die photometrische  $\text{NH}_4^+$ -Bestimmung für die geplanten Versuche keinen praktikablen Weg dar.

10.2.1.4. *Fließinjektionsanalyse mit Gasdiffusion und photometrischer Detektion (DIN-EN-ISO 11732)*

Dabei wird die Probe in einen Trägerstrom injiziert, welcher mit einer kontinuierlich einfließenden alkalischen Lösung versetzt wird, wodurch sich NH<sub>3</sub> bildet. Dieses wird über eine Membran abgetrennt und in einer Indikatorlösung aufgefangen, wodurch sich deren pH-Wert ändert. Mittels pH-abhängiger Farbänderung des Indikators wird spektral-photometrisch auf die Ammoniumkonzentration der Ausgangsprobe geschlossen. [93] Dieses Verfahren scheidet aufgrund des hohen apparativen Aufwandes und fehlender Gerätschaften aus.

10.2.2. Gasphase

Neben der Flüssiganalytik ist für die geplanten Versuche auch eine Bestimmung der Ammoniakkonzentration in einem Gasstrom (Strippluft) notwendig. Da Gasmesssysteme generell in der Anschaffung wesentlich teurer sind als die meisten der oben angeführten Flüssiganalytiksysteme, sollte bei der Auswahl eines geeigneten Systems auf eine vielseitige Einsetzbarkeit und projektübergreifende Nutzbarkeit im Bereich der Abgasanalyse Bedacht genommen werden. Aus diesem Grund wurde vom Autor im Jahr 2010 ein umfassender Bericht zur Auswahl geeigneter Messverfahren für NH<sub>3</sub> in Abgasströmen verfasst, welcher als Grundlage für die Auswahl und Anschaffung eines Gasanalytiksystems dienen sollte. Tabelle 21 zeigt als Auszug aus diesem Bericht einen Überblick und eine grundlegende Bewertung aller evaluierten Messverfahren.

Tabelle 21 - Vergleich von Messverfahren für Ammoniak in (Ab-)Gasen

Messverfahren	System	Kommentar	Einfachheit	Genauigkeit	Vielseitigkeit	Kosten	Gesamt
Immissionsmesssysteme	Impinger, Denuder, Passivsammler	kumulative Gesamtmessungen	++	-	-	niedrig	-
Infrarotspektroskopie	FTIR (z.B. Gasmet DX4000 Ansyco)	simultane Messung anderer Gase, mobil	+	+	++	sehr hoch	++
UV-Spektroskopie	UV-Gasanalysator (z.B. DEFOR von Sick)	H <sub>2</sub> O und CO <sub>2</sub> transparent	o	o	+	mittel	-
Laserspektroskopie	Laserspektrometer (z.B. DEGAS Fraunhofer IMP; LDS 6 von Siemens; Berndt Lasergas II)	in-situ-System	+	++	-	mittel	+
Photoakustische Messung	PAS (z.B. PAS-Tech Gasanalytik)	Mikrophon statt Detektor	o	+	-	hoch	+

Beurteilung: ++ ... sehr gut; + ... gut; o ... zufriedenstellend; - ... wenig zufriedenstellend

Bei sämtlichen Messverfahren sind die Art der Probenahme und der Transport zur Messstation von enormer Bedeutung. So muss bei der  $\text{NH}_3$ -Messung durch Begleitheizung der Messstrecke ein Auskondensieren von Wasser, in dem sich Ammoniak aufgrund der hohen Löslichkeit niederschlagen würde, unbedingt verhindert werden.

### 10.2.3. Auswahl geeigneter $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Analytikverfahren für die Laborversuche

Für die Bestimmung der Ammoniumkonzentration in der Flüssigphase wird für die Laborversuche aufgrund der Robustheit und Einfachheit die ionenselektive Messung als Hauptanalytikverfahren gewählt (gassensitive Elektrode NH 500/2 gekoppelt mit InoLab750, beide WTW). In Einzelfällen wird aufgrund der höheren Genauigkeit auf die aufwendigere Trägerdampfdestillation und Verdrängungstitration zurückgegriffen.

Für die Ammoniak-Analytik in der Gasphase wird aufgrund des praktikablen Aufbaus, der guten Nachrüstbarkeit und der Möglichkeit eine Vielzahl von Gaskomponenten simultan messen zu können, auf ein mobiles FTIR-Analysengerät der Firma Ansyco zurückgegriffen (GASMET DX4000N und beheizbares Probenahmesystem SYCOS P-HOT).

## 10.3. Laborversuche zum Ionentauscher-Loop-Stripping

Aufgrund der langen Dauer der Einzelversuche ( $> 10$  h, abhängig von der Verfahrensweise) werden in gezielten Experimenten die wesentlichen Einflussparameter auf die Ammoniumaufnahme durch Zeolith untersucht. Aufgrund des einfacheren Aufbaus und der Gefahr der Bildung von Abrieb in einem Wirbelbettverfahren (Verschleiß der Laborpumpe), wird für die beschriebenen Experimente eine Packungskolonne mit einer durchströmten Festbettschüttung aus Zeolith verwendet.

### 10.3.1. Versuchsaufbau zur $\text{NH}_4^+$ -Adsorption an einem Ionentauscherfestbett

Abbildung 2 zeigt den Versuchsaufbau im Überblick.

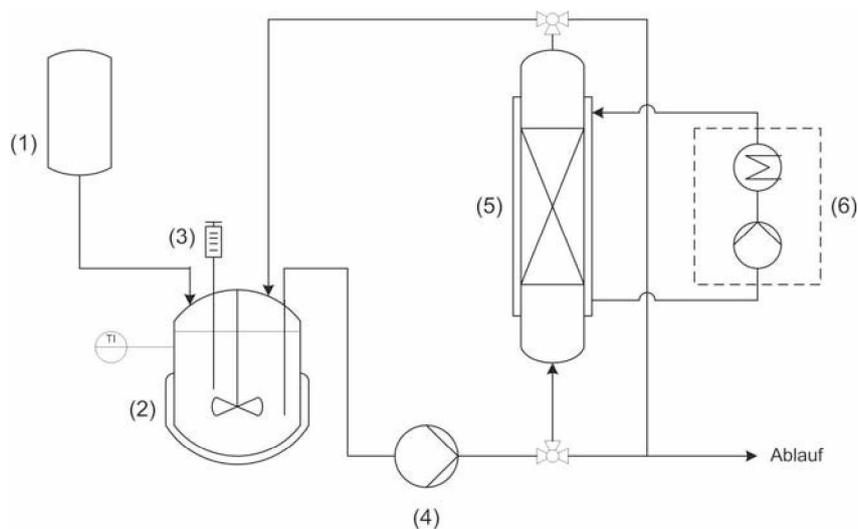


Abbildung 57 - Laboraufbau Ionentauscher-Versuche; (1) Vorlagebehälter, (2) Mischbehälter, (3) Probenahmesystem, (4) Pumpe, (5) Packungskolonne, (6) Kolonnenheizung

Der Aufbau besteht aus einem Vorlage- und einem Mischbehälter (jeweils 1000 ml) sowie einer gläsernen Packungskolonne (Innendurchmesser 5 cm, Gesamthöhe ca. 40 cm, Doppelmantel), welche mit Ionentauschermaterial befüllt wird. Die Ionentauscherschüttung ist oben und unten von porösen Keramikfilterplatten begrenzt. Oberhalb der Bodenfilterplatte sorgt eine ca. 2 cm dicke Schicht aus Glaskügelchen (Durchmesser 1 mm) für eine homogene Verteilung des Flüssigkeitsstromes über den Kolonnenquerschnitt. Aus dem Vorlagebehälter wird vor Versuchsbeginn ein bestimmtes Lösungsvolumen in das Mischgefäß eingebracht und über die Pumpe von unten nach oben durch die Packungskolonne gefördert. Vom Überlauf der Packungskolonne läuft die Lösung wieder in den Mischbehälter zurück. Die Kreislaufführung der Lösung wird aufgrund der zu erwartenden Adsorptionskinetik der  $\text{NH}_4^+$ -Aufnahme gewählt, um die Dauer der Kontaktzeit zwischen Ionentauschermaterial und Lösung einfach variieren zu können. Durch Drehzahlregelung der Pumpe kann die Strömungsgeschwindigkeit in der Packung verändert werden. Im Kreislaufbetrieb sind im System insgesamt maximal 2000 ml an Lösung im Umlauf. Sowohl das Mischgefäß als auch die Kolonne selbst sind bis zu einer Temperatur von etwa  $120^\circ\text{C}$  durch einen Thermoölkreislauf indirekt beheizbar.

Die Probenahme erfolgt über ein Einleiterrohr aus Glas direkt aus dem Mischbehälter. Dabei werden mittels Einwegspritze in vordefinierten Zeitabständen jeweils 5 ml Lösung entnommen und in einen 50 ml Messkolben überführt, welcher mit destilliertem Wasser aufgefüllt wird (Verdünnung 1:10). Die Probenlösung wird in eine 100 ml Schott-Flasche gefüllt, verschlossen und bis zur Messung des Ammoniumgehalts (siehe Kapitel 10.3.3) im Wasserbad bei  $25^\circ\text{C}$  gelagert.

### 10.3.2. Versuchsaufbau zur $\text{NH}_4^+$ -Adsorption mit simultaner Strippung

Für diese Untersuchungen wurde der ursprüngliche Versuchsaufbau (Abbildung 57) um einen Luftkreislauf zur simultanen Strippung der NaCl-Lösung während der Regeneration der Ionentauscherschüttung erweitert. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 58 dargestellt.

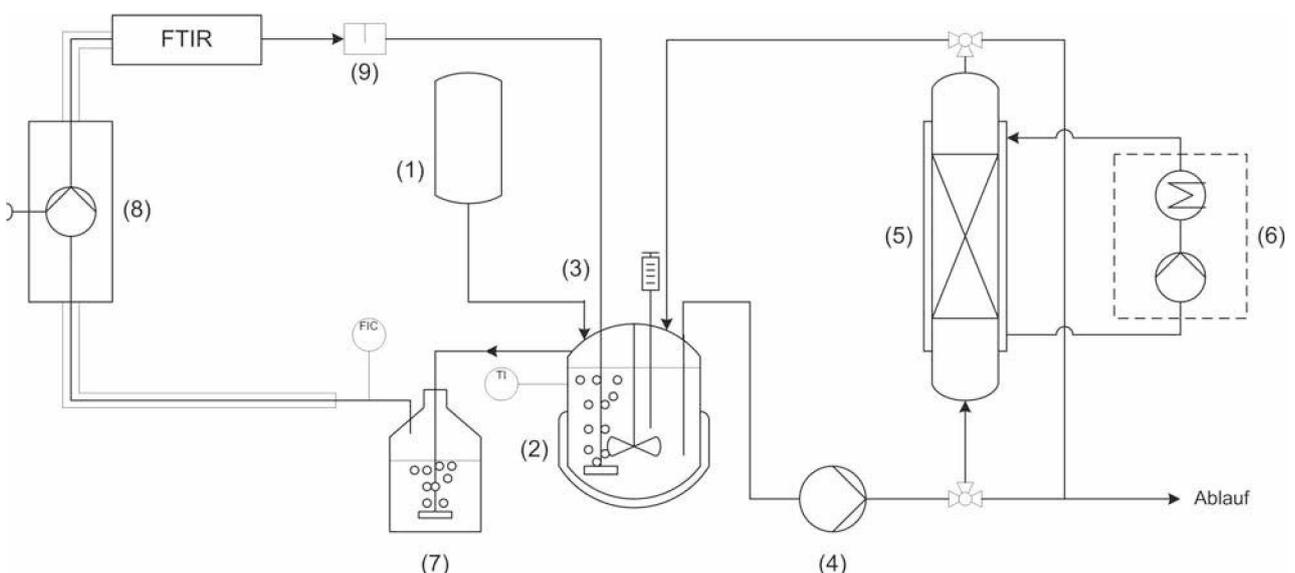


Abbildung 58 - Laboraufbau Ionentauscher-Versuche (simultane Strippung); (1) Vorlagebehälter, (2) Mischbehälter, (3) Probenahmesystem, (4) Pumpe, (5) Packungskolonne, (6) Kolonnenheizung, (7) Gaswaschflasche/Absorptionsbehälter, (8) Probenahmesystem FTIR, (9) Kondensatfänger

Im erweiterten Versuchsaufbau ist eine Glasfritte zur Einbringung von Strippluft in den geschlossenen Mischbehälter eingebaut. Die Strippluft gelangt in eine nachgeschaltete Gaswaschflasche (Absorptionsbehälter). Der  $\text{NH}_3$ -Gehalt der Strippluft wird mittels FTIR-Gasanalysengerät (ANSYCO GASMET und SYCOS P-HOT) kontinuierlich überwacht. Nach dem Austritt aus dem FTIR-Messgerät wird die Luft über einen Kondensatfänger wieder in den Mischbehälter zurückgeführt. Die Zirkulation der Kreislaufuft wird durch das Probenahmesystem des FTIR (auf  $180^\circ\text{C}$  beheiztes Pumpensystem) aufrechterhalten, wobei mittels Schwebekörper-Durchflussmesser und Nadelventil der Luftdurchfluss im Kreislaufbetrieb geregelt werden kann.

### 10.3.3. Durchführung der $\text{NH}_4^+$ -Analytik

Zur Bestimmung der  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration von Flüssigproben aus den Versuchen kommt eine gassensitive, ionenselektive Einstabmesskette (NH 500/2, WTW) zum Einsatz. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 10.2.1.2 aufgestellten Empfehlungen für die Arbeit mit ionenselektiven Elektroden, werden sowohl die Proben wie auch die Kalibrationslösungen bis zur Analyse in geschlossenen Schott-Flaschen (100 ml) aufbewahrt und im Wasserbad auf  $25^\circ\text{C}$  temperiert. Für die Messung selbst wird der Deckel einer Gaswaschflasche mit gleicher Gewindegröße wie die 100 ml Schott-Flaschen mit einer Dichtung und Durchführungen für die Ammoniak elektrode und für eine pH-Sonde versehen, durch den auch die Kanüle einer 5 ml Spritze für die NaOH-Zugabe gesteckt wird. Damit wird ein gasdichtes System für die Analytik hergestellt, aus dem kein Ammoniak entweichen kann. Die Kalibration der Elektrode erfolgt vor jedem Versuch mittels selbst hergestellten Standardlösungen. Dazu wird wasserfreies Ammoniumchlorid verwogen und Kalibrationslösungen mit 1, 10, 100, 200, 500 und 1000 mg  $\text{NH}_4^+/\text{l}$  hergestellt. Die Aufnahme der Kalibrationsgerade und Blindwertkompensation erfolgt mittels Auswertesoftware der Messdatenerfassung (InoLab750, WTW), welches über eine RS232-Schnittstelle mit einem Rechner verbunden ist und gesteuert wird. Vor Beginn der eigentlichen Messung werden die Schott-Flaschen mit den temperierten Kalibrations- bzw. Probenlösungen mit einem Rührfisch versehen, auf einen Magnetrührer gestellt und der Deckel durch den gasdichten Aufsatz mit den Elektroden ersetzt. Nach Start des Rührvorgangs wird Natronlauge (32 %) zudosiert, bis der pH-Wert der Lösung  $> 12$  liegt. Mittels Messdatenerfassung werden die aktuellen Werte der pH-Sonde, der Ammoniak elektrode sowie die Temperatur der Probenlösung an den Auswerterechner übertragen, welcher auf Grundlage der zuvor bestimmten Kalibrationsgerade mittels automatischer Driftkontrolle und eventuell notwendiger Temperaturkompensation durch das Softwareprogramm den finalen Messwert der Ammoniak-/Ammoniumkonzentration in der Lösung bestimmt und abspeichert.

### 10.3.4. Charakterisierung des Ionentauschermaterials (Zeolith)

Als Ionentauschermaterial wird in allen Versuchen natürlicher Zeolith mit einer Korngröße zwischen 1 und 2,5 mm gewählt. Laut Herstellerangaben beträgt der Klinoptilolith-Gehalt 82 – 85 %, das Si/Al-Verhältnis 4,9. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) liegt bei 1,5 mEq/g Zeolith bestimmt nach der Ammoniumacetat-Methode. Dabei wird gemahlener, unbehandelter Zeolith ( $< 100 \mu\text{m}$ ) mit einer 1 N  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Lösung über mindestens 12 h bei einem pH-Wert von 7 in

Kontakt gebracht und die  $\text{NH}_4$ -Aufnahme gemessen. Die Kationenaustauschkapazität kann durch feinere Mahlung ( $< 5 \mu\text{m}$ ) auf etwa  $1,56 \text{ mEq/g}$  gesteigert werden.

Die mittels Ammoniumacetatmethode gemessene Kationenaustauschkapazität entspricht einer Ammoniumaufnahme von  $1,5 \text{ mmol NH}_4^+/\text{g}$  oder umgerechnet  $27,05 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$  Zeolith.

### 10.3.5. Beschreibung der Versuchsdurchführung

Der Ablauf jedes Versuchs gliedert sich in die Phasen Vorbehandlung, Beladung (Adsorption) und Regeneration (Desorption), deren Dauer und Art unterschiedlich gestaltet sind. Außerdem variieren die Zeolithmenge in und der Durchfluss durch die Packungskolonnen sowie die verwendeten Vorbehandlungs-, Beladungs- und Regenerationslösungen. Tabelle 22 zeigt die Versuchsbedingungen im Überblick.

Üblicherweise wird als wichtige Kenngröße bei Ionenaustauscher-Verfahren das Bettvolumen (BV) angegeben, welches das Volumen an behandelter Lösung pro Stunde auf das Bettvolumen der Ionenaustauscherpackung bezieht. Übliche Werte liegen im Bereich von  $5 - 50 \text{ BV/h}$ . Aufgrund der Kreislaufführung der Lösung im gewählten Versuchsaufbau, werden anstelle des Bettvolumens das Z/L-Verhältnis (Zeolithmasse/Lösungsmenge im Kreislaufbetrieb) und die Strömungsgeschwindigkeit bezogen auf den leeren Packungskolonnenquerschnitt separat angegeben. Die errechneten Bettvolumina bewegen sich im Bereich zwischen  $45$  und  $110 \text{ BV/h}$  (gemessene Schüttdichte Zeolith:  $0,90 \text{ g/cm}^3$ ).

Tabelle 22 - Versuchsbedingungen für die Beladung / Regeneration der Packungskolonnen

Nr.	$V_L$ [ml/min]	$Z^1$ [g]	$Z/L^2$ [g/ml]	$v^3$ [cm/s]	Vorbehandlung	Beladung	Regeneration
(1)	300	250	0,125	0,25	-	1-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2000 ml, 150 min	-
(2)	500	250	0,167	0,42	-	1-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 1500 ml, 90 min	3 %-ige $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 30 min
(3)	400	250	0,125	0,34	-	1-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2000 ml, 90 min	10 %-ige $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1000 ml, $60^\circ\text{C}$ , 60 min
(4)	400	250	0,125	0,34	-	1-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2000 ml, 90 min	100 g/l NaCl, 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 60 min
(4A)	400	250	0,125	0,34	Zeolith aus (4)	1-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2000 ml, 90 min	150 g/l NaCl, 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 60 min
(5)	400	350	0,175	0,34	100 g/l NaCl, 1000 ml, 20 min	2-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2x 2000 ml, 2x je 60 min	100 g/l NaCl, 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 60 min
(6)	400	350	0,175	0,34	3 N NaCl (pH 5), 1000 ml, 120 min	2-stufig, $1000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2x 2000 ml, 2x je 90 min	3 N NaCl (pH 5), 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 120 min
(7)	400	350	0,175	0,34	3 N NaCl (pH 11), 1000 ml, 60 min	1-stufig, $3000 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ , 2000 ml, 60 min	150 g/l NaCl, 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 90 min, <b>simultane Stripping</b>
(8)	400	350	0,175	0,34	3 N NaCl, 1000 ml, 90 min	1-stufig, <b>realer Gärrest</b> , 2000 ml, 90 min,	150 g/l NaCl, 1000 ml, $25^\circ\text{C}$ , 60 min

<sup>1</sup> Zeolithmenge in der Packungskolonnen

<sup>2</sup> Verhältnis Zeolithmasse zu Lösungsmenge während der Beladung gerechnet pro Stufe

<sup>3</sup> Strömungsgeschwindigkeit bezogen auf leeren Kolonnenquerschnitt (Durchmesser = 5 cm)

Da reale Gärrestproben nur bedingt lagerstabil sind und vor allem hinsichtlich des Ammoniumgehalts keine sichere Konservierung möglich ist, werden für die Versuche 1 – 7 Modelllösungen mit 1000 bzw. 3000 mg  $\text{NH}_4^+$ /l ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  in deionisiertem Wasser) verwendet. Die Ergebnisse dieser Versuche mit Modelllösungen werden durch einen Versuch mit einer realen Gärrestprobe verifiziert, welche am Tag der Durchführung von der Kläranlage Knittelfeld geholt und unmittelbar verarbeitet wurde. Dadurch soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Versuchen 1 – 7 auf reale Gärreste überprüft werden (Versuch 8).

Unterschiedliche Durchflussraten  $V_L$  sollen den möglichen Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit  $v$  auf die Ammoniumaufnahme quantifizieren. Zusätzlich wird die Zeolithmasse  $Z$  in der Packungskolonie verändert und damit das Verhältnis Ionentauschermasse zu Lösungsvolumen in den Beladungszyklen variiert ( $Z/L$ -Verhältnis).

Vor Beginn jedes Versuchs wird die Packungskolonie mit frischem, im Trockenschrank für 24 h bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknetem, Zeolith befüllt und mit deionisiertem Wasser entschlämmt. Im Rahmen der Versuche 1 – 4 erfolgt darüber hinaus keine weitergehende Vorbehandlung des Packungsmaterials. Für den Versuch 4A wird das mit NaCl-Lösung regenerierte Zeolithbett aus Versuch 4 mit deionisiertem Wasser gespült und neuerlich für einen Beladungszyklus verwendet. In den Versuchen 5 – 8 wird das Zeolithbett vor der Beladung mit unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen vorbehandelt. Die in Versuch 6 verwendete 3N-NaCl-Lösung (175,32 g/l NaCl) ist mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 5, die Vorbehandlungslösung für Versuch 7 vor der Verwendung durch Zugabe von 32 %-iger NaOH auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Nach Abschluss der Vorbehandlung wird das gesamte System mit deionisiertem Wasser gespült und die Beladungslösungen in den Mischbehälter eingebracht. Nach Ende des Beladungszyklus wird die Kolonne mit Isopropanol gespült, um oberflächliche Lösungs- bzw. Ammoniumreste zu entfernen. Alle eingesetzten Spüllösungen wurden beprobt und auf ihren Ammoniumgehalt hin analysiert. Die Konzentration lag bei allen Versuchen durchwegs unter 1 mg  $\text{NH}_4^+$ /l. Die Frachten an ausgetragenem Ammonium lagen laut Berechnungen bei allen Versuchen deutlich unter 1 % der eingetragenen  $\text{NH}_4^+$ -Menge, weshalb der Austrag von Ammonium durch das Spülen als vernachlässigbar gering angesehen werden kann.

Im Falle der zweistufigen Beladung erfolgt nach der ersten Beladungsstufe ein vollständiger Ersatz der verbrauchten durch frische Beladungslösung (1000 mg  $\text{NH}_4^+$ /l) ohne Zwischenspülen. Die Regeneration des Zeolithbettes wird mit jeweils 1000 ml, unterschiedlich konzentrierten, schwefelsäure- bzw. natriumchloridhaltigen Lösungen durchgeführt. Die Versuchsdauer variiert sowohl bei der Beladung wie auch bei der Regeneration zwischen 30 und 120 min.

### **Versuch 7 (simultane Strippung)**

Nach den im Kapitel 10.3.2 beschriebenen Anpassungen am Gesamtsystem wird ein Versuch mit simultaner Strippung der Regenerationslösung (Tabelle 22, Versuch Nr. 7) durchgeführt. Dabei erfolgt nach einer Vorbehandlungsphase die Beladung des Zeolithbettes mit einer im Vergleich zu den Versuchen 1 - 6 höher konzentrierten Beladungslösung (3000 mg  $\text{NH}_4^+$ /l). Nach der Beladung wird die Regenerationslösung in den Mischbehälter eingebracht (3 N NaCl) und im Kreislauf über die Kolonne geführt. Mit Beginn der Regeneration wird auch der Strippluftkreislauf gestartet und die Regenerationslösung durch Zugabe von 32 %-iger NaOH auf einen pH-Wert über 11

eingestellt. Da dieser im Laufe des Strippvorganges abfällt, wird er im Zuge der Probenahme aus dem Mischbehälter kontrolliert und gegebenenfalls durch Natronlaugezugabe neuerlich angepasst. Die Strippluft wird über die Gaswaschflasche geführt, in der sich eine Schwefelsäurevorlage bekannter Konzentration befindet und in der das ausgestrippte Ammoniak als Ammoniumsulfat aufgefangen wird. Die Ammoniumkonzentration im Auffanggefäß wird durch Beprobung der Auffanglösung und Rücktitration der nicht verbrauchten Schwefelsäure in bestimmten Abständen während des Versuches ermittelt (siehe Kapitel 10.2.1.1). Die Durchflussrate in Versuch 7 wird mittels Nadelventil auf 3 l/min eingestellt. Dies entspricht einem 10-fachen Gasumschlag pro Minute im Mischbehälter (Gasraum ca. 0,3 l). Die Ammoniakkonzentration in der Strippluft wird durch das FTIR-Gasanalytiksystem bestimmt und während des Versuchs in Abständen von einer Minute gemessen bzw. aufgezeichnet. Nach 90 Minuten Regenerationsdauer wird der Versuch beendet.

### Versuch 8 (Gärrest)

Für diesen Versuch wird eine Gärrestprobe (20 l) der Kläranlage Knittelfeld und Umgebung verwendet. Es handelt sich dabei um Filtratwasser aus einer Schneckenzentrifuge, welche den aus dem Faulturm der Kläranlage stammenden Schlamm mechanisch entwässert. Nach Auskunft des Anlagenbetreibers sollten zum Zeitpunkt der Probenahme laut internen Messungen etwa 1200 mg  $\text{NH}_4^+$ /l in dieser Probe enthalten sein. Die Probe wurde am Tag des Laborversuchs genommen und unmittelbar anschließend im Labor VTIU verarbeitet. Die ursprüngliche Filtratprobe wird vor der Verwendung für die Beladungsversuche mittels Weißbandfilter filtriert. Jeweils 1 l der ursprünglichen, der filtrierten und der behandelten Gärrestlösung wird an das Labor des Instituts für Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik für eine umfassende chemische Analyse weitergegeben (Ergebnisse siehe Kapitel 10.3.8).

#### 10.3.6. Versuchsergebnisse

Auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse der Laborversuche in Form von Diagrammen dargestellt und interpretiert. In den Konzentrationsverläufen wird die „relative Lösungskonzentration [%]“ in Abhängigkeit der Versuchsdauer aufgetragen. Diese errechnet sich aus der gemessenen Lösungskonzentration zum jeweiligen Zeitpunkt  $t$  dividiert durch die Ausgangskonzentration der Beladungslösungen. Die Beladungsverläufe ergeben sich, indem die aus den gemessenen Lösungskonzentrationen berechnete Menge an adsorbiertem  $\text{NH}_4^+$  auf die Zeolithmasse in der Kolonne bezogen wird.

10.3.6.1. Ergebnisse und Interpretation der Versuche 1 – 4

In Abbildung 59 sind die Ergebnisse der Versuche 1 – 4 dargestellt.

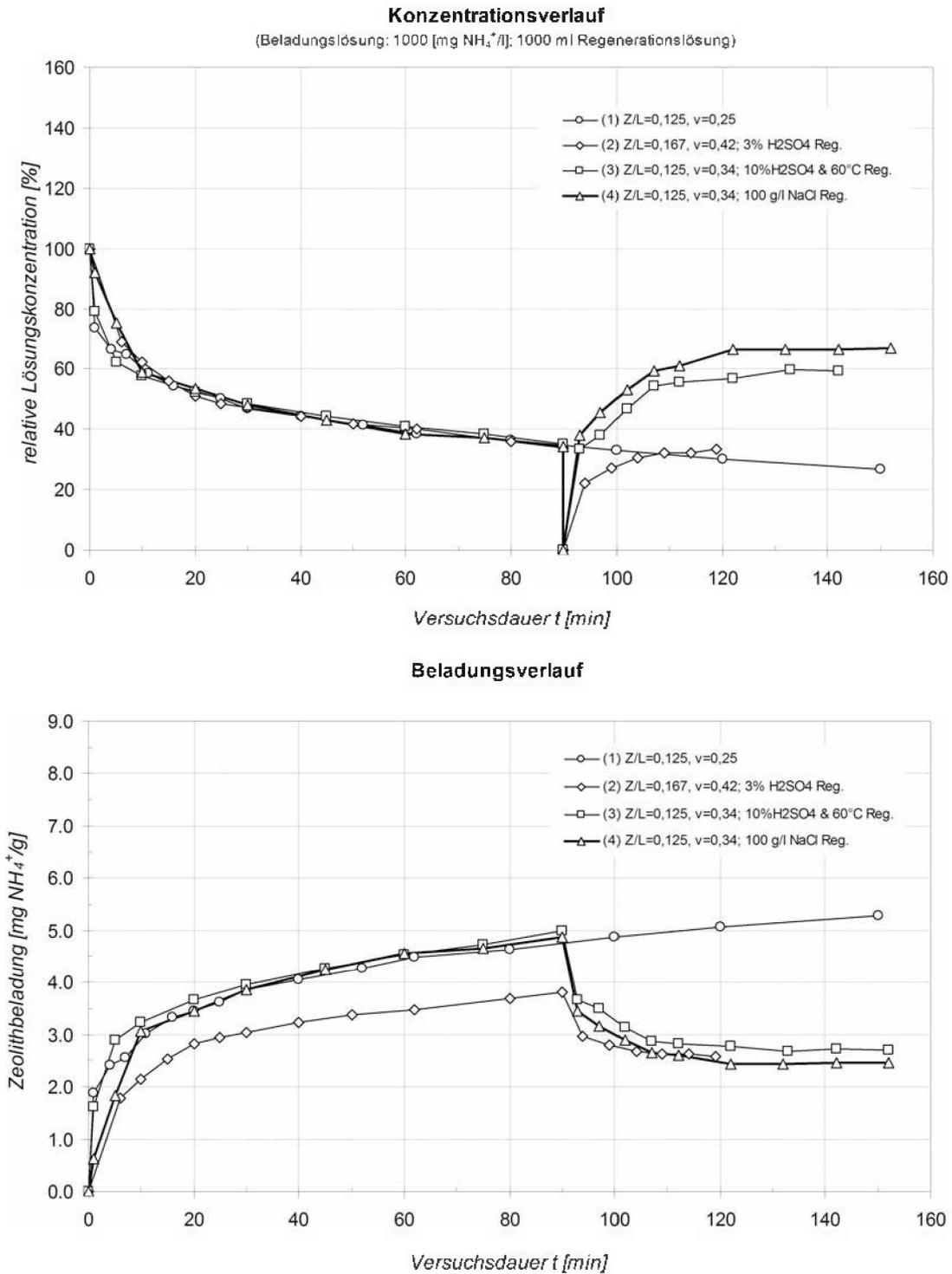


Abbildung 59 - Relative NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration und Zeolithbeladung während der Versuche 1 – 4

## Ergebnisse

Die Verläufe der relativen Lösungskonzentrationen der Versuche 1 – 4 zeigen in den ersten zehn Minuten leichte Unterschiede, danach verlaufen die Kurven nahezu deckungsgleich. In den Versuchen 1, 3 und 4 können bei einem Z/L-Verhältnis von 0,125 nach 90 min Versuchsdauer Beladungen um 5 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g Zeolith erreicht werden, die gemessene Beladung in Versuch 2 beträgt nach 90 Minuten ca. 3,8 mg/g. Bezüglich der Regeneration zeigt sich, dass innerhalb der gewählten Regenerationsdauer die Beladung bei den Versuchen 1 – 3 von 5 mg/g auf etwa 2,5 mg/g um die Hälfte zurückgeht, wobei mit einer 100 g/l NaCl-Lösung die beste Desorptionswirkung zu erzielen ist. Im Falle von Versuch 2 ist die erzielbare Desorption wesentlich geringer als bei den anderen Versuchen. So konnten bis zum jeweiligen Versuchsende mit 3 %-iger Schwefelsäure 31,8 %, mit 10 %-iger Schwefelsäure bei 60°C 45,6 % und mit 100 g/l NaCl-Lösung 49,7 % NH<sub>4</sub><sup>+</sup> desorbiert werden.

## Interpretation

Die Unterschiede in den Anfangsverläufen können auf Inhomogenitäten in der Zeolith-Packung oder auf Konzentrationsgradienten während der Anfahrphase im Mischgefäß zurückgeführt werden. Diese Schlussfolgerung wird durch die Tatsache bestärkt, dass sich trotz gleicher Bedingungen bei den Versuchen 3 und 4 in den ersten zehn Minuten deutliche Unterschiede im Beladungs- und Konzentrationsverlauf zeigen. Da sich die Kurven mit zunehmender Versuchsdauer annähern, kann davon ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeit der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Adsorption im gewählten Versuchsaufbau weder von der Anströmgeschwindigkeit noch dem Verhältnis Lösungsmenge zu Zeolithmenge, sondern vorwiegend vom Konzentrationsgradienten abhängt (bei allen Versuchen gleich).

In den Beladungsverläufen zeigt sich die Auswirkung der geringeren, absoluten NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Menge bei Versuch 2 (Z/L = 0,167). Die gemessene Beladung nach 90 Minuten in Versuch 2 ist mit 3,8 mg/g direkt proportional zur geringeren, eingesetzten Ammoniummenge. Berechnet man entsprechend dem Z/L-Verhältnis die zu erwartende Beladung für diesen Versuch nach 90 Minuten, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zur tatsächlich gemessenen Beladung (Glg.52).

$$B_{(2),90\text{min}}^{\text{berechnet}} = \bar{B}_{(1,3,4),90\text{min}} \cdot \frac{Z/L_{(1,3,4)}}{Z/L_{(2)}} = 5 \cdot \frac{0,125}{0,167} = 3,75 \left[ \frac{\text{mg NH}_4^+}{\text{g Zeolith}} \right] \quad (\text{Glg.52})$$

Aus den Beladungsverläufen des Zeolithbettes während der Regenerationsphasen lässt sich ableiten, dass die Desorption mit NaCl-hältigen Lösungen zu höheren Regenerationsraten im Vergleich zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen führt, selbst wenn die Schwefelsäure-Desorption bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Die Verwendung konzentrierter Schwefelsäure > 10 % bringt allerdings die Gefahr mit sich, die Gitterstruktur des Zeoliths zu beschädigen. Demnach ist es nicht möglich, durch Ionenaustausch eine ausreichend hoch konzentrierte Ammoniumsulfatlösung für die direkte Verwendung als Entstickungsmittel zu gewinnen.

Generell ist bei allen Versuchen die Adsorption bzw. Desorption von ca. 80 % des gesamten Ammoniums innerhalb der ersten 20 – 30 min abgeschlossen, wobei bei allen Versuchen die Konzentrations- und Beladungskurven in den Regenerationsphasen rasch abflachen. Die Regeneration kann somit als der kritische Schritt im NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Austausch angesehen werden.

10.3.6.2. Ergebnisse Versuche 4, 4A, 5 und 6 (zweistufig)

Abbildung 60 zeigt die Versuchsergebnisse der Versuche 4 – 6 im Überblick.

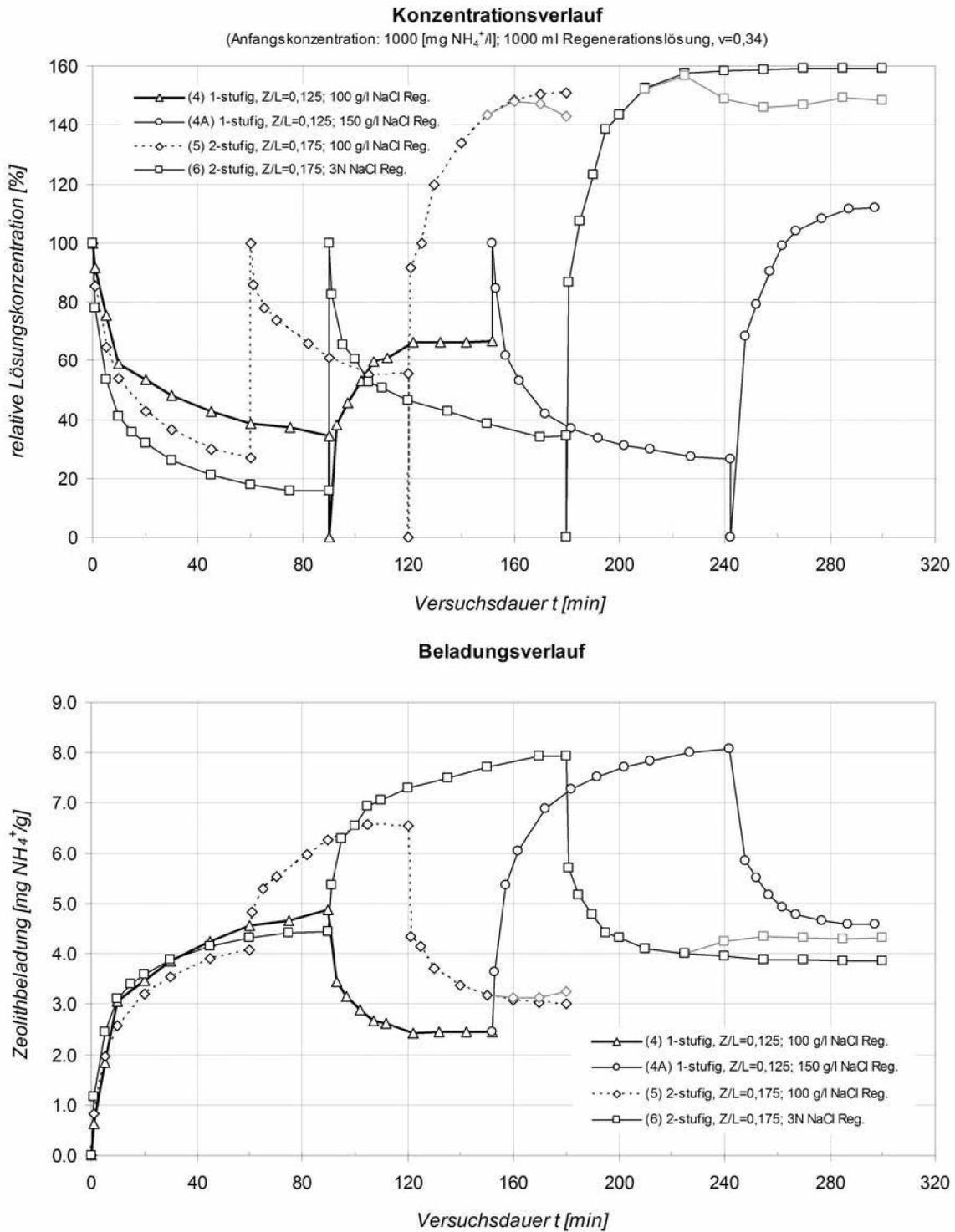


Abbildung 60 - Relative NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration und Zeolithbeladung während der Versuche 4 – 6; grau ... Fehlmessungen mit ISE (zu hohe Ionenkonzentration), Messwerte aus Wasserdampfdestillation

### Ergebnisse

Wie Versuch 4A zeigt, führt die Regeneration mit NaCl in Versuch 4 bei erneuter Beladung des Packungsmaterials zu einer deutlich höheren Austauschkapazität, welche in 90 min Beladungszeit auf etwas über 8 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/g steigt. Trotz einer aus Versuch 4 verbleibenden Restbeladung des Packungsmaterials fällt die relative Lösungskonzentration der zweiten Beladungslösung unter die Konzentration, welche mit dem unbehandelten Zeolith in Versuch 4 erreicht werden konnte (28 % in Versuch 4a verglichen mit 34 % in Versuch 4). Die Konzentration in der Regenerationslösung liegt nach Abschluss des Versuchs 4A bei 1163 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l, und damit um ca. 16 Prozentpunkte über der Konzentration der eingesetzten Beladungslösung.

Die Vorbehandlung mit NaCl-Lösungen und Erhöhung der absoluten Ammoniummenge in der Beladungsphase durch zweistufige Prozessführung (2 x 2000 ml Beladungslösung) bei gleichzeitiger Erhöhung der Zeolithmasse in der Kolonne führt in den Versuchen 5 und 6 zu einer deutlichen Steigerung der Austauschkapazität. Bei 20-minütiger Vorbehandlung mit 100 g/l NaCl ergibt in Versuch 5 nach 120 min Beladungsphase eine NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Adsorption von 6,5 mg/g. Bei Verwendung einer 3N-NaCl-Lösung mit pH 5 und 90-minütiger Vorbehandlung (Versuch 6) erhöht sich die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Adsorption nach 120 min Beladungsdauer auf Werte um 7,5 mg/g. Nach 180 Minuten liegt die Adsorption bei 8 mg/g Zeolith.

Die Konzentrationen der Regenerationslösungen liegen gegen Ende der Versuche 5 und 6 deutlich über der Konzentration der Beladungslösung. Bei beiden Versuchen können etwa 50 % des am Zeolith adsorbierten Ammoniums zurückgewonnen werden. Sowohl bei Versuch 5 als auch bei Versuch 6 ist allerdings nach etwa 40 min Regenerationsdauer eine leichte Abnahme der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration in der Regenerationslösung erkennbar (graue Kurven in Abbildung 60). Die Ursache dieser Fehlmessungen liegt offensichtlich in der zu hohen Ionenstärke der Probenlösung, welche trotz Probenverdünnung aufgrund der hohen NaCl-Konzentration in den Regenerationslösungen die Messergebnisse beeinflusst. Aus diesem Grund wurden die Proben, bei denen eine ungewöhnliche Abnahme der Ammoniumkonzentration festgestellt wurde, mittels Wasserdampfdestillation in eine Borsäurevorlage neuerlich auf ihren Ammoniumgehalt hin analysiert (siehe Kapitel 10.2.1.1). Die Ergebnisse sind in den durchgezogenen, schwarzen Kurven der Abbildung 60 dargestellt. Diese passen deutlich besser in den generellen Trend, weshalb bei den folgenden Versuchen für die Analytik der Regenerationslösungen standardmäßig die Wasserdampfdestillation als Messverfahren eingesetzt wurde.

### Interpretation

Im Vergleich zu den Versuchen 1 – 4 zeigt Versuch 4A, dass durch eine vorangegangene Regeneration mit NaCl eine deutliche Steigerung der Ammoniumaufnahmekapazität des Zeolithbettes möglich ist. So führt der Ersatz der natürlichen Kationenbelegung durch leicht austauschbare Na<sup>+</sup>-Ionen während der Regeneration zu einer erhöhten Austauschkapazität in nachfolgenden Beladungszyklen. Die Vorbehandlung des Zeolithbettes mit unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen und zweistufige Beladung zeigt laut Versuch 6, dass auch ohne Zwischenregeneration eine ähnlich hohe Austauschkapazität wie in Versuch 4A (~ 8 mg/g) erreicht werden kann. In Versuch 5 ist diese Austauschkapazität aufgrund der geringeren

Einwirkzeiten nicht erreichbar. Die Abweichung in den beiden Beladungskurven der Versuche 5 und 6 nach 60 min zeigt allerdings, dass die in Versuch 6 für die Vorbehandlung verwendete, höher konzentrierte NaCl-Lösung auch zu einer höheren Ammoniumaufnahme durch das Zeolithbett führt. Außerdem kann ein Einfluss der mit 120 min deutlich längeren Vorbehandlungsphase festgestellt werden. Die Regenerationsrate ist in beiden Fällen ähnlich hoch (um 50 %), wobei auch hier wie in den Versuchen 2 – 4 gilt, dass die Ammoniumdesorption nach 20 – 30 Minuten stark zurückgeht. Dies könnte auf das Erreichen einer maximal möglichen Gleichgewichtskonzentration zwischen Zeolithpackung und Regenerationslösung hindeuten, welche abhängig von der Gesamtbeladung der Packung und der NaCl-Konzentration der Lösung ist. Die Entfernung von Ammonium aus dem Regenerationsmittelkreislauf z.B. durch Strippung könnte die Regenerationsrate weiter anheben.

10.3.6.3. Ergebnisse Versuch 7

In Abbildung 61 sind die Konzentrations- und Beladungsverläufe während des Versuchs mit simultaner Strippung des Regenerationsmediums dargestellt.

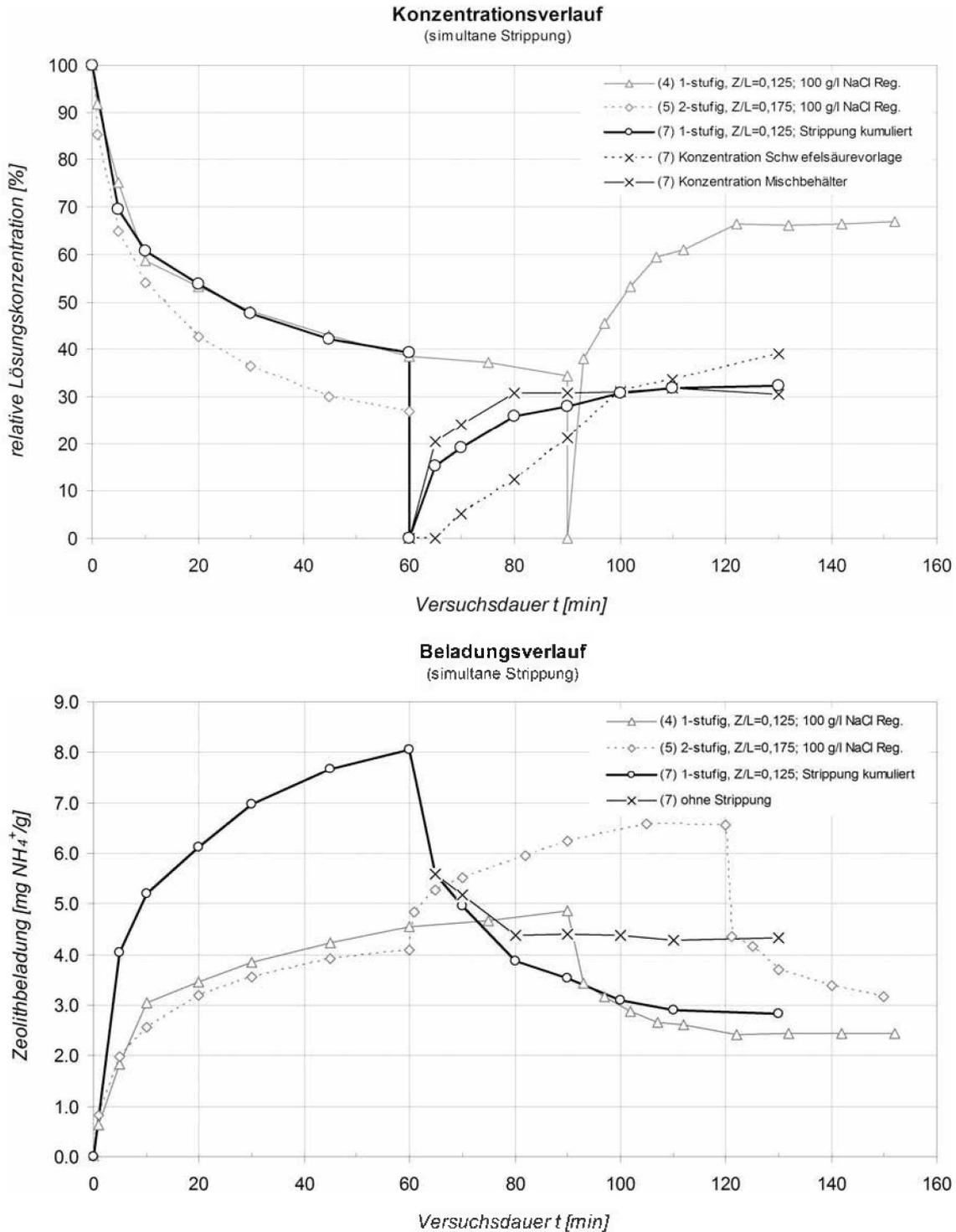


Abbildung 61 - Relative NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration und Zeolithbeladung während des Versuchs 7

## Ergebnisse

Der Verlauf der relativen Lösungskonzentration in der Beladungsphase von Versuch 7 verläuft nahezu kongruent zur Beladung in Versuch 4 (unbehandelter Zeolith). Aufgrund der hohen Ammoniumkonzentration in der Beladungslösung (3000 mg/l) kommt es zu einer rascheren Beladung des Zeolithbettes, allerdings auch zu einer scheinbaren Verschlechterung in der relativen Konzentrationsabnahme. Diese ist jedoch durch die hohe Anfangskonzentration erklärbar. Im Beladungsverlauf wird deutlich, dass eine Aufnahme von 8 mg  $\text{NH}_4^+$ /g Zeolith ohne zweistufige Beladung erreichbar ist. Allerdings besteht keine direkte Proportionalität der Aufnahmekapazität zur  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration der Beladungslösung. Eine dreimal höhere Konzentration der Beladungslösung bedingt keine dreimal so hohe Aufnahme von  $\text{NH}_4^+$  (Abbildung 61).

Der Konzentrationsverlauf in der Regenerationslösung steigt wie bei den Versuchen 2 – 6 auch in den ersten 20 Minuten der Regenerationsphase rasch an und pendelt sich danach auf einen konstanten Wert um 960 mg/l (ca. 32 % relative Lösungskonzentration) ein. Etwas verzögert zeigt sich der Übergang von Ammoniak in den Auffangbehälter als Anstieg in der Ammoniumkonzentration der Schwefelsäurevorlage. Nach etwa 40 Minuten übersteigt die relative Konzentration in der Schwefelsäurevorlage die Konzentration der Regenerationslösung, welche in weiterer Folge bis zum letzten aufgenommenen Messwert auf 920 mg/l absinkt. Die kumulierte Lösungskonzentration wird durch Addition der  $\text{NH}_4^+$ -Menge in der Schwefelsäurevorlage und der Regenerationslösung bezogen auf das Gesamtvolumen dieser beiden Lösungen berechnet.

Im Beladungsverlauf kann unter Berücksichtigung der Strippung die Zeolithbeladung von 8 mg/g auf einen Wert unter 3 mg/g gebracht werden. Dies entspricht der höchsten, in allen bisherigen Versuchen erreichten Beladungsdifferenz bzw. Regenerationsrate.

## Interpretation

Aus den Ergebnissen kann zunächst abgeleitet werden, dass eine Vorbehandlung des Zeolithbettes mit einer NaCl-Lösung bei pH = 11 zu einer ähnlich hohen Austauschkapazität in einem nachfolgenden Beladungszyklus führt, wie sie in den bisherigen Versuchen erreicht werden konnte. Ein positiver oder negativer Einfluss eines erhöhten pH-Wertes auf die Austauschkapazität der Packung ist nicht quantifizierbar.

Durch simultane Strippung der Regenerationslösung kann der Konzentrationsgradient zwischen Packungsmaterial und Regenerationslösung durch Entfernung von Ammonium aus dem Flüssigkeitskreislauf erhöht werden. Abhängig von der Strippleistung bzw. Abscheidungsrate pendelt sich das Konzentrationsniveau der Regenerationslösung auf einen gewissen Wert ein bzw. nimmt ab, sobald die ausgestrippte Ammoniummenge die vom Zeolithbett freigesetzte  $\text{NH}_4^+$ -Menge überschreitet. Dadurch kann eine wesentlich höhere Desorption im Vergleich zu den Versuchen ohne Strippung erzielt werden. Dies zeigt sich im Beladungsverlauf des Versuchs 7. Grundsätzlich sollte es möglich sein, bei ausreichend langer Regenerations- bzw. Strippdauer Ammonium praktisch vollständig von der Zeolithpackung zu desorbieren. Für die Praxis erscheint die aus den Laborversuchen ableitbare Dauer der Regeneration bei simultaner Strippung des Regenerationsmediums allerdings zu lang. Durch Erhöhung der Strippluftmenge, Temperaturerhöhung der Regenerationslösung sowie kontinuierlicher pH-Anpassung mittels

Regelsystem kann die Regenerationsdauer verkürzt werden. Dies wurde in den Laborversuchen mangels Ausstattung und aufgrund der Gefahr der übermäßigen Kondensatbildung im Strippluftkreislauf (Ammoniumsenske) in der Praxis nicht näher untersucht.

10.3.6.4. Ergebnisse Versuch 8

Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse der Beladungsversuche mit realem Gärrest.

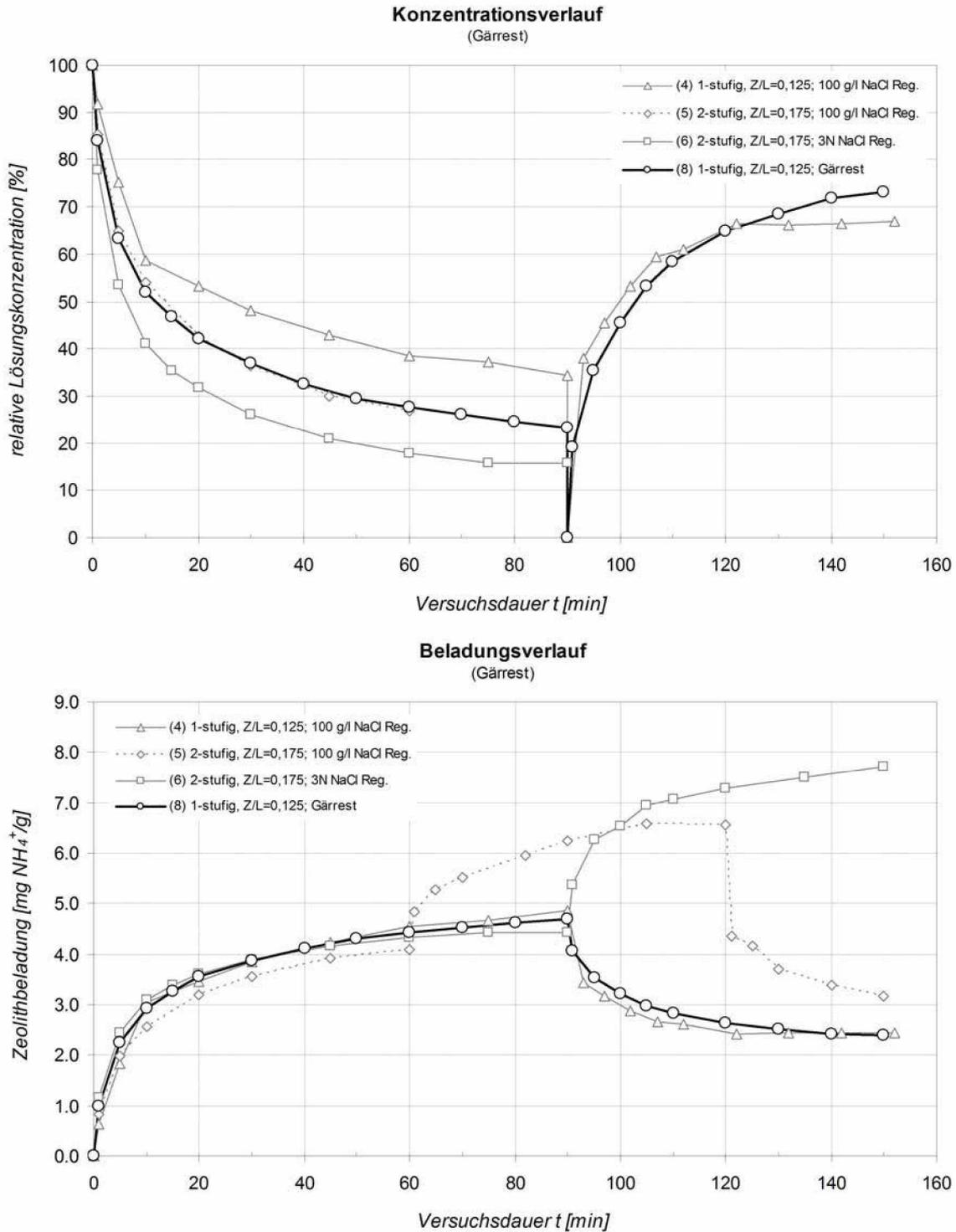


Abbildung 62 - Relative NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration und Zeolithbeladung während des Versuchs 8

### Ergebnisse

Der für Versuch 8 verwendete Gärrest weist eine Ausgangskonzentration von 1165 mg  $\text{NH}_4^+$ /l auf und liegt somit in einer vergleichbaren Größenordnung zu den verwendeten Beladungslösungen der Versuche 1 – 6. Außerdem deckt sich dieser Wert mit den internen Messergebnissen des Betreibers der Kläranlage Knittelfeld (rund 1200 mg  $\text{NH}_4^+$ /l), von der die Gärrestprobe stammt. Bis zum Ende der Beladungsphase nimmt die relative Lösungskonzentration auf 23 % der Ausgangskonzentration ab, die Beladung des Packungsmaterials steigt nach 90 Minuten auf 4,8 mg  $\text{NH}_4^+$ /g Zeolith. In der Regenerationsphase können ähnliche Ergebnisse wie bei den anderen Versuchen mit Ausnahme der Strippung erreicht werden.

### Interpretation

Die langsamere Abnahme in der relativen Lösungskonzentration im Vergleich zu Versuch 6 kann auf die etwas höhere Ausgangskonzentration des Gärrestes und die längere Vorbehandlung mit 3 N NaCl-Lösung in Versuch 6 zurückgeführt werden (120 min im Vergleich zu 90 min). Da der Beladungsverlauf für den Gärrest allerdings nahezu identisch zu den Versuchen 4 und 6 ist, kann davon ausgegangen werden, dass es keinen Einfluss durch Fremdionen oder andere Gärrestbestandteile auf den Ionenaustausch gibt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Versuche mit Modelllösungen grundsätzlich auf reale Gärreste übertragbar sind. Allerdings müssten für einen gesicherten Nachweis noch weitere Gärrestproben von Biogasanlagen mit anderem Substrateinsatz als kommunale Kläranlagen untersucht werden.

10.3.7. Massenbilanz und Entfrachtungsraten der Versuche 1 – 8

Aus den Konzentrationsverläufen und gemessenen Lösungskonzentrationen nach Ende der Beladungs- und Regenerationsphasen können die Wirkungsgrade bzw. die während der Laborversuche erreichten Adsorptions- und Desorptionsraten berechnet werden. Zur Veranschaulichung werden für die Versuche 3, 4 und 4A bzw. 6 Massenbilanzen der Laborversuche in Form von Sankey-Diagrammen angeführt.

**Ergebnisse**

Tabelle 23 zeigt die Massenbilanz der einzelnen Versuche im Überblick.

Tabelle 23 - Massenbilanz, Adsorptions-/Desorptionsrate und Gesamtentfrachtung der Laborversuche

Nr.	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Beladung [mg]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - adsorbiert [mg]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Restlösung [mg]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Regeneration [mg]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - Restbeladung [mg]	Adsorptions- rate [%]	Desorptions- rate [%]	Gesamtent- frachtung [%]
(1)	1784.0	1158.1	625.9	-	-	64.9	-	-
(2)	1411.8	950.7	461.0	302.5	648.2	67.3	31.8	21.4
(3)	1898.0	1246.3	651.7	568.2	678.1	65.7	45.6	29.9
(4)	1830.0	1216.7	613.3	604.6	612.0	66.5	49.7	33.0
(4A)	2506.4 <sup>1</sup>	2019.7 <sup>2</sup>	486.7	866.7	1152.9	80.6	42.9	34.6
(5) Stufe 1	1940.0	1429.8	510.2	-	-	73.7	-	-
(5) Stufe 2	1920.0	874.0	1046.0	-	-	45.5	-	-
(5) gesamt	3860.0	2303.9	1556.1	1158.5	1145.3	59.7	50.3	30.0
(6) Stufe 1	1832.0	1550.1	281.9	-	-	84.6	-	-
(6) Stufe 2	1845.0	1226.1	618.9	-	-	66.5	-	-
(6) gesamt	3677.0	2776.2	900.8	1262.3	1513.9	75.5	45.5	34.3
(7)	4585.6	2821.2	1764.4	1829.5	991.7	61.5	64.8	39.9
(8)	2120.3	1641.1	479.2	802.0	839.0	77.4	48.9	37.8

<sup>1</sup> ... NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Gehalt der Beladungslösung Versuch 4A (1894,3 mg) + Restbeladung Versuch 4 (612.0 mg)

<sup>2</sup> ... adsorbiertes NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nach Versuch 4A (1407,6 mg) + Restbeladung Versuch 4 (612.0 mg)

Die folgenden Abbildungen zeigen die Versuchsergebnisse in Form von Sankey-Diagrammen (Abbildungen 63 – 65).

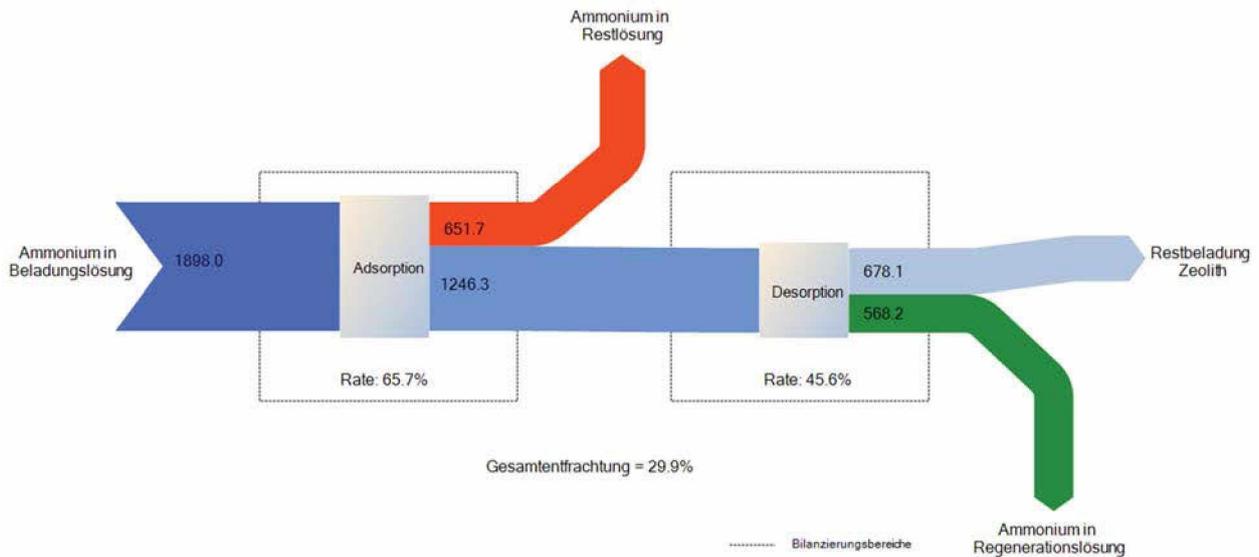


Abbildung 63 - Sankey-Diagramm einstufige Beladung / Regeneration (Versuch 3); Werte in mg

Unter den Versuchsbedingungen in Versuch 3 wird laut Abbildung 63 eine Gesamtentfrachtung bzw. Abtrennungsrate für Ammonium von 29,9 % erreicht, wobei die Adsorptionsrate deutlich höher als die Desorptionsrate ist. Bei einer einstufigen Beladung ohne Vorbehandlung verbleibt ein Großteil des Ammoniums in der Restlösung nach der Adsorption bzw. als Restbeladung am Zeolith.

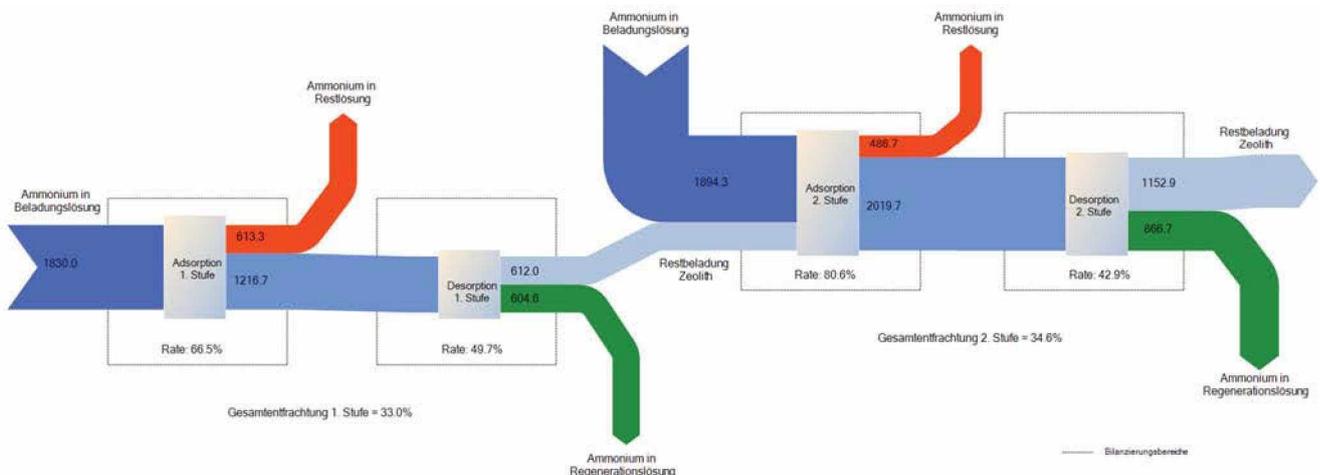


Abbildung 64 - Sankey-Diagramm zweistufige Beladung / Regeneration (Versuche 4 & 4A); Werte in mg

Im Falle einer zweistufigen Beladung stellt sich die Massenbilanz laut Abbildung 64 ähnlich dar wie bei Versuch 3, d.h. Adsorptions- und Desorptionsraten der ersten Stufe (Versuch 4) liegen in einer vergleichbaren Größenordnung. In der zweiten Stufe (Versuch 4A) ist die Adsorptionsrate durch die Regeneration des Packungsmaterials mit NaCl-Lösung trotz der Restbeladung am Zeolith deutlich höher (80,6 %). Die Desorptionsrate der zweiten Stufe ist etwas geringer im Vergleich zu Versuch 3, die Gesamtentfrachtung allerdings um fast 5 Prozentpunkte höher.

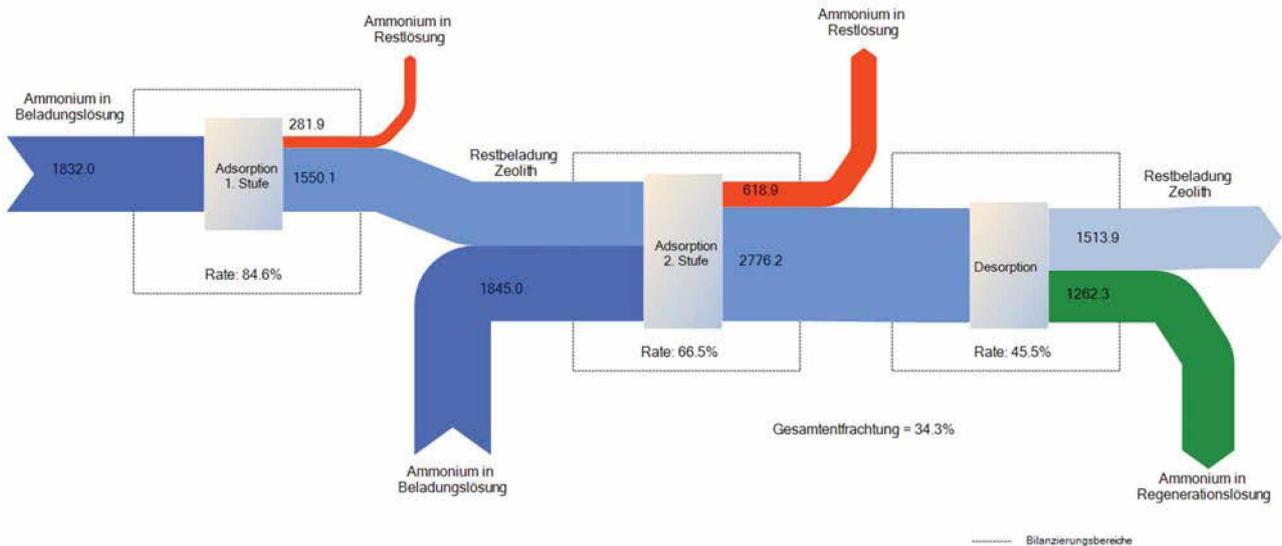


Abbildung 65 - Sankey-Diagramm zweistufige Beladung / einstufige Regeneration (Versuch 6); Werte in mg

Abbildung 65 zeigt den Fall der zweistufigen Beladung des Zeolithbettes ohne Zwischenregeneration. Es ist erkennbar, dass die Adsorptionsrate in der zweiten Stufe deutlich zurückgeht, trotz der hohen Restbeladung (1550,1 mg) ist allerdings auch in der 2. Stufe eine immer noch hohe Aufnahmekapazität des Zeoliths gegeben. Die Desorptionsrate liegt mit 45,5 % in einem vergleichbaren Bereich mit den anderen Versuchen.

### Interpretation

Wie schon bei den Beladungsverläufen zeigt sich auch bei den Adsorptionsraten der große Einfluss der Vorbehandlung auf die Austauschkapazität des Zeolithbettes. So konnte bei Versuch 6 (3 N NaCl-Lösung pH = 5, 120 min Vorbehandlung) mit 80,6 % die höchste Adsorptionsrate für Ammonium erreicht werden. Diese ist auch in der zweiten Beladungsstufe mit 66,5 % immer noch sehr hoch, denn im Vergleich dazu weisen unbehandelte Zeolithproben bereits in der ersten Beladungsstufe Adsorptionskapazitäten von nur rund 65 % auf (Versuche 1-4). Einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Adsorptionsrate hat auch die Kontaktzeit zwischen Beladungslösung und Packungsmaterial (vergleiche Versuch 5 und 6). Die Desorptionsraten liegen bei den Versuchen mit NaCl-Regeneration durchwegs zwischen 45 und 50 %. Die Problematik der langen Dauer der Desorption durch Gleichgewichtseinstellung zwischen Regenerationslösung und Packungsmaterial wurde bereits oben angesprochen. Durch simultane Strippung kann die Desorptionsrate durch Verschiebung dieses Gleichgewichts signifikant erhöht werden (64,8 %). Dadurch wird auch die höchste Gesamtentfrachtung aller Versuche erreicht. Bei der  $\text{NH}_4^+$ -Entfernung aus realen Gärresten ist keine Verschlechterung in den Adsorptions- und Desorptionsraten nachweisbar.

#### 10.3.8. Filtration und weitergehende Laboranalytik der Gärrestproben aus Versuch 8

Um einen eventuellen Einfluss der Aufnahme von Fremdkationen (vor allem Kalium) auf die Austauschkapazität des Ionentauscherbettes nachweisen zu können und den Einfluss einer Feinfiltration auf die Gärrestzusammensetzung zu zeigen, werden Proben des für Versuch 8 verwendeten Gärrestes einer umfassenden Laboranalyse am Institut für Abfallwirtschaft und

Entsorgungstechnik unterzogen. Dazu wird eine Urprobe ohne weitere Vorbehandlung oder Aufbereitung zur Analyse gegeben (Probe P0). Die Probe P1 wird mittels Papierfilter (Weißbandfilter) vakuumfiltriert, der Filtrerrückstand getrocknet und für eventuell folgende Analysen aufbewahrt. Eine weitere Probe P2 wird nach Abschluss der Beladungsphase in Versuch 8 aus dem Mischbehälter entnommen. In der folgenden Tabelle sind die Parameter und Ergebnisse dieser Analysen dargestellt.

Tabelle 24 - Ergebnisse der weitergehenden Laboranalytik der Gärrestproben aus Versuch 8

Parameter	Kurz- bezeichnung	Einheit	Probe P <sub>0</sub> (Urprobe)	Probe P <sub>1</sub> (filtriert)	Probe P <sub>2</sub> (Ionentausch)
Biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	120	120	136
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	mg O <sub>2</sub> /l	516	416	361
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff	TOC flüssig	mg/l	255	225	146
Nitrit	NO <sub>2</sub>	mmol/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Nitrat	NO <sub>3</sub>	mmol/l	< 1	< 1	< 1
Chlorid	Cl	mg/l	126	127	170
Sulfat	SO <sub>4</sub>	mg/l	273	276	247
Orthophosphat	PO <sub>4</sub>	mg/l	115	115	9,32
Kalzium	Ca	mg/l	36,6	32,2	138
Magnesium	Mg	mg/l	3,20	2,89	18,6
Kalium	K	mg/l	273	234	126
Natrium	Na	mg/l	89,3	87,9	958
Gesamthärte	-	mg/l	1,04	0,92	4,21
Karbonathärte	-	mg/l	7,98	5,73	4,82

Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>) der Ausgangsprobe und der filtrierten Probe ist mit 120 mg O<sub>2</sub>/l exakt gleich hoch. Die Probe P2 weist einen etwas höheren BSB<sub>5</sub> auf, allerdings ist der Unterschied zu gering, um diesem Anstieg eine wirkliche Bedeutung beizumessen. Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) nimmt von der Urprobe P<sub>0</sub> zur filtrierten Probe P<sub>1</sub> um 100 mg O<sub>2</sub>/l ab. Dies ist durch die Entfernung von organischen Schwebstoffen zu erklären, welche auch visuell als durchgehender, dünner Belag auf dem Papierfilter zu erkennen waren. Durch die Behandlung des Gärrestes in der Packungskolonie sinkt der CSB nochmals ab (Probe P<sub>2</sub>), wenn auch nicht so stark wie durch die Filtration. Es ist daher anzunehmen, dass auch in der Packungskolonie noch Reste vorhandener Schwebstoffe adsorbiert bzw. gebunden werden. Der gesamte, organisch gebundene Kohlenstoff (TOC flüssig) verhält sich ähnlich wie der CSB, die Gründe dafür sind analog dazu in der Entfernung organischer Schwebstoffe aus dem Gärrest durch die Filtration bzw. die Adsorption an der Zeolithpackung erklärbar.

Die Nitrit- (NO<sub>2</sub>) bzw. Nitratwerte (NO<sub>3</sub>) der Proben liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Chloridkonzentrationen (Cl) der Proben P0 und P1 sind mit 126 bzw 127 mg/l praktisch identisch, in der Probe P2 kommt es zu einer Erhöhung der Cl-Konzentration auf 170 mg/l, welche durch anhaftende Reste der Vorbehandlungslösung (3 N NaCl-Lösung) in der Packungskolonie zustande kommt.

Die Sulfatkonzentration ( $\text{SO}_4$ ) ändert sich durch die Filtration nicht (273 bzw. 276 mg/l) und sinkt nach dem Ionenaustausch um knapp 10 % auf 247 mg/l leicht ab, was auf eine gewisse Adsorption an der Packung hindeutet. Bei der Phosphatkonzentration ( $\text{PO}_4$ ) bleiben die Werte der Proben 0 und 1 zunächst stabil, die Probe P2 weist hingegen eine sprunghafte Abnahme der Phosphatkonzentration von 115 mg/l auf 9,32 mg/l auf. Es kommt also zu einer Phosphatentfernung durch die Zeolithpackung.

Die Kalzium- (Ca) und Magnesiumkonzentrationen (Mg) nehmen durch die Filtration leicht ab, steigen dann aber nach Ende des Ionenaustausches deutlich an. Zwar sind die Konzentrationen im Vergleich zu den anderen enthaltenen Ionen deutlich geringer, es kommt aber während der Behandlung in der Packungskolonne zu einer Freisetzung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen in die Beladungslösung. Dies könnte auf einen Austausch der natürlichen Kationenbelugung des Zeolith durch Ammonium während der Beladungsphase zurückzuführen sein.

Die Kaliumkonzentration der Probe P2 ist nach erfolgtem Ionenaustausch mit 126 mg/l um nahezu die Hälfte niedriger als die der Ausgangsproben P0 und P1. Kalium wird vom Zeolithbett gut adsorbiert und verdrängt Natrium von den Austauschplätzen in der Zeolithstruktur. Dadurch kommt es zur Abnahme der Kaliumkonzentration. Gleichzeitig steigt die Na-Konzentration in der Probe P2 von Werten um 89 mg/l (Proben P0 und P1) auf 958 mg/l. Dies geschieht einerseits durch Verdrängung von  $\text{Na}^+$  durch Kalium, gleichzeitig verdrängt aber auch die Ammoniumaufnahme Natriumionen von den Austauschplätzen.

Die Karbonathärte sinkt durch den Ionenaustausch nur leicht ab, wohingegen sie während der Filtration stark abnimmt (Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus dem Gleichgewicht durch Vakuumfiltration). Die Gesamthärte nimmt durch die Freisetzung von Erdalkalimetallionen im Zuge des Ionenaustauschs stark zu.

Der Einfluss der Filtration ist in den Werten für den CSB, TOC und bei Kalium deutlich zu erkennen, ebenfalls zu beobachten ist eine leichte Abnahme der Kalzium- und Magnesiumkonzentration und damit der Karbonathärte. Die anderen Messwerte werden durch die Filtration kaum beeinflusst. Für die Praxis bleibt zu klären, ob eine weitergehende Filtration der Gärrestlösung zur Verhinderung von Ablagerungen am Ionentauschermaterial notwendig ist.

Die Behandlung des Gärrestes mittels Zeolithpackung führt allerdings zu einer starken Abnahme der Phosphatkonzentration (- 92 %). Die Kaliumkonzentration sinkt ebenfalls, aber wesentlich moderater (- 46 %). Demgegenüber steht eine Zunahme in der Natriumkonzentration um nahezu das 10-fache. In Form von Ionen führt Natrium in einer Konzentration zwischen 3500 und 30.000 mg  $\text{Na}^+$ /l Gärsubstrat zu einer Hemmung der Biogasproduktion, 60 g/l gelten als toxisch für die Mikroorganismen des anaeroben Abbaus [5]. Da jedoch ausschließlich freie Natrium-Ionen die Gefahr einer Hemmung mit sich bringen und diese in Wechselwirkung mit Kalzium- bzw. vorhandenen Karbonaten stehen, ist eine genaue Vorhersage bzw. Berechnung einer Hemmwirkung äußerst schwierig und nur über praktische Versuche nachweisbar. Nachdem an einer Biogasanlage durch die Einbringung von Frischsubstraten und die Austragung von Natrium über die feste Gärrestphase ein Verdünnungseffekt bzw. eine Natriumsenke gegeben sind, muss die Gefahr einer Natriumhemmung im Fermenter im Einzelfall z.B. durch Mengenbilanzierungen gesondert beurteilt werden.

### 10.3.9. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung der Laborversuche

Eine selektive Anreicherung von Ammonium mittels natürlichem Zeolith bei Ausgangskonzentrationen von 1000 – 3000 mg  $\text{NH}_4^+$ /l ist möglich, wobei durch Vorbehandlung bzw. Wahl des Regenerationsverfahrens die Beladungskapazität und damit die Reinigungsleistung einer Zeolith-Packung signifikant gesteigert werden kann. Mit Schwefelsäure können keine ausreichenden Regenerationsraten bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen für den direkten Einsatz der Regenerationslösung als Entstickungsmittel erreicht werden. Im Vergleich dazu führt die Desorption mit NaCl zu höheren Austauschkapazitäten, wodurch eine Anreicherung von Ammonium möglich ist. Die simultane (Luft-)Strippung der Regenerationslösung führt zu höheren Desorptionsraten und damit zu höheren Austauschleistungen des Packungsmaterials. Auf Grundlage der Laborversuche konnte keine Verschlechterung der Austauschleistung bei Verwendung von realen Gärrestproben festgestellt werden.

Aufgrund der hohen Adsorptions-/Desorptionsgeschwindigkeit in den ersten 20 – 30 Minuten scheint deshalb bei entsprechender Verfahrensgestaltung eine technische Umsetzung des Verfahrens zur Gärrestentfrachtung möglich. Auf Basis der bisher durchgeführten Versuche sind beispielsweise bei einer praktisch erreichbaren Austauschkapazität von 5 mg  $\text{NH}_4^+$ /g Zeolith für die vollständige Entfrachtung von 1 m<sup>3</sup> Gärrest/h (1000 mg  $\text{NH}_4^+$ /l) rund 200 kg Zeolith notwendig. Diese Zeolithmenge kann durch Steigerung der Austauschkapazitäten verringert werden, welche durch Anpassungen im Verfahrensablauf (Strippung) erreichbar ist.

Durch die Verwendung von Zeolith als Ionentauscher werden zusätzlich zu Ammonium auch Kalium und vor allem Phosphate aus dem Gärrest entfernt und ein rückführbarer Prozesswasserstrom erzeugt. Allerdings ist die durch den Ionenaustausch erhöhte Natriumkonzentration im Rücklaufwasser im Hinblick auf die Gefahr einer Hemmung der Biogasproduktion zu beachten (Massenbilanzierung notwendig).

Durch die bauliche Gestaltung der für die Laborversuche verwendeten Packungskolonnen sind die einsetzbare Zeolithmenge sowie die zirkulierbare Lösungsmenge nach oben und unten hin begrenzt. Daher ist es mit dem gewählten Laboraufbau nicht möglich, das Konzentrationsniveau für  $\text{NH}_4^+$  in der Regenerationslösung weiter zu erhöhen oder eine konstante  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Einlauf der Packungskolonne sicherzustellen. Gleichzeitig ist auch die Luftmenge für die Strippung nach oben hin begrenzt, wodurch die Versuchsdauer der Regeneration im gewählten Laboraufbau lang genug sein muss, um einen Einfluss der Strippung auf die Regeneration nachweisen zu können (mind. 20 min Anlaufphase).

Die Ergebnisse zeigen die prinzipielle Machbarkeit des Ionentauscher-Loop-Strippings, wodurch das Ziel der Laborversuche erreicht wurde. Entsprechend der bisherigen Erfahrungen ist allerdings der Bau eines größer dimensionierten Versuchsaufbaus zu empfehlen, der für den Einsatz vor Ort als mobile Anlage für Versuche zum Ionentauscher-Loop-Stripping an einer Biogasanlage geeignet ist (siehe dazu Kapitel 10.6). Dabei müsste auch geklärt werden, ob aufgrund möglicher Ablagerungen im Packungsmaterial eine zusätzliche Feinfiltration der Gärrestflüssigphase durchgeführt werden muss, oder ob z.B. durch Rückspülung des Bettmaterials eine Abreinigung und Entfernung fester Gärrestbestandteile möglich ist.

### 10.4. Prozesssimulation des Ionentauscher-Loop-Strippings

Auf Grundlage der Daten aus den Laborversuchen werden im Rahmen einer Prozesssimulation in ASPEN Plus® die wesentlichen Betriebsdaten einer Gärrestaufbereitungsanlage mittels konventioneller Luftstrippung und Ionentauscher-Loop-Stripping in größerem Maßstab erhoben. Ausgegangen wird dabei von exemplarisch gewählten Gärrestvolumenströmen von 1, 3, 5 und 10 m³/h und einem Ammoniumgehalt von 3000 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/l Gärrest. Im Falle des Ionentauscher-Loop-Strippings wird der Eingangsvolumenstrom mittels Ionentauscherbett um einen Faktor 3 aufkonzentriert. Dieser Wert kann aufgrund der Ergebnisse der Laborversuche bei optimaler Prozessgestaltung als durchaus erreichbar angesehen werden. Zusammen mit einer Betriebs- und Investitionskostenschätzung nach LANG bzw. CHILTON und MILLER werden die Gesamtkosten der beiden Verfahren abschließend miteinander verglichen [94-96]. Die Grunddaten aus den ASPEN-Simulationen und die daraus erhaltenen Ergebnisse des gesamten Berechnungsmoduls für die Gärreststrippung sind in das BioZem-Modell implementiert (Kapitel 11).

#### 10.4.1. Prozesssimulation mittels ASPEN Plus V7.3

Das zentrale Aggregat der konventionellen Luftstrippung und des Ionentauscher-Loop-Strippings ist die Ammoniak-Strippkolonne. Deshalb wird das Hauptaugenmerk auf die Auslegung dieses Kernaggregates gelegt. Da die Möglichkeiten zur Simulation des nachfolgenden Wäschersystems aufgrund der Kreislaufführung der Waschflüssigkeit und der Strippluft in einem sequenziell arbeitenden Flowsheeting-Programm wie ASPEN Plus beschränkt sind, wird auf eine eigene Simulation des Wäschersystems verzichtet. Die Berechnungen erfolgen nach dem mit Zustandsgleichungen nach Redlich-Kwong erweiterten Elektrolyt-NRTL-Modell (ELECNRTL).

#### Konventionelle Luftstrippung

Das für die Simulation der konventionellen Luftstrippung in ASPEN Plus aufgebaute Flowsheet inklusive grundlegender Simulationsergebnisse für einen Gärrestvolumensstrom von 3 m³/h ist in Abbildung 66 dargestellt.

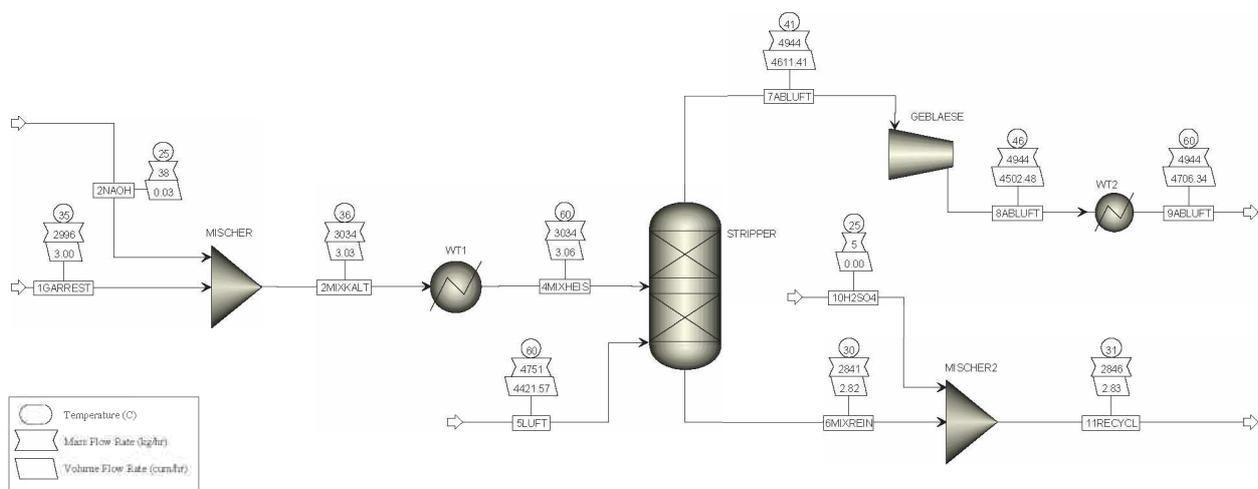


Abbildung 66 - Fließbild und Simulationsergebnisse der konventionelle Luftstrippung (berechnet mittels ASPEN Plus V7.3)

Bei der Simulation der konventionellen Luftstrippung wird der Gärrest (Wasser mit 3 g  $\text{NH}_4^+$ /l, pH = 8,4) zunächst mit einer entsprechenden Menge an Natronlauge (50 %-ig) auf einen pH-Wert von 11 eingestellt (Mischer) und über einen Wärmetauscher (WT1) auf 60°C erhitzt. In der Strippkolonne (4 Stufen, RadFrac-Modell) wird Ammoniak mittels eines wasserdampfgesättigten, vorgewärmten Luftstroms (60°C) ausgestrippt, wobei als Vorgabe für die Berechnung der notwendigen Luftmenge eine Abscheidung von 90 % ( $\text{NH}_4^+$  im Recyclestrom bezogen auf  $\text{NH}_4^+$  im Gärrest) zugrunde gelegt wird. Der gereinigte Prozesswasserstrom wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %-ig) neutralisiert (pH = 8). Die Strippluft wird zum Ausgleich der Druckverluste der Kolonne und des Gassystems (Annahme: 40 mbar) über ein Gebläse geführt und wieder auf 60°C erhitzt (WT2).

### Ionentauscher-Loop-Stripping

Abbildung 67 zeigt das für die Simulation des Ionentauscher-Loop-Stripping verwendete Flowsheet inklusive grundlegender Simulationsergebnisse (Gärrestvolumensstrom 3 m<sup>3</sup>/h).

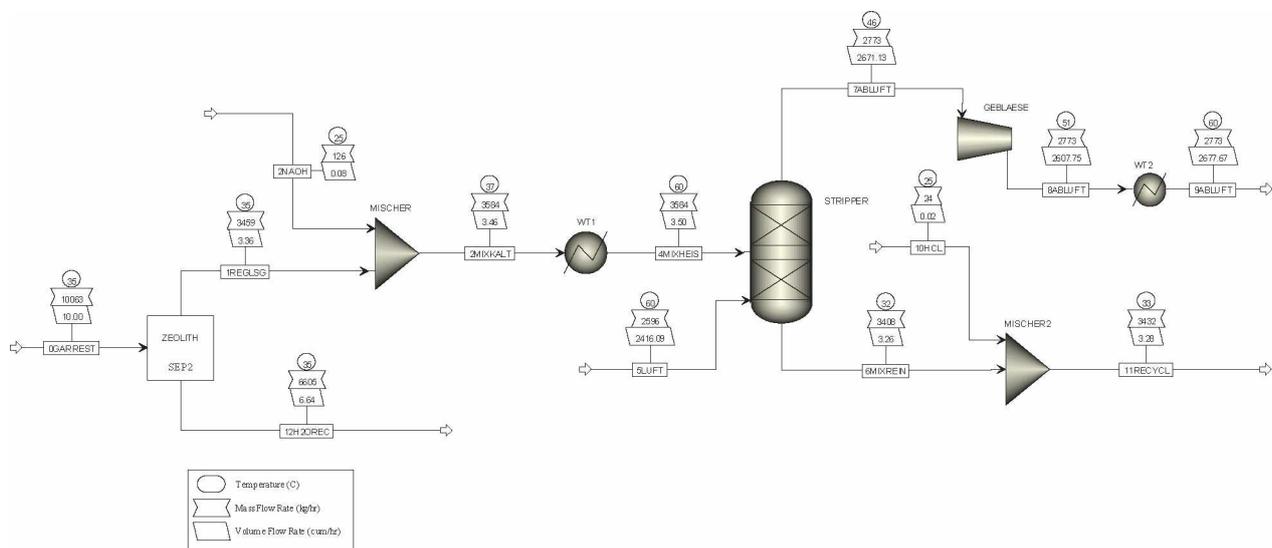


Abbildung 67 - Fließbild und Simulationsergebnisse des Ionentauscher-Loop-Strippings (berechnet mittels ASPEN Plus V7.3)

Hierbei wird das Flowsheet der konventionellen Luftstrippung um einen Prozessschritt erweitert (Zeolith, SEP2-Modell), in dem die Ammoniumkonzentration im Gärrest exemplarisch um den Faktor 3 auf 9 g/l erhöht und der Volumsstrom dadurch auf ein Drittel verringert wird. Außerdem wird der Regenerationslösung NaCl zugegeben (nicht dargestellt). Es zeigt sich in der Simulation, dass die die Zugabe von NaCl zu sehr starken Aufsalzungseffekten führt, d.h. die notwendige Strippluftmenge sinkt unverhältnismäßig zur erhöhten Ammonium-Konzentration bzw. dem verringerten Flüssigkeitsvolumen nach der Zeolith-Packung stark ab. Dieser Effekt könnte in der Simulation auf eine zu hohe Ionen-Konzentration in den Lösungen und dadurch bedingte Abweichungen im Elektrolyt-Modell hindeuten. Es ist anzunehmen, dass der Effekt in der Praxis nicht in dieser Deutlichkeit auftritt. Daher wird auf eine NaCl-Zugabe verzichtet und die notwendige Strippluftmenge ohne Berücksichtigung möglicher Aufsalzungseffekte berechnet. Für die nachfolgenden Kostenschätzungen stellen die Ergebnisse somit ein Worst-Case-Szenario dar.

### 10.4.2. Abschätzung der spezifischen Aufbereitungskosten

Die Simulationen liefern Daten für die NaOH und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge, den notwendigen Strippluftvolumenstrom und die Leistungen der Wärmetauscher und des Gebläses. Mittels einer Erweiterung des Modells werden zusätzlich die notwendigen Pumpleistungen für Gärrest und Regenerationsmittel abgeschätzt (nicht in den Abbildungen 66 & 67 dargestellt). Aus diesen Grunddaten erfolgt die Berechnung der Investitionskosten mittels Zuschlagsfaktoren nach LANG bzw. CHILTON und MILLER [94-96]. Dafür werden zunächst die Herstellkosten der Kernaggregate (Stripper, Wäscher, Wärmetauscher, Pumpen, Gebläse und Adsorptions-/Desorptionskolonne beim Ionentauscher-Loop-Stripping) ermittelt. Für die überschlägige Auslegung der Strippkolonne werden Anhaltswerte für HTU (0,5 m) und Leerrohrgeschwindigkeit der Strippluft (2 m/s) verwendet, woraus sich die notwendige Größe der Strippkolonne ergibt. Beim Wäscher wird aufgrund der besseren Kinetik der Ammoniakaufnahme in Schwefelsäure von einem HTU-Wert von 0,4 m ausgegangen. Für die Auslegung des Anreicherungs-schrittes wird eine nutzbare Austauschkapazität von 6 mg/g Zeolith zugrundegelegt, welche aus den angestellten Laborversuchen abgeleitet werden kann. Zur Berechnung der notwendigen Zeolithmasse für die Adsorption wird von einer 100 %-igen Ammoniumentfernung aus dem Gärrest ausgegangen. Die sich aus der Einlauffracht an Ammonium ergebende, notwendige absolute Zeolithmasse wird auf zwei baugleiche Aggregate aufgeteilt, da von einem halbstündigen Wechsel zwischen Beladungs- und Regenerationsphase ausgegangen wird. Diese Annahme wird ebenfalls aus den Laborversuchen abgeleitet, in denen nachgewiesen werden konnte, dass ca. 80 – 90 % des Ammoniumaustausches in den ersten 20 – 30 min des Kontakts der Lösung mit dem Zeolithbett stattfinden. Die Masse an Zeolith wird über die Schüttdichte in ein Zeolithvolumen umgerechnet, welches als Grundlage für die Dimensionierung der beiden Ionentauscheraggregate dient. Mittels spezifischer Investitionskosten pro kW installierter Leistung für Wärmetauscher, Gebläse und Pumpen können die Gesamtkosten des Kernequipments abgeschätzt werden. Daraus werden die Investitionskosten mittels Zuschlagsfaktoren nach LANG, CHILTON und MILLER [94-96] abgeschätzt und der Mittelwert aus allen drei Berechnungssystemen gebildet.

Die Abschätzung der Betriebskosten erfolgt aus den Chemikalienverbräuchen nach aktuellen Marktpreisen (Lieferantenanfragen, Stand 2012), Stromverbrauch sowie Aufwendungen für Personal, Versicherungen und jährliche Abschreibungen. Energiekosten für den notwendigen Wärmeeinsatz sowie Erlöse aus dem Verkauf von Entstickungsmittel oder Dünger als Produkte der Gärreststrippung werden nicht einkalkuliert. Sowohl bei der konventionellen Luftstrippung wie auch beim Ionentauscher-Loop-Stripping werden allerdings Betriebs- und Investitionskosten für eine Feststoffabtrennung mittels Dekanter miteinberechnet (Flockungsmittel, Stromkosten).

Die Ergebnisse der Investitions- und Betriebskostenberechnung im BioZem-Modell für Gärrestvolumenströme von 1, 3, 5 und 10 m<sup>3</sup>/h sind in Tabelle 25 angeführt.

Tabelle 25 - Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten für Strippverfahren zur Gärrestaufbereitung (Auszug aus BioZem-Modell)

Volumsstrom Gärrest			konventionelle Luftstrippung	Ionentauscher-Loop- Stripping
1 [m <sup>3</sup> /h]	Investitionskosten	[€]	198070	174098
	spez. Investitionskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	24,8	21,8
	Betriebskosten	[€/a]	46250	41911
	spezif. Betriebskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	5,8	5,2
	Gesamtkosten	[€/a]	59455	53517
	spezif. Gesamtkosten	[€/m <sup>3</sup> ]	7,43	6,69
3 [m <sup>3</sup> /h]	Investitionskosten	[€]	441082	365312
	spez. Investitionskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	18,4	15,2
	Betriebskosten	[€/a]	134529	120357
	spezif. Betriebskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	5,6	5,0
	Gesamtkosten	[€/a]	163934	144711
	spezif. Gesamtkosten	[€/m <sup>3</sup> ]	6,83	6,03
5 [m <sup>3</sup> /h]	Investitionskosten	[€]	648661	530392
	spez. Investitionskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	16,2	13,3
	Betriebskosten	[€/a]	220579	196011
	spezif. Betriebskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	5,5	4,9
	Gesamtkosten	[€/a]	263823	231371
	spezif. Gesamtkosten	[€/m <sup>3</sup> ]	6,60	5,78
10 [m <sup>3</sup> /h]	Investitionskosten	[€]	1111067	876448
	spez. Investitionskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	13,9	11,0
	Betriebskosten	[€/a]	436747	392070
	spezif. Betriebskosten	[€/m <sup>3</sup> ]	5,5	4,9
	Gesamtkosten	[€/a]	510818	450500
	spezif. Gesamtkosten	[€/m <sup>3</sup> ]	6,39	5,63

HOFSTETTER et al. schätzen die Kosten für eine Ammoniakstrippanlage mit Dekantereinrichtung zur Feststoffabscheidung auf 500.000 € bei einer Durchsatzleistung von 3 m<sup>3</sup>/h. Die Gesamtkosten des Verfahrens werden mit etwa 226.000 €/a beziffert. [77] Diese Zahlenwerte entsprechen den Ergebnissen der Berechnungen des Autors (vgl. Tabelle 25, 3 m<sup>3</sup>/h Gärrestvolumenstrom), welche allerdings in Summe etwas niedrigere Investitions- und Gesamtkosten ergeben.

Die Auftragung der Investitions- und Betriebskosten bzw. der daraus berechneten spezifischen Gesamtkosten in Abhängigkeit des Gärrestvolumenstroms liefert folgenden Zusammenhang (Abbildung 68).

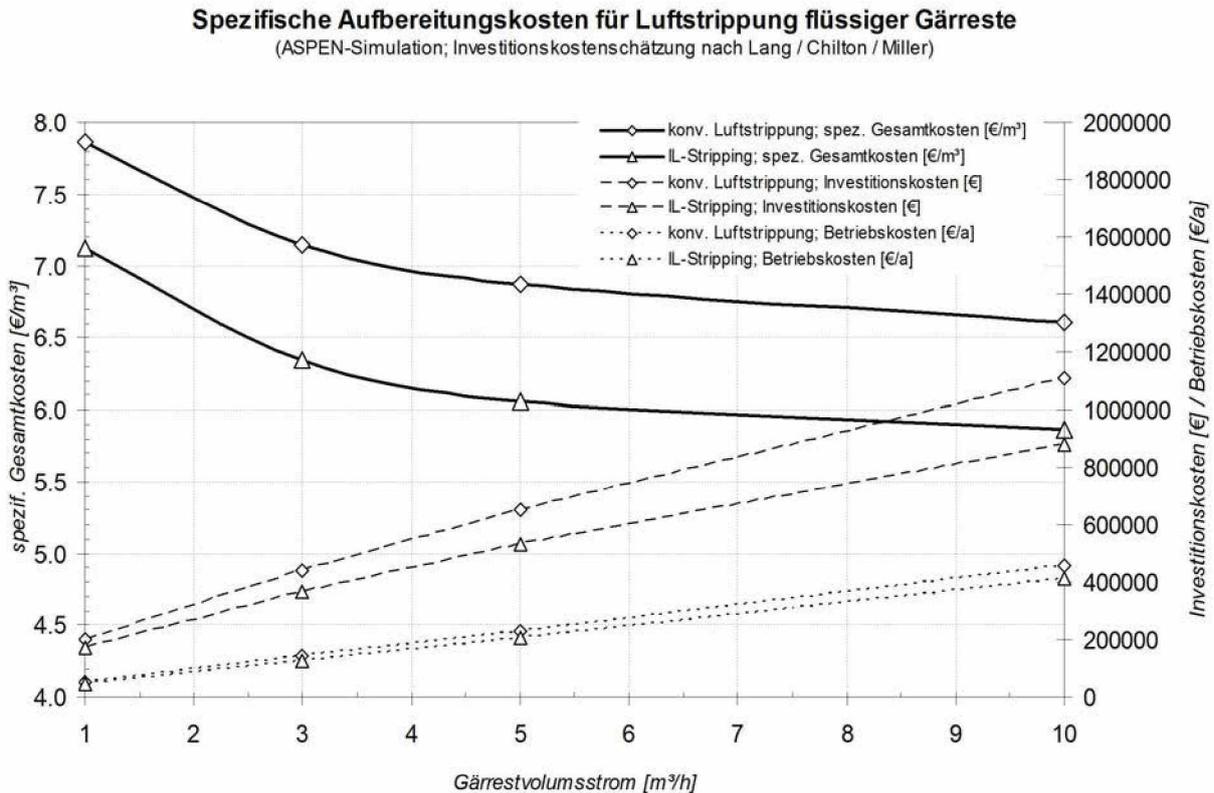


Abbildung 68 - Kosten der Aufbereitung flüssiger Gärreste mittels Stripppverfahren (aus BioZem-Modell)

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer dreifachen Anreicherung von Ammonium in der Regenerationslösung, respektive einer Regenerationsmittelmenge von 1/3 des Gärrestvolumens, die Gesamtkosten des Verfahren unter denen einer konventionellen Stripppung zu liegen kommen. Aus den Berechnungen des BioZem-Modells lässt sich außerdem ableiten, dass bei einer  $\text{NH}_4^+$ -Anreicherung um den Faktor 2,2 die Gesamtkosten von konventioneller Stripppung und Ionenaechser-Loop-Stripppung exakt gleich groß sind. In den Laborversuchen wurde eine Anreicherung um den Faktor 1,6 erreicht, wobei diese Ergebnisse ohne simultane Stripppung der Regenerationslösung erreicht wurden. Aufgrund der Tatsache, dass die Regenerationsrate des Zeolithbettes und damit die nutzbare Austauschkapazität durch eine simultane Stripppung deutlich erhöht werden kann (vgl. Kapitel 10.3.6.3), ist davon auszugehen, dass eine Anreicherung von Ammonium um den geforderten Faktor 2,2 und mehr in der Praxis durchaus möglich ist.

Somit stellt das Ionenaechser-Loop-Stripppung ein alternatives Verfahren zur konventionellen Gärreststripppung dar, welche den Vorteil niedrigerer Gesamtkosten mit der Erzeugung eines wiederverwendbaren Prozesswasserstroms und eines als Entstickungsmittel einsetzbaren Produktes vereint.

### 10.5. Aufbereitung und Verwertung der festen Gärrestphase

Wie bereits oben festgehalten ist für eine Stripppung des Gärrestes zur  $\text{NH}_4^+$ -Entfrachtung eine vorherige Abtrennung des Feststoffanteils notwendig. Derzeit wird diese Entwässerung auf Biogasanlagen z.B. über die Zugabe von Flockungsmitteln und mechanische Entwässerung in Schneckenzenrifugen oder Dekantern durchgeführt (Kapitel 5.5.3.1). Auf die mechanische

Entwässerung folgt meist eine thermische Trocknung auf Trockensubstanzgehalte > 90 %. Der getrocknete Gärrest kann gelagert und z.B. als Langzeitdünger oder Ersatzbrennstoff eingesetzt werden (vgl. Abbildung 27).

Im Rahmen eines Verbundbetriebes Biogasanlage/Zementwerk kann Abwärme aus dem Zementprozess für die Trocknung des Gärrestes verwendet werden, wodurch ähnlich wie bei der Fermenterheizung durch Zementabwärme ein Wirkungsgradvorteil erzielt werden kann. Der getrocknete Gärrest kann als Ersatzbrennstoff eingesetzt werden. Gegenüber einer Trocknung und direkten Verbrennung der Einsatzsubstrate bietet der Zwischenschritt über die anaerobe Vergärung den Vorteil, durch die Gewinnung von Stickstoff in Form von Ammonium aus dem flüssigen Gärrest die Gefahr der brennstoffbedingten Stickoxidemissionen zu verringern. Dies ist vor allem bei Verwendung von stark stickstoffhaltigen Substraten (proteinhaltige Biomasse wie z.B. Schlachtabfälle) von Bedeutung. Durch die anaerobe Vergärung wird ein qualitativ hochwertiger Brennstoff (Biogas) erzeugt und der reine Entsorgungsaspekt für Biomasse wird durch einen Brennstoff-Upgrade-Ansatz ersetzt.

Ein weiterer Aspekt, der im Verbundsystem Biogasanlage/ Zementwerk gelöst werden kann, ist die notwendige Nachbehandlung der Brüden aus dem Trockner. Diese sind zumeist mit signifikanten Mengen an Ammoniak und niederen Fettsäuren beladen und müssen weiterbehandelt werden. Dies erfordert vor allem bei größeren Anlagen nicht selten eine Abwasserbehandlung [49]. Im Verbundsystem könnten die Brüden zusammen mit der Kreislauluft aus der Gärreststrippung im sauren Wäscher nachbehandelt werden. Dadurch könnte zum Einen der Ammoniak-/Ammoniumsulfatgehalt der sauren Lösung in Hinblick auf einen Einsatz als Entstickungsmittel zusätzlich erhöht werden. Zum Anderen werden beim Einsatz der Lösung in einem SNCR-Verfahren die ausgewaschenen, niederen Fettsäuren durch die hohen Temperaturen (~ 900°C) bei der Eindüsung in das Ofensystem zerstört. Somit ist in einem Verbundsystem auch die Frage der Brüdenverwertung aus einem Trocknungsverfahren lösbar.

Soll der feste Gärrest nicht als Brennstoff sondern als Langzeitdünger verwendet werden, können die Anforderungen an eine Hygienisierung laut DüngemittelVO durch eine thermophile Fahrweise der Biogasanlage oder durch Pasteurisierung der eingesetzten Substrate eingehalten werden (Kapitel 5.2.2), wobei im Verbundbetrieb wiederum vorhandene Abwärmequellen genutzt werden können. Dadurch wird das Spektrum an einsetzbaren Substraten erweitert und Reststoffe wie Abfälle aus der Nahrungsmittelerzeugung oder aus Schlachtbetrieben können hygienisch unbedenklich entsorgt und der feste Gärrest als Nährstoffträger in den landwirtschaftlichen Kreislauf zurückgeführt werden. Aufgrund der nachhaltigeren N-Wirkung kann fester Gärrest auch ausgebracht werden, wenn kein unmittelbarer Nährstoffbedarf besteht (vgl. Kapitel 5.5.3).

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Möglichkeiten zur Verwertung der festen Gärrestbestandteile im Verbundsystem Biogasanlage / Zementwerk einen weitaus höheren Spielraum erlauben, als bei konventionellen Anlagen. Durch auftretende Synergien können Stoff- und Energiekreisläufe geschlossen werden und ein sinnvolles Verwertungskonzept für den festen Gärrest entwickelt werden.

## **10.6. Schlussfolgerungen und Zusammenfassung**

Die selektive Abtrennung von Ammonium aus der Gärrestflüssigphase kann eine Hemmung des anaeroben Abbaus durch Aufkonzentrierung von  $\text{NH}_4^+$  in einem geschlossenen, betrieblichen Prozesswasserkreislauf einer Biogasanlage verhindern. Gleichzeitig kann durch die Rückgewinnung von Ammonium ein Produkt erzeugt werden, welches als Entstickungsmittel in DeNOx-Anlagen eingesetzt werden kann. (Luft-)Strippverfahren konnten sich trotz der guten Abscheideleistung aufgrund der Betriebs- und Investitionskosten in der Gärrestaufbereitung bisher nicht durchsetzen.

Im Rahmen von Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass eine Abtrennung von Ammonium aus Gärresten mittels Zeolith möglich und technisch durchführbar ist. Die nutzbare Austauschkapazität liegt je nach Prozessbedingungen bei etwa 4 – 6 mg  $\text{NH}_4^+$ /l. Diese kann durch simultane Strippung der Regenerationslösung gesteigert werden. Die Umsetzung des Konzeptes der Vorkonzentrierung von Ammonium über ein Ionentauscherverfahren für eine nachfolgende Luftstrippung ist sowohl aus technischer als auch wirtschaftlicher Sicht erfolgversprechend. Die Kosten für die Gärrestaufbereitung können gesenkt und im Verbundsystem Biogasanlage/ Zementwerk kann neben der Verwertung der festen Gärrestphase durch die Gewinnung eines Entstickungsmittels ein weiterer Stoffstromkreislauf geschlossen werden. Das vorgeschlagene Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren könnte auch ein interessantes Aufbereitungsverfahren für bestehende Biogasanlagen sein, da neben der möglichen Schließung des Prozesswasserkreislaufs die Gewinnung eines marktfähigen und zeitlich unabhängig einsetzbaren Produktes möglich ist. Gleichzeitig wird das Spektrum an einsetzbaren Substraten erweitert, da auf eine mögliche Hemmung des Gärprozesses oder auf die Einhaltung von Ablaufgrenzwerten keine Rücksicht genommen werden muss.

Aus derzeitiger Sicht kann für das Ionentauscher-Loop-Stripping eine ein- oder zweistufige Beladung mit einstufiger Desorption und simultaner Strippung über eine Ionentauscher-Festbettschüttung als am besten geeignete Prozessführung betrachtet werden. Um das Konzentrationsniveau möglichst hoch zu halten, sollte auf eine Kreislaufführung eines Teilstroms verzichtet und der Gärrest aus der Fest-/Flüssig-Separation der Biogasanlage direkt oder nach einer eventuell notwendigen Feinfiltration über die Ionentauscherschüttung geleitet werden.

Bei der einstufigen Beladung und Desorption erfolgt in zwei baugleichen Aggregaten die Beladung im einen, die Regeneration des Ionentauscherbettes gleichzeitig im anderen Aggregat. Im zweistufigen Verfahren läuft der Gärrest aus der ersten Beladungsstufe über eine zweite Ionentauscherpackung, während gleichzeitig die dritte Packung bei simultaner Strippung der Desolutionslösung regeneriert wird. Alle 30 Minuten wird die Lösungsführung in den Kolonnen umgeschaltet. Das frische Packungsmaterial aus der Regeneration wird zunächst in der zweiten Beladungsstufe verwendet und erst im nächsten Zyklus mit dem frischen Gärrest in der ersten Stufe in Kontakt gebracht. Durch diesen gestuften Einsatz kann eine bessere Anpassung des Konzentrationsgradienten an die verschiedenen Konzentrationsniveaus und dadurch eine höhere Austauschkapazität erreicht werden. Alternativ zu diesem Verfahren könnte auch ein Verfahren in einem Wirbelbett mit kontinuierlichem Austrag von Zeolith in eine Regenerationsstufe zum

Einsatz kommen, wobei die Vorteile in der geringeren Baugröße und der kontinuierlichen Prozessführung liegen.

Als Produktlösung des Ionentauscher-Loop-Strippings können prinzipiell entweder eine ammoniumsulfathaltige Lösung mittels Luftstrippung und saurer Wäsche oder eine wässrige Ammoniaklösung durch Teilkondensation der gesättigten Strippluft bzw. durch Dampfstrippung ohne Wäscherstufe erzeugt werden. Erstere weist bezüglich Lagerstabilität und aus Gründen der betrieblichen Sicherheit Vorteile gegenüber einer wässrigen Ammoniaklösung auf. Da Ammoniumsulfat aber nicht in SCR-Anlagen eingesetzt werden kann, die Entwicklungen im Zementbereich derzeit aber vermehrt in Richtung dieser Entstickungstechnologie gehen, kann fallweise auch eine  $\text{NH}_3$ -Lösung als gewünschtes Produkt der Gärrestentfrachtung in Frage kommen. Diese Produktflexibilität kann durch einfache Verfahrensumstellungen sichergestellt werden.

## 11. Feasibility-Modell der Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken (BioZem-Modell)

Neben der Klärung der technischen Rahmenbedingungen für eine Kombination von Biogasanlagen und Zementwerken soll in der vorliegenden Arbeit auch eine wirtschaftliche Analyse des Anlagenverbundsystems durchgeführt werden. Dafür wird ein Berechnungsmodell entwickelt (BioZem-Modell), welches durch Eingabe von standortspezifischen Daten auf Basis der Erhebungen der vorliegenden Arbeit eine umfassende Feasibility-Rechnung für ein kombiniertes Anlagensystem durchführt. Im Modell werden folgende drei Anlagen miteinander verglichen, wobei die Produktionskapazität für Rohbiogas bei allen drei Anlagen gleich groß ist:

- konventionelle Biogasanlage mit Biogasverstromung (**BGA - BHKW**)
- konventionelle Biogasanlage mit Biogasaufbereitung auf Erdgasqualität (**BGA - Biomethan**)
- Biogasanlage in Kombination mit einem Zementwerk (**BGA - kombiniert**)

Die Parameter, welche für diese Anlagen im BioZem-Modell berechnet und verglichen werden, sind:

- CO<sub>2</sub>-Einsparungen in [t/a] bzw. [€/a]
- Investitionskosten in [€]
- Betriebskosten in [€/a]
- Spezifische Energiegestehungskosten in [ct/kWh]
- Betriebswirtschaftliche Kennzahlen (z.B. Annuität, interner Zinsfuß, dynamische Amortisationszeit)

Da die Anlagen je nach Spezifikation Strom, Abwärme, Biomethan oder Rohbiogas liefern, werden die Gestehungskosten für diese Produkte aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit auf den erzielten energetischen Output der Anlage bezogen (Energiegestehungskosten).

Auf den folgenden Seiten werden der Aufbau und die Berechnungsschemata des BioZem-Modells dargestellt und anhand eines exemplarischen Beispiels mit konkreten Annahmen durchgerechnet. Abschließend werden auf Grundlage von Ergebnissen aus dem BioZem-Modell die spezifischen Energiegestehungskosten der drei Anlagenkonstellationen in Abhängigkeit der Biogasanlagengröße ermittelt und miteinander verglichen. Darauf aufbauend wird abgeschätzt, unter welchen Voraussetzungen die Produktion von Biogas in einem Anlagenverbundsystem aus wirtschaftlicher Sicht sinnvoll ist.

### 11.1. Überblick über den Aufbau des BioZem-Modells

Das BioZem-Modell ist modular aufgebaut und basiert auf eigenständigen Berechnungen, welche teilweise durch Literaturdaten ergänzt bzw. überprüft werden. Das Modell wurde in MS Excel erstellt und mit Visual-Basic-Steuerelementen und Applikationen erweitert, um eine automatische Auswertung der eingegebenen Grundparameter anhand von Benutzervorgaben zu ermöglichen. Die Ein- und Ausgabeparameter des BioZem-Modells werden als Übersicht im Anhang angeführt.

Die wichtigste Eingriffsmöglichkeit in das Modell bietet sich durch die Wahl der Art, Menge und Kosten von verfügbaren Substraten, welche die Rohbiogasproduktion festlegen. Daneben gibt es eine Reihe von beliebig wählbaren Parametern, die eine Adaption nach Benutzervorgaben erlauben.

Abbildung 69 zeigt die verschiedenen Berechnungsmodule, die im Modell zu einer abschließenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vereint werden. Auszüge aus dem BioZem-Modell genauer aus Modul 4 (Bilanzierungen) wurden bereits im Rahmen der Erhebungen des Kapitels 9 und des Kapitels 10 präsentiert.

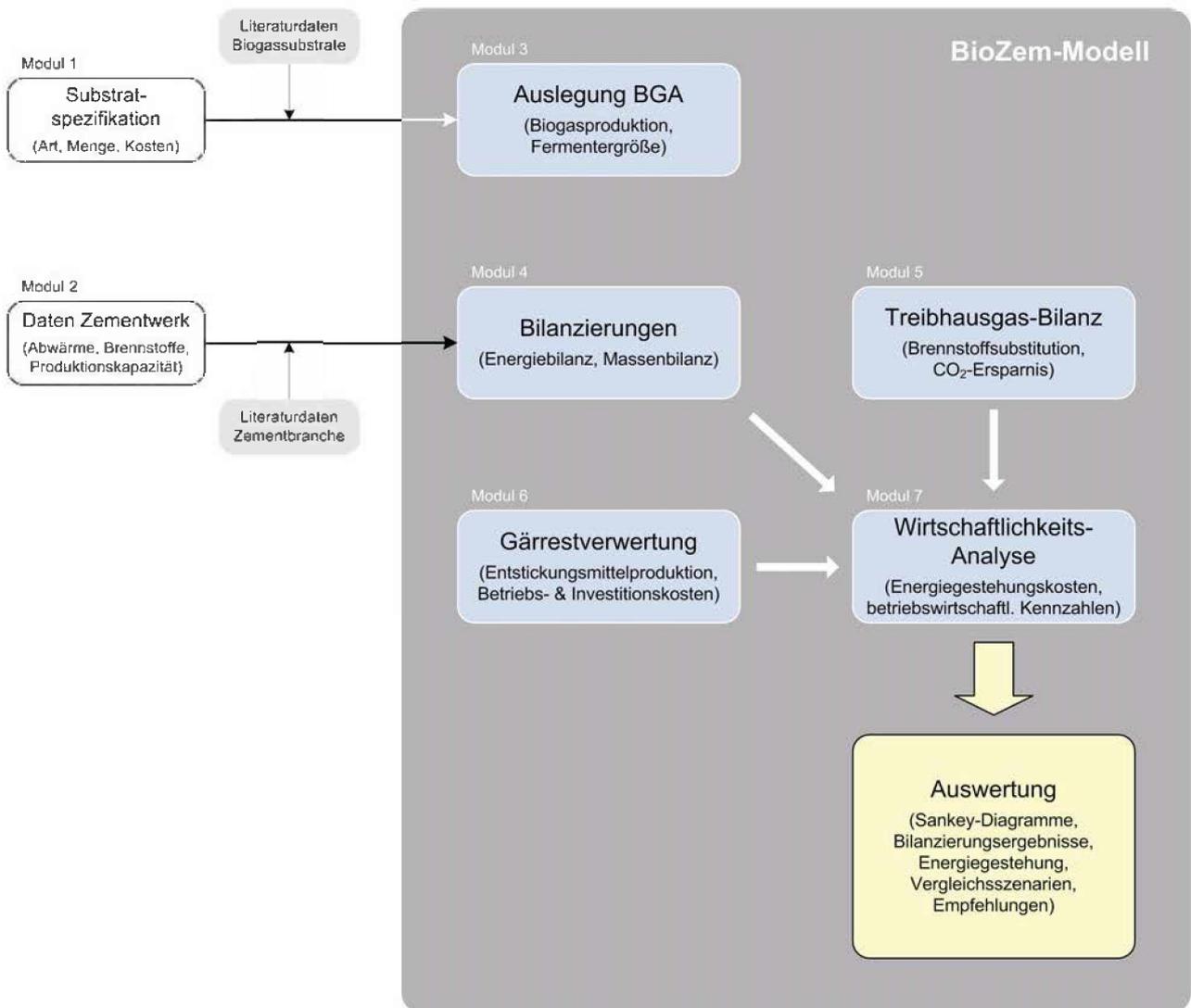


Abbildung 69 - Aufbau und Struktur des BioZem-Modells gegliedert nach Berechnungsmodulen

### 11.1.1. Modul 1 - Substrate

Im ersten Eingabemodul des Berechnungsmodells werden auf Grundlage einer beliebig erweiterbaren Liste mit 50 vordefinierten Substraten die für die Biogasproduktion verfügbaren Substratarten und -mengen ausgewählt. Kosten bzw. Erlöse für die Beschaffung bzw. Übernahme können je nach Substrat individuell eingegeben werden. Tabelle 26 zeigt einen Auszug aus der

Substratdatenbank, in welcher Richtwerte für Biogas- und Methanausbeuten auf Basis verschiedener Literaturquellen hinterlegt sind [5, 6, 24].

Tabelle 26 - Auszug aus der Substratdatenbank des BioZem-Modells

Substrat	TS-Gehalt [% d. FM]	oTS-Gehalt [% d. FM]	Biogas- ausbeute [Nm <sup>3</sup> / kg <sub>oTS</sub> ]	Methan- konzentration [Vol.-%]	Methanausbeute [l / kg <sub>oTS</sub> ]	Methanausbeute [l / kg <sub>FM</sub> ]
Rindergülle	10,25	8,2	0,28	55	154,0	12,6
Schweinegülle	6,65	4,2	0,40	58	232,0	9,7
Maissilage	31	30	0,60	54	324,0	97,2
Flotatschlamm	38	37,2	1,28	54,5	694,9	258,5
Glycerin	50	41	1,48	64,5	954,6	391,4
Speisereste	16,5	14	0,7	60	420,0	58,8

TS ... Trockensubstanz; oTS ... organische Trockensubstanz; FM ... Frischmasse

### 11.1.2. Modul 2 - Standortdaten Zementwerk

Im zweiten Eingabemodul werden standortspezifische Daten eines Zementwerks wie z.B. die Klinkerproduktion, vorhandene Abwärmequellen, der Brennstoffeinsatz oder die Abgasmenge definiert. Sollten dazu keine Daten vorliegen, erfolgt im Modell eine automatische Abschätzung der fehlenden Angaben anhand von Literaturdaten [51, 52, 56], wobei als Basis die jährliche Klinkerproduktion des Zementwerks vorgegeben wird.

### 11.1.3. Modul 3 - Auslegung Biogasanlage

Durch die Festlegung der verfügbaren Substratarten und -mengen in Modul 1 kann auf Basis der Biogasproduktionsraten und Methangehalte nach Tabelle 26 die Biogasanlagengröße berechnet werden. Die Auslegung des Fermenters erfolgt durch Vorgabe einer Raumbelastung mit organischer Trockensubstanz (oTS). Die Raumbelastung bewegt sich bei stehenden Biogasfermentern im Bereich zwischen 1,5 – 5 [kg<sub>oTS</sub>/ m<sup>3</sup>\*d] [5, 18, 20, 24]. Aus der Inputmenge an Substraten und den Gehalten an organischer Trockensubstanz kann der oTS-Eintrag in den Fermenter berechnet werden. Daraus ergibt sich das Netto-Fermentervolumen nach folgender Berechnungsformel:

$$V_{F_{\text{netto}}} = \frac{\dot{m}_{\text{oTS}}}{B_F} \quad (\text{Glg.53})$$

mit  $V_{F_{\text{netto}}}$  ... Fermentervolumen netto (ohne Gasraum)

$\dot{m}_{\text{oTS}}$  ... Massenstrom organischer Trockensubstanz  $\left[ \frac{\text{kg}_{\text{oTS}}}{\text{d}} \right]$

$B_F$  ... Faulraumbelastung im Fermenter  $\left[ \frac{\text{kg}_{\text{oTS}}}{\text{m}^3 * \text{d}} \right]$

Bei einer angenommenen Dichte der Substratmischung ergibt sich daraus die mittlere Verweilzeit im Fermenter:

$$\bar{t}_F = \frac{V_{F\text{netto}}}{V_{\text{Substr.}}} \quad (\text{Glg.54})$$

mit  $\bar{t}_F$  ... mittlere Verweilzeit im Fermenter [d]

$V_{\text{Substr.}}$  ... tägliche Substratzufuhr  $\left[ \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]$

An realen Anlagen liegen die Verweilzeiten im Bereich zwischen 20 und 50 Tagen [5]. Da bei der Zufuhr von Substraten in den Fermenter auch auf die Einhaltung von maximalen Trockensubstanzgehalten zu achten ist (stehende Fermenter 5 – 15 %), wird im Programm mittels Zuschlagsfaktoren (Verdünnung mit Wasser) und iterativer Zielwertsuche ein Optimum zwischen Verweilzeit, Netto-Fermentergröße und Faulraumbelastung unter Vorgabe von Richtwerten und maximalen Abweichungen berechnet.

Zur Ermittlung der Bruttobaugröße des Fermenters muss der Gasraum oberhalb der Gärmasse mitberücksichtigt werden, weshalb das Nettovolumen mit einem vorgegeben Zuschlagsfaktor multipliziert wird. Bei einem ebenfalls vorgegebenen H/D-Verhältnis (Höhe/Durchmesser) ergeben sich daraus die Hauptabmessungen des Fermenters. Wird bei der Auslegung eine definierte, kritische Fermenterbaugröße überschritten, so wird das errechnete Volumen auf zwei oder mehrere baugleiche Fermenter aufgeteilt.

#### 11.1.4. Modul 4 - Energie- und Massebilanzen

In Modul 3 werden die Energie- und Massebilanzen für eine Biogasanlage mit BHKW, eine mit Biomethanaufbereitung und eine mit einem Zementwerk kombinierte Biogasanlage erstellt. Dabei werden die produzierten Biogas- bzw. Methanmengen aus dem gewählten Substratmix berechnet und als kWh bzw. GWh produzierte Energiemenge pro Jahr für die Erstellung der Energiebilanzen der drei Anlagentypen ausgegeben. Da die Biogasausbeute einer Substratmischung in der Praxis niedriger sein kann als die aus der Biogasausbeute der reinen Einzelsubstrate berechnete Gasmenge, wird diese mit einem Sicherheitsfaktor von 0,8 multipliziert.

Die Ermittlung des Eigenwärmebedarfs der Biogasanlage erfolgt im BioZem-Modell durch Berechnung der für die Substratvorwärmung notwendigen Heizenergie sowie der Abwärmeverluste des Fermenters. Dadurch ist es möglich, die Fermentertemperatur frei zu wählen und damit sowohl einen mesophilen wie auch einen thermophilen Anlagenbetrieb abzubilden. Als Grundannahmen für die Berechnung der Wärmebilanz werden eine mittlere Substrattemperatur über ein Betriebsjahr und eine mittlere Außentemperatur vorgegeben. Die Einlauftemperatur des Substrates in den Fermenter ist um 10°C höher als die gewählte Innentemperatur des Fermenters. Damit werden Wärmeverluste in den Zulaufleitungen zum Fermenter bzw. im Wärmetauschersystem der Substratvorwärmung berücksichtigt. Die notwendige Energiemenge für die Substratvorwärmung ergibt sich aus der zugeführten Substratmasse mal einer angenommenen Wärmekapazität der Substratmischung.

Die Berechnung der Abwärmeverluste des Fermenters erfolgt unter der Annahme, dass sowohl Boden als auch Seitenwände zum Gesamtwärmeverlust beitragen. Deren Fläche wird aus den Fermenterabmessungen bestimmt und mit einem Wärmeverlustbeiwert (k-Wert) multipliziert.

Zusammen mit dem Energiebedarf der Substratvorwärmung ergibt sich der Eigenwärmebedarf der Biogasanlage in Abhängigkeit der eingebrachten Substratmenge, der Fermentertemperatur und dessen Baugröße.

Die Daten aus der Energie- und Massebilanz bilden die Grundlage für alle nachfolgenden Berechnungen. Die Ergebnisse der Energiebilanzierung werden automatisch an das Programm e!sankey® übermittelt und in Form von Sankey-Diagrammen dargestellt.

### 11.1.5. Modul 5 - CO<sub>2</sub>-Einsparungen

Ausgehend von einem in Modul 2 definierten Brennstoffmix des Zementwerks bzw. auf Basis eines mittleren Brennstoffmixes laut Literaturdaten für österreichische Zementanlagen werden die CO<sub>2</sub>-Einsparungen durch den Einsatz von Biogas berechnet. Dabei wird die errechnete jährliche Biogasproduktionsmenge aus Modul 3 anteilmäßig für den Ersatz der fossilen Brennstoffe herangezogen, wobei zunächst Erdgas, dann Schweröl und letztlich Kohle durch Biogas ersetzt werden. Zur Berechnung der dadurch eingesparten Kohlendioxidmenge werden die spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen fossiler Brennstoffe unter Berücksichtigung der Versorgungskette herangezogen (Tabelle 27, [97]).

Tabelle 27 - Primärenergiefaktoren und CO<sub>2</sub>-Emissionen fossiler Energieträger in Österreich [97]

Energieträger	CO <sub>2</sub> -Emissionen direkt <sup>1</sup> [t CO <sub>2</sub> /TJ] bzw. [g CO <sub>2</sub> /kWh]	CO <sub>2</sub> -Emissionen insgesamt <sup>2</sup> [t CO <sub>2</sub> /TJ] bzw. [g CO <sub>2</sub> /kWh]	THG-Emissionen insgesamt <sup>3</sup> [t CO <sub>2</sub> -Äquivalent/TJ] bzw. [g CO <sub>2</sub> -Äquivalent/kWh]
Heizöl EL	75 (270)	88,46 (318,5)	89,22 (321,2)
Heizöl S	80 (316,8)	90,46 (325,7)	91,31 (328,7)
Erdgas	55,4 (199,4)	64,75 (233,1)	69,45 (250,0)
Steinkohle	95 (342)	98,97 (356,3)	104,33 (375,6)
Braunkohle	110 (396)	113,97 (410,3)	119,33 (429,6)

<sup>1</sup> CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Nutzung des Brennstoffs

<sup>2</sup> CO<sub>2</sub>-Emissionen entlang der Versorgungskette berücksichtigt (Transport)

<sup>3</sup> zusätzliche Methan- und Treibhausgasfreisetzung entlang der Versorgungs-/Bereitstellungskette berücksichtigt

Da im Falle der thermischen Nutzung von Rohbiogas der Strombedarf der Biogasanlage durch Zukauf erfolgt, werden die bei der Stromproduktion in Österreich entstehenden CO<sub>2</sub>-Emissionen (Stromkennzeichnung des mittleren österreichischen Strommixes [98]) abgezogen. Im Vergleich dazu werden auch die CO<sub>2</sub>-Einsparungen einer konventionellen Biogasanlage mit BHKW bzw. Biomethanaufbereitung aus der Energiebilanz berechnet. Bei der Biogasanlage mit BHKW ergeben sich die eingesparten Kohlendioxidmengen aus der Substitution des mittleren, konventionellen Strommixes durch CO<sub>2</sub>-neutralen Strom. Unter der Annahme, dass die Abwärme des BHKW vollständig als Fernwärmeenergie Erdgas in konventionellen Gasthermen ersetzt, ergeben sich zusätzliche CO<sub>2</sub>-Einsparungen. Beide zusammen bilden das Substitutionspotential für Kohlendioxid einer Biogasanlage mit BHKW. Im Falle der Biomethanaufbereitung wird die nach Modul 3 berechnete Energiemenge vollständig als Ersatz von fossilem Erdgas bzw. zur Wärmebereitstellung in einer Gastherme herangezogen.

#### 11.1.6. Modul 6 - Gärrestverwertung

Unter Berücksichtigung einer vorgegebenen Abbaurates der eingebrachten organischen Trockensubstanz in der Fermenter wird das entstehende Gärrestvolumen mittels Anhaltswerten für die Masseverluste der jeweiligen Substrate während des anaeroben Abbaus ermittelt. Je nach oTS-Gehalt des jeweiligen Substrates ergibt sich daraus in Summe die Gärrestmenge, welche verwertet werden muss. Als Verwertungsverfahren können im BioZem-Modell die Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen, ein Luftstripp-Verfahren oder das Ionentauscher-Loop-Stripping gewählt werden. Im Falle der landwirtschaftlichen Ausbringung werden unter düngemittelrechtlichen Vorgaben die notwendige Ausbringungsfläche bzw. die benötigte Zwischenlagerkapazität berechnet. Unter der Vorgabe spezifischer Transportkosten können aus diesen Daten die Gesamtkosten für die Ausbringung ermittelt werden (Basis: geschlossenes, betoniertes Gärrestlager für Zwischenlagerung). Bei den Strippverfahren werden die spezifischen Substratbehandlungskosten nach Kapitel 10.4.2 für die Betriebs- und Investitionskostenschätzung herangezogen und an das Modul 7 (Wirtschaftlichkeitsanalyse) übermittelt. Außerdem wird auf Basis von Anhaltswerten für den  $\text{NH}_4^+$ -Gehalt des Gärrestes die gewinnbare Ammoniummenge abgeschätzt.

#### 11.1.7. Modul 7 - Wirtschaftlichkeitsanalyse

Um die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Anlagenvarianten abschätzen zu können, müssen die Investitions- und Betriebskosten in Abhängigkeit der Anlagengröße abgeschätzt werden. Dafür wurden die Berechnungsschemata mehrerer Literaturmodelle erhoben und die Ergebnisse der Modelle miteinander verglichen.

Nach KEYMER et. al [99] können die Investitionskosten für eine Biogasanlage mit BHKW mittels spezifischen Kostenfaktoren in Abhängigkeit der Anlagengröße abgeschätzt werden, Betriebskosten werden nicht gesondert angeführt. EDER und SCHULZ [18] wiederum geben Anhaltswerte für wichtige Einzelkomponenten von Biogasanlagen an, konzentrieren sich in ihren Erhebungen aber vorwiegend auf landwirtschaftliche Anlagen. Die Berechnungen von DEUBLEIN und STEINHAUSER [5] basieren auf geschätzten spezifischen Kosten pro  $\text{m}^3$  Fermentervolumen einer landwirtschaftlichen Anlage. DÖHLER et al. [100] gliedern ihre Berechnungen nach den wichtigsten Anlagenbaugruppen und geben Investitions- und Betriebskosten für mehrere exemplarische Biogasanlagen an. Alle angeführten Modelle konzentrieren sich bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung auf die Verstromung mittels BHKW. Mit Ausnahme von DÖHLER et al. (eine Anlage) werden in den anderen Literaturmodellen keine Kosten für die Aufbereitung des Rohbiogases auf Erdgasqualität (Biomethan) angegeben.

Letztlich wurden die Wirtschaftlichkeitsberechnungen auf Basis von publizierten Daten der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. durchgeführt (HOFMANN et al., [101]). In dieser Publikation werden Investitions- und Betriebskostenschätzungen für Biogasanlagen mit einer Gasproduktion von 50, 250 und 500  $\text{Nm}^3/\text{h}$  aus Gülle und NaWaRos angegeben, wobei die Kosten für die Rohbiogasproduktion, die Entschwefelung, die Gasverwertung mittels BHKW und die Kosten einer Gasaufbereitung auf Erdgasqualität mittels Druckwasserwäsche (DWW) und Druckwechselwäsche (PSA) sowie die Einleitungskosten ins Erdgasnetz in Abhängigkeit der

Anlagengröße gesondert angeführt werden. Dieser modulare Aufbau ermöglicht eine Ableitung von spezifischen Investitions- und Betriebskosten in Abhängigkeit der Biogasproduktion für alle in den vorliegenden Erhebungen relevanten Anlagenkonstellationen. Dadurch ist eine freie Skalierung der Biogasanlagengröße im BioZem-Modell möglich. Die Daten von HOFMANN et al. stammen aus dem Jahr 2006 und werden mittels des harmonisierten Verbraucherpreisindex auf aktuelle Kosten für das Jahr 2012 umgerechnet.

Zur Ermittlung betriebswirtschaftlicher Kenndaten der drei definierten Anlagenkonstellationen werden folgende Kostenblöcke berücksichtigt (Abbildung 70):

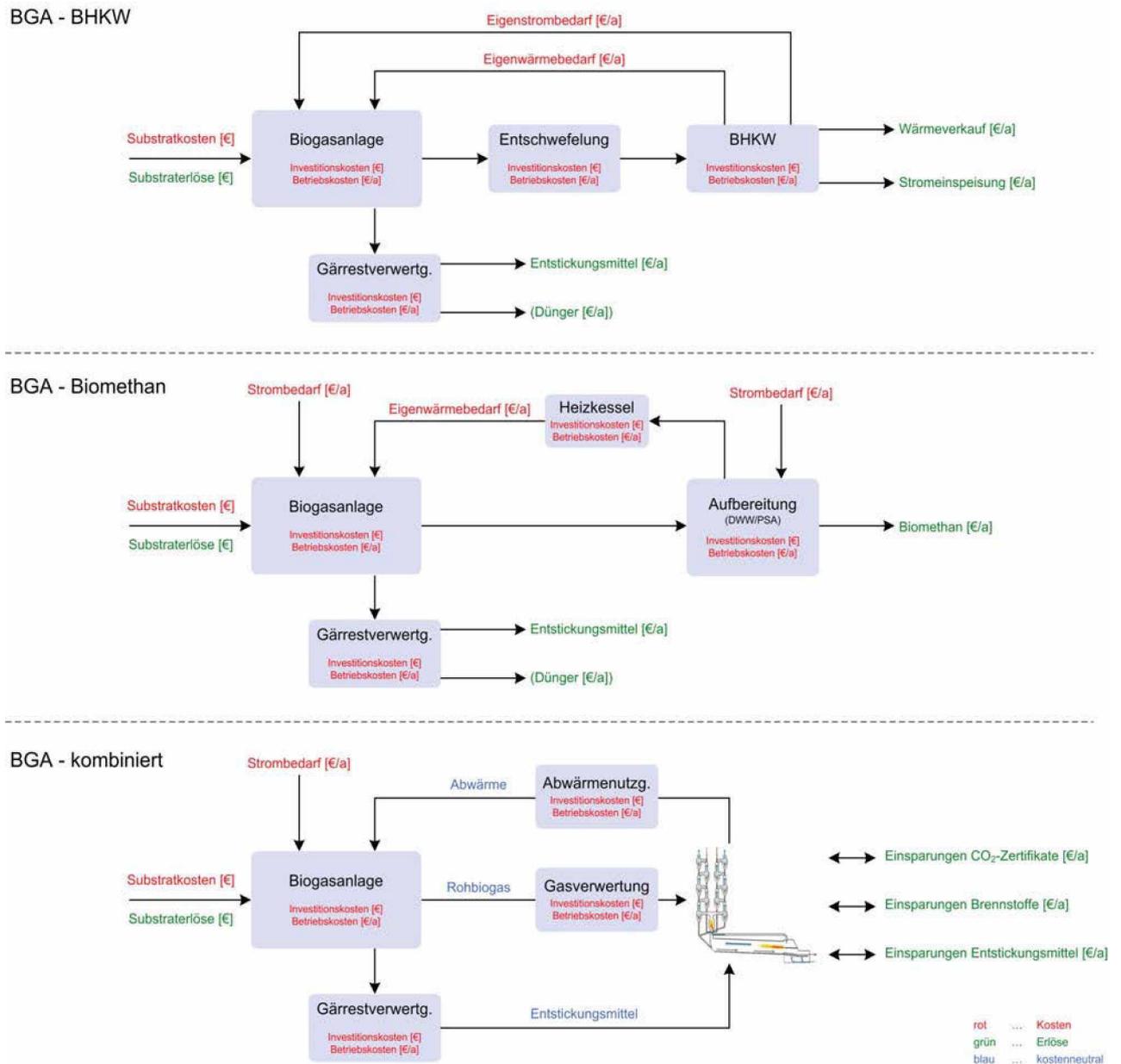


Abbildung 70 - Berücksichtigte Kostenblöcke in der Wirtschaftlichkeitsanalyse des BioZem-Modells

Bei der Verstromung werden die vier Blöcke Biogasanlage, Gärrestverwertung, Entschwefelung und Blockheizkraftwerk bei der Ermittlung der Investitions- und Betriebskosten berücksichtigt. Die Erlöse ergeben sich aus der Stromeinspeisung und dem Abwärmeverkauf unter Abzug des Eigenbedarfs der Anlage. Für die Biomethanproduktion werden anstelle der Entschwefelung und

des BHKW die Betriebs- und Investitionskosten einer Aufbereitungsanlage (DWW oder PSA) angesetzt. Zusätzlich dazu wird ein Heizkessel zur Deckung des Eigenwärmebedarfs benötigt. Der Strombedarf wird aus dem Stromnetz gedeckt. Die kombinierte Anlage bezieht ihre Erlöse aus den Einsparungen von Brennstoffen, Entstickungsmittel und CO<sub>2</sub>-Emissionen im Zementwerk. Dabei wird der Anlagenverbund als Gesamtsystem betrachtet. Alternativ dazu könnten auch direkte Erlöse für die Bereitstellung des Rohbiogases und des Entstickungsmittels angesetzt werden, welche durch die angeführten Einsparungen am Zementwerk gedeckt werden. Im Falle der kombinierten Anlage werden weiters Zusatzkosten für die Gasverwertung im Zementwerk und die Abwärbereitstellung veranschlagt. Diese werden mittels einer Ausgleichsfunktion basierend auf fixen Mindestkosten und einem größenabhängigen Kostenzuschlag nach folgender Formel berechnet (Basis: Lieferanteninformationen über Kosten für Gasbrennersystem und Wärmetauscher für die Abwärbereitstellung vom Zementwerk):

$$K_{\text{komb.}} = K_{\text{A fix komb.}} + \left( \frac{\dot{V}_{\text{BGA}}}{500} \right) * K_{\text{B fix komb.}} \quad (\text{Glg.55})$$

mit  $K_{\text{komb.}}$  ... Kosten Anlagenkombination [€]

$K_{\text{A fix komb.}}$  ... Kostenfaktor A = 50000 [€]

$K_{\text{B fix komb.}}$  ... Kostenfaktor B = 125000 [€]

$\dot{V}_{\text{BGA}}$  ... Produktionskapazität Biogasanlage  $\left[ \frac{\text{Nm}^3 \text{ Rohbiogas}}{h} \right]$

Die Substratkosten und die Gärrestaufbereitungskosten werden im BioZem-Modell für alle drei Anlagen gleich angesetzt, wobei letztere aus dem Modul 6 (Gärrestverwertung) übernommen werden. Die Kosten für CO<sub>2</sub>-Zertifikate, der aktuelle Erdgaspreis und die Preise für sonstige fossile Brennstoffe bzw. Strom werden auf Grundlage von publizierten Daten der Energie-Control Austria und der Statistik Austria abgeleitet [102-104] bzw. aufgrund von Anhaltswerten nach Rücksprache mit Lieferanten bestimmt. Die Erlöse aus dem Verkauf von Abwärme und Entstickungsmittel (Ersatz von Harnstoff) werden nach marktüblichen Preisen berechnet. Alle angeführten Werte können auch vom Benutzer selbst geändert oder angepasst werden (siehe dazu auch Anhang, Ein- und Ausgabeparameter des BioZem-Modells).

Die Berechnung der betriebswirtschaftlichen Kenndaten erfolgt nach klassischen Methoden der statischen und dynamischen Investitionsrechnung. Dabei werden die Kapitalkosten durch Addition der jährlichen, linearen Abschreibungen und der kalkulatorischen Zinsen ermittelt. Letztere ergeben sich durch Multiplikation des durchschnittlich gebundenen Kapitals (Hälfte der Investitionskosten) mit dem kalkulatorischen Zinssatz. Betriebskosten und Kapitalkosten bilden zusammen die jährlichen Gesamtkosten für den jeweiligen Anlagenbetrieb. Durch Abzug der Gesamtkosten vom Erlös ergibt sich der Gewinn. Werden Gewinn und kalkulatorische Zinsen addiert und durch das durchschnittliche, gebundene Kapital dividiert, ergibt sich die Rendite. Im Rahmen der dynamischen Investitionsrechnung werden der Kapitalertrag, die Rentabilität, der Kapitalwert, die Annuität und der interne Zinsfuß berechnet.

Die Berechnung der Energiegestehungskosten erfolgt, indem die jährlichen Gesamtkosten durch den nutzbaren Energieoutput der jeweiligen Anlagenkonstellation dividiert werden (BGA-BHKW: Strom und Wärme; BGA-Biomethan: Energieinhalt Biomethan; BGA-kombiniert: Energieinhalt Rohbiogas). Im Falle der Aufbereitung auf Erdgasqualität werden je nach Anlagengröße die Gesamtkosten für das günstigere Aufbereitungsverfahren (DWW oder PSA) zur Berechnung herangezogen.

### 11.2. Durchführung einer Beispielrechnung im BioZem-Modell

Auf den folgenden Seiten werden Auszüge aus den Berechnungsergebnissen des BioZem-Modells für die drei Anlagenkonstellationen BGA-BHKW, BGA-Biomethan und BGA-kombiniert präsentiert. Dabei wird von einer Biogasanlage mit einer Rohbiogasproduktion von 250 Nm<sup>3</sup>/h und einem Zementwerk mit einer Jahresproduktion von 440.000 t Klinker ausgegangen. Diese Produktionsdaten entsprechen den in den Erhebungen des Kapitels 9 gewählten Anlagengrößen. Außerdem wurden die in Tabelle 28 angeführten Grundparameter für die Berechnungen im BioZem-Modell vorgegeben.

Tabelle 28 - Parameter und Grunddaten für die Beispielrechnung im BioZem-Modell

Parameter	Einheit	Wert	Anmerkung
Raubelastung im Fermenter	[kg <sub>oTS</sub> / m <sup>3</sup> *d]	3,5	reale BGA: 1 - 5
Abbaurrate organische Trockensubstanz	[%]	90	
k-Wert Fermenterwand	[W / m <sup>2</sup> *K]	0,5	reale BGA: ~ 0,2 bis 2
Dichte Substratmischung	[kg / m <sup>3</sup> ]	1000	überwiegend Wasser
Wärmekapazität Substratmischung	[kJ / kg*K]	4,2	überwiegend Wasser
Volumszuschlagsfaktor Fermenter	[-]	1,2	
H/D-Verhältnis Fermenter	[-]	0,5	
kritische Fermentergröße bis Teilung	[m <sup>3</sup> ]	5000	reale BGA: bis 10.000 m <sup>3</sup> möglich
Fermentertemperatur	[°C]	35	mesophil
mittlere Substrattemperatur	[°C]	15	bei Lagerung
mittlere Außentemperatur	[°C]	10	Annahme für Österreich
Substratzulauftemperatur in Fermenter	[°C]	45	10°C über Fermentertemperatur
Wirkungsgrad Biomethannutzung	[%]	85	Heizkessel bzw. Gastherme
elektrischer Wirkungsgrad BHKW	[%]	35	
Strompreis Industrie	[ct/kWh]	10,62	[102]
Erdgaspreis Industrie	[ct/kWh]	4,73	[103]
CO <sub>2</sub> -Zertifikate	[€/t]	7,0	[105]
Abwärmennutzungsgrad BHKW	[%]	100	
Abwärmeverkauf BGA - BHKW	[ct/kWh]	4	
Biomethanverkauf BGA- Biomethan	[ct/kWh]	9,5	
Anlagenutzungsdauer	[a]	15	
Zinssatz	[%]	6	

Als Hauptsubstrat wird im vorliegenden Fall exemplarisch Maissilage verwendet (60 %), als zusätzliche Substrate werden Speisereste (15 %), Schweinegülle (15 %) und Flotatschlamm (10 %) verwendet. Diese Zusammensetzung entspricht in etwa einem typischen Substratmix einer Biogasanlage in Österreich (vgl. Abbildung 3). Durch gezielte Wahl der Einsatzmenge an Maissilage wird die Biogasproduktion und somit die Anlagengröße gesteuert. Im Falle einer Biogasproduktion von 250 Nm<sup>3</sup>/h müssen 26.064 kg Maissilage pro Tag eingesetzt werden (Abbildung 71).

Substratdefinition		1	2	3	4	
		Maissilage	Speisereste	Schweinegülle	Flotatschlamm	Summe
Substratmenge	[kg FM/d]	26060	6515	6515	4343	43433
	[t/a]	8687	2172	2172	1448	14478
Substratmix	[%]	60.0	15.0	15.0	10.0	100.0
Biogasausbeute	[Nm <sup>3</sup> /d]	4691	638	109	2060	7499
Methanausbeute	[Nm <sup>3</sup> /d]	2533	383	63	1123	4102
Massenverlust anaerober Abbau	[kg oTS/d]	7036	821	246	1454	9558
Substratkosten	[€/t FM]	20.0	-10.0	0.0	-15.0	

Abbildung 71 - Eingesetzte Substratmischung der Beispielanlage (Auszug aus dem BioZem-Modell)

Auf Grundlage dieser Substratdefinition ergeben sich die in Abbildung 72 dargestellten Auslegungsdaten der Biogasanlage.

<b>Gasausbeute</b>	
Sicherheitsfaktor Gasproduktion	0.8 [-]
Biogasausbeute	250.0 [Nm <sup>3</sup> /h]
Methankonzentration	54.7 [%]
Energieinhalt Methan	35.9 [MJ/m <sup>3</sup> ]
theoretischer Energiewert Rohbiogas	11.91 [GWh/a]
elektrische Leistung BHKW	521 [kW <sub>el</sub> ]

<b>Fermenterauslegung</b>	
Volumenstrom Substrat	140.3 [m <sup>3</sup> /d]
oTS-Substratmix	75.7 [kg oTS/m <sup>3</sup> ]
TS-Gehalt Substratmix	8.0 [%]
Nettovolumen Fermenter	4163 [m <sup>3</sup> ]
errechnete Faulraumbelastung	2.55 [kg oTS / m <sup>3</sup> *d]
mittlere Verweilzeit	30 [d]
Bruttovolumen Fermenter	4995.4 [m <sup>3</sup> ]

<b>Eigenwärmebedarf Biogasanlage</b>	
Energiebedarf Substratvorwärmung	1.56 [GWh/a]
Fermenter 1	
Durchmesser	23.3 [m]
Höhe	11.7 [m]
Fermenterfläche mit Abwärmeverlusten	1284 [m <sup>2</sup> ]
Abwärmeverluste Fermenter	0.13 [GWh/a]
Sicherheitszuschlagsfaktor	1.2 [-]
Summe Wärmebedarf BGA	2.02 [GWh/a]

Abbildung 72 - Auslegungsdaten der Beispielanlage (Auszug aus BioZem-Modell)

Der prognostizierte Energieinhalt des produzierten Biogases reicht für den Betrieb eines BHKW mit 521 kW elektrischer Leistung aus. Zur Einhaltung einer mittleren Verweilzeit von 30 Tagen ist bei einem vorgegebenen TS-Gehalt von 8 % ein Brutto-Fermentervolumen von rund 4996 m<sup>3</sup> notwendig (Faulraumbelastung 2,55 [kg<sub>oTS</sub>/ m<sup>3</sup>\*d]). Da dies unter der vorgegebenen, kritischen

Fermentergröße liegt (5000 m<sup>3</sup>) wird nur ein Fermenter benötigt. Aus diesen Auslegungsdaten kann der Eigenwärmebedarf der Biogasanlagen berechnet werden. Hier ergeben sich Abweichungen zu den Berechnungen in Kapitel 9.2, da der Eigenwärmebedarf im BioZem-Modell über eine gesonderte Wärmebilanz berechnet wird (Substratvorwärmung und Fermenterabwärmeverluste). Der Eigenwärmebedarf der vorliegenden Beispielanlage ist mit 2,02 GWh/a um etwa 0,22 GWh/a höher als in der Bilanzierung des Kapitels 9.2 (vgl. Abbildung 48; 1,80 GWh/a). Es zeigt sich allerdings eine gute Übereinstimmung der Daten aus der Wärmebilanz mit den in besagtem Kapitel erhobenen Anhaltswerten. In weiterer Folge können die Gesamt-Energiebilanzen der drei Anlagenkonstellationen berechnet werden (Abbildung 73).

<b>Energiebilanz BGA - BHKW (250 Nm<sup>3</sup>/h)</b>		
Strombedarf	0.30	[GWh/a]
Wärmebedarf	2.02	[GWh/a]
gesamter Energieinput Anlage	11.91	[GWh/a]
Energieoutput (Abwärme)	3.33	[GWh/a]
Energieoutput (Strom)	3.87	[GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	60.5	[%]

<b>Energiebilanz BGA - Biomethan (250 Nm<sup>3</sup>/h)</b>		
Strombedarf	0.77	[GWh/a]
Wärmebedarf (abzgl. Schwachgasnutzung)	1.93	[GWh/a]
gesamter Energieinput Anlage	12.68	[GWh/a]
Energieoutput (Biomethan)	9.54	[GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	75.2	[%]
Wirkungsgrad Biomethannutzung	85	[%]
produzierte Energie aus Biomethan	8.11	[GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad (inkl. dezentrale Gasnutzung)	64.0	[%]

<b>Energiebilanz BGA - kombiniert (250 Nm<sup>3</sup>/h)</b>		
Strombedarf	0.30	[GWh/a]
Wärmebedarf	2.02	[GWh/a]
gesamter Energieinput Anlage	14.23	[GWh/a]
Energieoutput (Rohbiogas)	11.79	[GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	82.8	[%]

Abbildung 73 - Energiebilanzen der drei Anlagentypen (Auszug aus BioZem-Modell)

Die Biomethananlage weist dabei mit 0,77 GWh/a den höchsten Strombedarf auf, welcher durch den Betrieb der zusätzlichen Aufbereitungsanlage zustande kommt. Der Wärmebedarf ist etwas geringer als bei den anderen Anlagen, da durch die Verwertung des Schwachgases aus der Biomethanaufbereitung ein Teil der notwendigen Wärmeenergie zur Verfügung gestellt werden kann. Vom Energieoutput und Anlagenwirkungsgrad ist die kombinierte Biogasanlage mit 11,79 GWh bzw. 82,8 % jene Anlage mit den höchsten erzielten Werten. Aus dem errechneten Energieoutput der Beispielanlagen können zusammen mit der Energiebilanz des Zementwerkes (Jahresproduktion: 440.000 t Klinker) die CO<sub>2</sub>-Bilanzen der jeweiligen Anlagen errechnet werden (Abbildung 74).

<b>Energiebilanz Zementwerk (440000 t Klinker/a)</b>		
Primärenergiebedarf	445.6	[GWh/a]
nutzbare Abwärme (Rohgas, Klinkerkühler)	46.65	[GWh/a]
Primärenergiebedarf (fossile Brennstoffe)	264.2	[GWh/a]
Energieoutput BGA - kombiniert (Rohbiogas)	11.79	[GWh/a]
Substitutionsrate fossiler Energieträger	4.46	[%]

<b>CO<sub>2</sub>-Bilanz BGA-BHKW (250 Nm<sup>3</sup>/h)</b>		
CO <sub>2</sub> -Einsparungen Strom	757	[t/a]
substituierbare Wärmemenge durch KWK	3.33	[GWh/a]
substituierbare Erdgasmenge	378934	[Nm <sup>3</sup> /a]
CO <sub>2</sub> -Einsparungen Wärme	1042	[t/a]
CO <sub>2</sub> -Einsparungen gesamt	<b>1799</b>	[t/a]

<b>CO<sub>2</sub>-Bilanz BGA-Biomethan (250 Nm<sup>3</sup>/h)</b>		
substituierbare Wärmemenge Biomethannutzung	7.21	[kWh/a]
substituierbare Erdgasmenge	818795	[Nm <sup>3</sup> /a]
CO <sub>2</sub> -Einsparungen gesamt	<b>2252</b>	[t/a]

<b>CO<sub>2</sub>-Bilanz BGA-kombiniert (250 Nm<sup>3</sup>/h)</b>		
CO <sub>2</sub> -Einsparungen Erdgas	2948	[t/a]
CO <sub>2</sub> -Emissionen aus Strombedarf BGA	57	[t/a]
CO <sub>2</sub> -Einsparungen gesamt	<b>2890</b>	[t/a]

Abbildung 74 - Energiebilanz Zementwerk und CO<sub>2</sub>-Bilanz der drei Anlagenkonstellationen (Auszug aus BioZem-Modell)

Der Primärenergiebedarf des Zementwerks beträgt 445,6 GWh/a, wobei davon 264,2 GWh/a aus fossilen Brennstoffen gedeckt werden. Die nutzbare Abwärme aus Klinkerkühlerabluft und Rohgasrestenergie beträgt 46,65 GWh/a. Diese übersteigt den notwendigen Wärmebedarf der Biogasanlage (2,02 GWh) um ein Vielfaches.

Im vorliegenden Beispiel wird von einer mittels Biogas bereitgestellten Energiemenge von 11,79 GWh ausgegangen. Bei einem mittleren Brennstoffmix eines Zementwerks in Österreich werden ca. 3,4 % des thermischen Energiebedarfs (im Beispiel 15,27 GWh pro Jahr) durch Erdgas gedeckt [56]. Werden davon 11,79 GWh durch Biogas ersetzt, ergeben sich CO<sub>2</sub>-Einsparungen in der Höhe von 2948 t/a bzw. eine Substitutionsrate bezogen auf den fossilen Brennstoffeinsatz von 4,46 %. Da im Falle der thermischen Nutzung von Rohbiogas der Strombedarf der Biogasanlage durch Zukauf erfolgt, werden die bei der Stromproduktion in Österreich entstehenden CO<sub>2</sub>-Emissionen abgezogen. Dadurch ergeben sich in Summe Einsparungen von 2890 t/a. Im Vergleich dazu können die CO<sub>2</sub>-Einsparungen einer konventionellen Biogasanlage mit BHKW mit 1799 t/a beziffert werden. Im Falle der Biomethanaufbereitung führt der Ersatz von fossilem Erdgas durch Biomethan zu CO<sub>2</sub>-Einsparungen von 2252 t/a.

Zusammen mit den Kosten und Erlösen der Gärrestverwertung (Modul 6), welche im Beispiel nach dem Ionentauscher-Loop-Stripping erfolgt, werden aus den ermittelten Daten in Modul 7 die Erlöse, Betriebs- und Investitionskosten für den jeweiligen Anlagentyp bestimmt. Daraus werden die betriebswirtschaftlichen Daten berechnet (Abbildung 75).

<b>Wirtschaftlichkeitsdaten</b>				
		<b>BGA - BHKW</b>	<b>BGA - Biomethan</b>	<b>BGA - kombiniert</b>
Investitionskosten	[€]	1 869 989	2 673 705	1 431 571
Betriebskosten	[€/a]	457 535	460 059	352 470
Erlöse	[€/a]	714 002	846 477	568 015
Kapitalkosten gesamt	[€/a]	180 766	258 458	138 385
Gesamtkosten	[€/a]	638 300	718 517	490 855
Gewinn	[€/a]	75701	127959	77160
Gestehungskosten Rohbiogas	[ct/kWh]	5.4	6.0	4.1
Energiegestehungskosten	[ct/kWh]	8.9	8.9	4.2
Gestehungskosten Strom	[ct/kWh]	16.5	-	-
Rendite	[%]	14.1	15.6	16.8

<b>Dynamische Investitionsrechnung</b>				
Kapitalwert	[€]	17631	170362	154859
Annuität	[€]	1815	17541	15945
Kapitalendwert	[€]	42254	408282	371129
Interner Zinsfuß	[%]	6.2	7.3	8.2
dynamische Amortisationsdauer	[a]	9.9	9.2	8.7

Abbildung 75 - Wirtschaftlichkeitsdaten der Beispielanlagen (Auszug aus BioZem-Modell)

Abbildung 75 zeigt, dass die Biogasanlage mit Biomethanaufbereitung mit den höchsten Investitionskosten zu Buche schlägt. Im vorliegenden Fall erfolgt die Aufbereitung mittels PSA-Verfahren, welches bezüglich der Gesamtkosten bis zu einer Rohbiogasproduktion von etwa 300 Nm<sup>3</sup>/h günstiger im Vergleich zur Druckwasserwäsche (DWW) ist. Laut TRAGNER et al. liegen die durchschnittlichen Investitionskosten für eine Biogasanlage mit einer installierten BHKW-Leistung von über 500 kW<sub>el</sub> bei mindestens 1,4 Mio. € [4]. Laut KEYMER et al. kann man bei spezifischen Investitionskosten von 3250 €/kWh<sub>el</sub> für die Beispielanlage BGA-BHKW von Investitionskosten in der Höhe von knapp 1,7 Mio. € ausgehen [99]. Diese beiden überschlägigen Anhaltswerte stimmen mit den errechneten Investitionskosten von 1,87 Mio € gut überein.

Die kombinierte Anlage weist die niedrigsten Investitionskosten der drei Anlagentypen auf, da die Kosten für ein Gasbrennersystem zur Rohbiogasverwertung niedriger sind als für ein der Rohbiogasproduktion entsprechendes BHKW bzw. eine Biomethanaufbereitung. Dadurch sind auch die Betriebskosten geringer, wodurch in Summe die Energiegestehungskosten mit 4,2 ct/kWh deutlich niedriger sind als bei den Vergleichsanlagen (beide 8,9 ct/kWh). Die reinen Stromgestehungskosten der BHKW-Anlage übersteigen im vorliegenden Fall mit 16,5 ct/kWh den garantierten Einspeisetarif (15 ct/kWh), weshalb die Nutzung und der Verkauf von Abwärme für einen wirtschaftlichen Anlagenbetrieb essentiell sind.

Die Gärrestverwertung mittels Ionentauscher-Loop-Stripping verursacht rund 250.000€ an zusätzlichen Investitionskosten, die Betriebskosten können durch den Verkauf von Entstickungsmittel auf unter 40.000 €/a gesenkt werden.

Die Ergebnisse der Investitionsrechnungen zeigen, dass die kombinierte Anlage durch die niedrigeren Investitionskosten und Gewinne im Vergleich zur Biomethanaufbereitung zwar einen niedrigeren Kapitalwert und eine niedrigere Annuität aufweist, allerdings bezüglich der Rendite, des internen Zinsfußes und der dynamischen Amortisationsdauer zu bevorzugen ist.

### 11.2.1. Interpretation der Ergebnisse der Beispielrechnung

Die Berechnungen bezüglich CO<sub>2</sub>-Einsparungen zeigen, dass bei den konventionellen Anlagen (BGA-BHKW und BGA-Biomethan) durch den im Vergleich zu einem Verbundsystem niedrigeren Anlagenwirkungsgrad (vgl. Kapitel 9) die eingesparten CO<sub>2</sub>-Mengen geringer sind als bei der direkten thermischen Verwertung im Verbundsystem. Im Falle der Verstromung sind die Einsparungen allerdings über dieses Maß hinausgehend noch geringer. Der Grund liegt darin, dass beim Ersatz von konventionellem Strom durch Biogasstrom berücksichtigt werden muss, dass auch der konventionelle Strom zum Teil aus CO<sub>2</sub>-neutralen Quellen stammt. Angenommen der konventionelle Strom würde z.B. zu 100 % aus Wasserkraft gedeckt werden, so würde sich durch die Einspeisung von Strom aus Biogas hinsichtlich der CO<sub>2</sub>-Emissionen der Stromerzeugung keine Verbesserung ergeben. Wenn also der Anteil CO<sub>2</sub>-neutraler Energiequellen am Strommix hoch ist, sind die erreichbaren CO<sub>2</sub>-Einsparungen bei der Biogasverstromung entsprechend geringer als bei der Biomethanerzeugung oder der direkten thermischen Verwertung. In Ländern wie Österreich mit einem hohen Wasserkraftanteil oder z.B. Frankreich mit einem hohen Anteil an Kernenergie an der Stromerzeugung sind solche Überlegungen als durchaus relevant anzusehen.

Im Falle der gewählten Rahmenbedingungen der Beispielrechnung zeigt sich, dass die kombinierte Anlage die niedrigsten Gesamtkosten und damit die niedrigsten Energiegestehungskosten aufweist. Letztlich hängt die Investitionsentscheidung stark von den Rahmenbedingungen des Marktes ab. Sensibilitätsanalysen mittels BioZem-Modell zeigen, dass die Wirtschaftlichkeit der konventionellen Anlagen im Wesentlichen von den Substratkosten und den erzielbaren Erlösen für den Abwärmeverkauf (BGA-BHKW) bzw. die Biomethanabgabe (BGA-Biomethan) abhängen. Im gewählten Beispiel müssen die Erlöse für die Abwärme mindestens 3,93 ct/kWh und für den Biomethanverkauf zumindest 9,26 ct/kWh betragen, um einen kostenneutralen Betrieb der Anlagen zu ermöglichen (Kapitalwert = 0). Bereits geringe Veränderungen in diesen Parametern können zu einer positiven oder negativen Veränderung in den Wirtschaftlichkeitsdaten führen.

Aufgrund des hohen Wirkungsgrades des Gesamtsystems weist die kombinierte Biogasanlage eine höhere Flexibilität hinsichtlich der Substratkosten auf, d.h. innerhalb der Grenzen eines wirtschaftlichen Anlagenbetriebes sind im Vergleich zu konventionellen Anlagen auch höhere Substratpreise möglich. Der Einfluss der Einsparung von CO<sub>2</sub>-Zertifikaten ist im Falle der kombinierten Anlage als gering einzuschätzen (< 4 % der Gesamterlöse), weshalb die Wirtschaftlichkeit der Verbundanlage nicht unmittelbar durch den CO<sub>2</sub>-Zertifikatspreis oder die Höhe der eingesparten CO<sub>2</sub>-Menge bestimmt wird. Der Haupteinflussfaktor liegt im industriellen Erdgaspreis, welcher die Einsparungen bei den fossilen Brennstoffen festlegt.

Grundsätzlich ist die Investition in eine kombinierte Anlage im Vergleich zu konventionellen Anlagen bei einer Rohbiogasproduktion von 250 Nm<sup>3</sup>/h vom wirtschaftlichen Standpunkt aus vorteilhafter.

### 11.3. Vergleich der Energiegestehungskosten in Abhängigkeit der Rohbiogasproduktion

Da in der Beispielrechnung eine fixe Größe der Biogasanlage angenommen wurde, stellt sich die Frage, wie sich die Wirtschaftlichkeit der gewählten Anlagenkonstellationen bei einer Veränderung der Anlagengröße bzw. der Rohbiogasproduktion verhält. Da die Wirtschaftlichkeit von sehr vielen Einflussfaktoren abhängt (so sind z.B. die erzielbaren, spezifischen Wärmeerlöse von der Menge und dem Preis der verkaufbaren Abwärme abhängig), werden im Folgenden ausschließlich die Energiegestehungskosten in Abhängigkeit der Anlagengröße mittels BioZem-Modell berechnet. Diese erlauben einen Vergleich allein aufgrund der Investitions- und Betriebskosten der verschiedenen Anlagentypen. Grundsätzlich werden dieselben Randbedingungen wie in der Beispielrechnung angewendet (Tabelle 28). Abbildung 76 zeigt die Energiegestehungskosten in Abhängigkeit der Rohbiogasproduktion bzw. der installierten BHKW-Leistung.

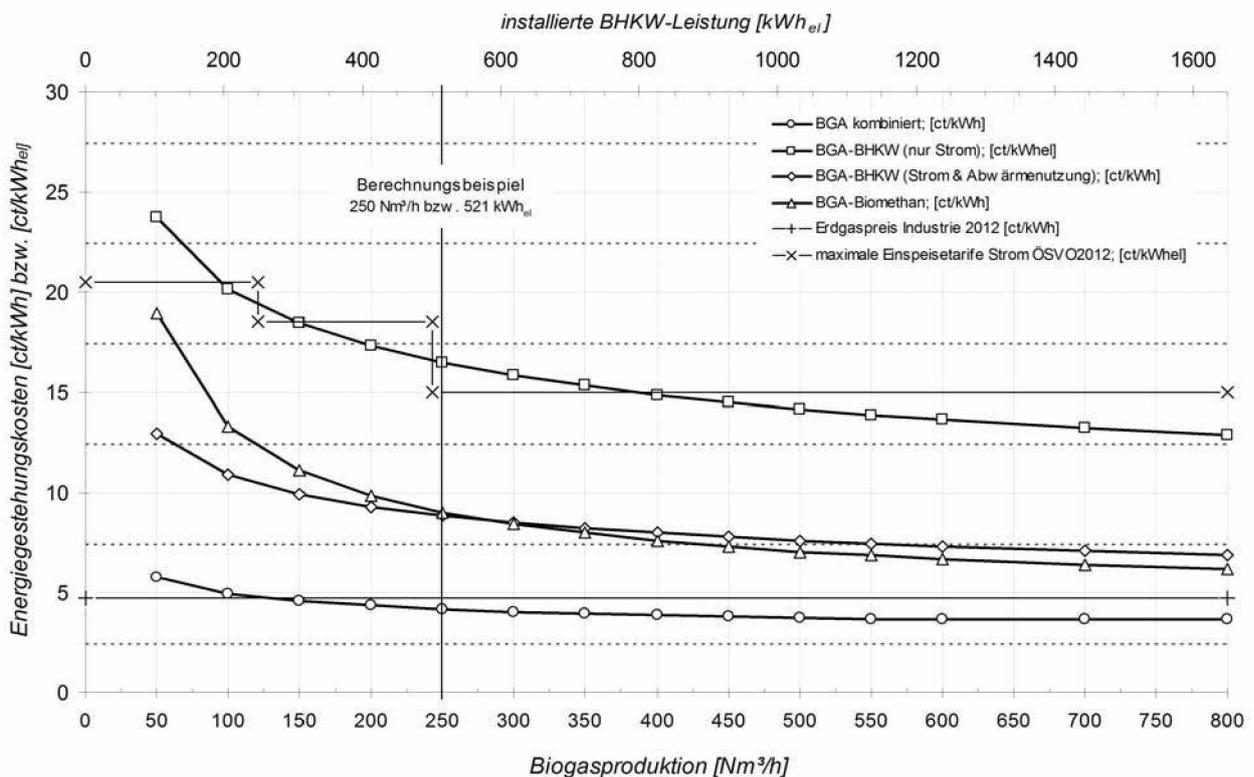


Abbildung 76 - Energiegestehungskosten in Abhängigkeit der Biogasproduktion

Die Auftragung der Energiegestehungskosten über die Rohbiogasproduktion in Abbildung 76 zeigt die typische Kostendegression mit steigender Produktionsrate („economies of scale“). Die Gestehungskosten für elektrische Energie mittels BHKW liegen zwischen 13 und 24 ct/kWh und damit teilweise - wie im Falle der Beispielanlagen in Kapitel 11.2 gezeigt - unter den Einspeisetarifen der ÖSVO 2012. Erst durch die simultane Nutzung von Abwärme können die Gestehungskosten für Energie gesenkt werden, bei 100 %-iger Abwärmenutzung liegen diese

zwischen 7 und 13 ct/kWh. Je nach Abwärmenutzungsgrad liegen die Energiegestehungskosten realer Anlagen mit BHKW zwischen diesen beiden Grenzkurven.

Im Falle der Biomethanproduktion aus Biogas ist die Kostendegression aufgrund der hohen Investitions- und Betriebskosten der Aufbereitungsanlagen stärker ausgeprägt als bei BHKW-Anlagen. Ab einer Biogasproduktion von 250 Nm<sup>3</sup> und darüber sind die Energiegestehungskosten niedriger als bei Biogasanlagen mit BHKW.

Die Energiegestehungskosten in kombinierten Anlagen sind bedingt durch den Wegfall von BHKW und Aufbereitungsaggregaten sowie einen höheren Gesamtwirkungsgrad deutlich geringer als in konventionellen Anlagen. Ab einer Rohbiogasproduktion von etwa 125 Nm<sup>3</sup>/h fallen sie sogar unter den für das Jahr 2012 erhobenen, industriellen Erdgaspreis von 4,73 ct/kWh.

## 12. Weitere Aspekte eines Anlagenverbunds

### Substrate

Durch die Gewinnung von Ammonium aus Gärresten (Kapitel 10) kann bezüglich des Substrateinsatzes an Biogasanlagen erreicht werden, dass die mengenmäßigen Limitierungen für Substrate mit hohem Stickstoffanteil, welche eine Hemmung des anaeroben Abbauvorgangs verursachen können, aufgehoben oder zumindest nach oben korrigiert werden kann. Im Falle kombinierter Anlagen können so Substrate eingesetzt werden, welche sich für die Biogasproduktion eignen, für eine direkte Verbrennung im Zementprozess aber nicht in Frage kommen. Wichtige Parameter für die Beurteilung, ob sich ein Stoff für die thermische Nutzung in einem Zementwerk eignet, sind unter anderem der Heizwert und der Wassergehalt sowie die Gehalte an Stickstoff, Chlor, Schwefel, Asche und sowie die Art der notwendigen Vorbehandlung für einen Einsatz an den primären und sekundären Feuerungssystemen. Beispiele für Biogassubstrate, die sich aufgrund der Verbrennungseigenschaften nicht für eine direkte thermische Verwertung eignen sind unter anderem Gülle, Brauerei-, Molkerei- und ähnliche Nahrungsmittelrückstände sowie landwirtschaftliche Reststoffe mit einem hohen Wasser- und/oder Stickstoffgehalt. Die inhomogene Zusammensetzung von Schlachtabfällen, Speiseresten aus Großküchen und Kantinen oder ähnlichen Substraten verhindert ebenfalls die direkte thermische Verwertung in einem Zementwerk. Generell ist festzuhalten, dass vor dem Hintergrund der aktuellen Problematik um die Mitberücksichtigung der indirekten Landnutzung bei nachwachsenden Rohstoffen und die dadurch bedingt Konkurrenzsituation zur Lebensmittelproduktion („Teller/Tank-Diskussion“) der Einsatz von Abfallstoffen für die Biogasproduktion zu bevorzugen ist. Über den Weg der Biogasproduktion und die simultane Gewinnung eines Entstickungsmittels kann das Spektrum der einsetzbaren Abfallstoffe eines Zementwerks erweitert werden.

### Gasnutzung während Stillstandszeiten Zementwerk

In einem Zementwerk sind zur Wartung der Feuerfestausmauerungen des Drehrohrofens sowie andere Instandhaltungsarbeiten meist mehrere Wochen dauernde, regelmäßige Stillstände für Wartungsarbeiten notwendig. Diese geplanten Stillstände finden grundsätzlich während der Wintermonate statt und können gleichzeitig für eventuelle Wartungsarbeiten an der Biogasanlage genutzt werden. Da der Wartungsaufwand für die Fermenter selbst tendenziell eher gering ist und das Anfahren und Abfahren eines stabilen biologischen Prozesses mit großem Aufwand verbunden ist (notwendiger Impfschlamm beim Anfahren, lange Dauer zur Ausbildung einer stabilen Biozönose), stellt sich die Frage, ob eine vollständige Unterbrechung der Biogasproduktion während der Stillstandszeiten des Zementwerks überhaupt stattfinden sollte. Eine andere Möglichkeit wäre, die Substratzugabe zu drosseln und so die Gasproduktion zu senken. Gleichzeitig könnte ein Teil des Biogases in einem Gaskessel zur vorübergehenden Deckung des Ausfalls der Zementwerksabwärme thermisch verwertet und der andere Teil in einem Gasspeicher zwischengelagert werden. Das während der Stillstandszeit produzierte Biogas könnte dann nach Abschluss der Wartungsarbeiten im Rahmen der energie- und brennstoffintensiven Aufheiz- bzw. Anfahrphase des Drehrohrofens genutzt werden.

### **Logistik**

Zementwerke können auf ein bestehendes Logistiksystem und Übernahmestationen für große Mengen an Fest- und Brennstoffen zurückgreifen, weshalb die Anlieferung und Übernahme von Substraten für die Biogasproduktion gut in die Logistikkette eines Zementwerks eingebunden werden kann.

### **Akzeptanz in der Bevölkerung**

Negativbeispiele für Anlagen, die nicht nach dem Stand der Technik oder ohne Bedachtnahme auf die Eigenheiten eines biologischen Prozesses betrieben wurden, sorgen im Biogasbereich in jüngster Zeit für schlechte Presse und eine gewisse Sensibilisierung der Bevölkerung, vor allem der Nachbarn von Biogasanlagen. So haftet der Biogasproduktion der Makel an, für Geruchsbelästigungen und dadurch bedingte Verschlechterungen der Lebensqualität im unmittelbaren Umfeld verantwortlich zu sein, ein Problem, welches bei ordnungsgemäßem Betrieb der Anlage weitgehend verhindert werden kann. Da allerdings beim Betrieb einer technischen Anlage Störungen und Situationen eintreten können, in denen Emissionen in die Umgebung unvermeidlich sind, stellt die Biogasproduktion an einem Zementstandort eine mögliche Lösung dar, die Geruchsproblematik zu entschärfen. Da die Biogasproduktion und der Substratumschlag in einem industriellen Umfeld stattfinden würden, sind rechtliche Fragestellungen (Mindestabstand zu Nachbarn, zulässige Belästigungen durch Lärm und Emissionen) für einen bestehenden Industriestandort leichter zu lösen als für eine völlig neu zu errichtende Anlage. Zudem werden Biogasanlagen aus Gründen der Wärmenutzung oft nahe an Siedlungsgebiete gebaut, wodurch Probleme vorprogrammiert sind. Die Kopplung an einen bestehenden Industriestandort mit gewachsenen Strukturen kann zu einer erhöhten Akzeptanz in der Bevölkerung führen.

### 13. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Erreichung der Zielvorgabe der EU-Richtlinie 2009/28/EC, nach welcher bis zum Jahr 2020 20 % des Energieverbrauchs durch erneuerbare Energien gedeckt werden sollen, ist der weitere Ausbau erneuerbarer Energiequellen notwendig. Dieser Ausbau ist im Bereich Biogas in Österreich in den letzten Jahren allerdings aufgrund steigender Substratpreise und verfahrensbedingter Nachteile bei der Gasverwertung stark zurückgegangen. Da die Industrie aber auf der ständigen Suche nach Möglichkeiten zur Integration CO<sub>2</sub>-neutraler Technologien und Brennstoffe in ihre Produktionsprozesse ist, können durch den Ansatz einer direkte Kopplung von Biogasanlagen mit Anlagen der Baustoffindustrie, im Speziellen Zementwerken, ein Anlagenverbund geschaffen werden, welcher durch die Nutzung von Synergieeffekten und Stoffkreisläufen gegenüber konventionellen Anlagen im Vorteil ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch theoretische und experimentelle Studien und Versuche die Rahmenbedingungen dieser Kopplung von Biogasanlagen und Zementwerken zu schaffen, wobei vor allem die Bereiche Biogas- und Abwärmenutzung im Anlagenverbund betrachtet werden sollen. Zusätzlich dazu soll die experimentelle und ökonomische Durchführbarkeit eines neuartigen Verfahrens zur Gewinnung eines Entstickungsmittels aus Gärresten untersucht werden. Den Abschluss bildet die Entwicklung eines an beliebige Industriestandorte anpassbaren Berechnungsmodells (BioZem-Modell), welches auf Basis der angestellten technologischen Betrachtungen eine ökonomische und ökologische Beurteilung des Verbundsystems Biogasanlage/Zementwerk ermöglichen soll.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von unaufbereitetem Rohbiogas als Ersatz für fossile Brennstoffe im Rahmen der Rohmehlkalkinierung eines Zementwerks ohne emissionsseitige Einschränkungen möglich ist. Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Siloxane werden ins Rohmehl eingebunden bzw. sind im Vergleich zur Abgasmenge eines Zementwerks in derart geringen Konzentrationen im Biogas vorhanden, dass keine negativen Auswirkungen auf die Gesamtemissionen zu erwarten sind. Die Menge an einsetzbarem Biogas hängt weniger vom Brennstoffbedarf des Zementwerks sondern vorwiegend von der produzierbaren Biogasmenge aufgrund der lokal verfügbaren Substratkapazitäten ab.

Die kurzfristig nutzbaren Abwärmemengen durchschnittlicher Zementwerke (Restenergie in Rohgas und Klinkerkühlerabluft) decken ein Vielfaches des Energiebedarfs selbst von größeren Biogasanlagen mit > 1MW elektrischer Leistung ab und sind daher ebenfalls als nicht limitierend einzustufen. Generell lassen sich durch den Betrieb einer Biogasanlage im Verbund mit einem Zementwerk deutlich höhere Gesamtwirkungsgrade und damit ein höherer Nutzungsgrad der theoretischen Rohbiogasenergie erreichen, als bei konventionellen Anlagen gleicher Größe mit Biogas-Verstromung oder Biomethanaufbereitung.

Die selektive Abtrennung von Ammonium aus der flüssigen Gärrestphase mittels Strippverfahren zur Gewinnung eines Entstickungsmittels für SCR/SNCR-Anlagen ist technisch durchführbar, wobei durch Vorkonzentrierung von Ammonium über ein Ionentauschersystem eine deutliche Reduktion der Gesamtkosten des nachfolgenden Strippverfahrens erreicht werden kann. Grundsätzlich könnte das Ionentauscher-Loop-Stripping aufgrund der bisherigen Ergebnisse auch

als mögliches Gärrestentfrachtungsverfahren abseits des Anlagenverbunds Biogasanlage /Zementwerk eingesetzt werden. Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen könnte als nächster Schritt die Prüfung der Praxistauglichkeit des Verfahrens im Rahmen einer mobilen Kleinanlage erfolgen.

Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Anlagenverbunds wurde ein flexibles Berechnungsmodell entwickelt (BioZem-Modell), welches eine standortspezifische Auslegung und Modellierung des Verbundsystems ermöglicht. Wie gezeigt werden konnte, hängt die Umsetzbarkeit von vielen Einflussfaktoren ab, welche ständigen Veränderungen abhängig von lokalen (Substratpreise) aber auch internationalen Gegebenheiten (Erdgaspreis) unterliegen. Mittels des BioZem-Modells ist es gelungen, ein flexibles, standortspezifisches Tool zu entwickeln, welches in der Lage ist, in Abhängigkeit dieser Veränderungen eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer kombinierten Biogasanlage im Vergleich zu konventionellen Vergleichsanlagen durchzuführen.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, dass die Biogasproduktion in kombinierten Anlagen bedingt durch den Wegfall von BHKW und Aufbereitungsaggregaten sowie einen höheren Gesamtwirkungsgrad deutlich ökonomischer ist als in konventionellen Anlagen. Ab einer Rohbiogasproduktion von etwa 125 Nm<sup>3</sup>/h fallen die Kosten für die Biogasbereitstellung sogar unter den industriellen Erdgaspreis.

Zusammenfassend konnte sowohl die ökonomische wie auch die ökologische Sinnhaftigkeit der räumlichen Kombination einer Biogasanlage mit einem Zementwerk nachgewiesen werden. Dennoch stellt der vorgeschlagene Ansatz vor allem eine standortspezifische Lösung dar, deren Umsetzbarkeit fallweise beurteilt werden muss. Die Zahl der Zementwerke in Österreich ist mit neun möglichen Anlagen allerdings relativ beschränkt. Das BioZem-Modell zeigt aber, dass, wenn die Rahmenbedingungen passen, allein durch die Effekte der Rohbiogas- bzw. Abwärmenutzung der wirtschaftliche Betrieb auch ohne garantierte Einspeisetarife abseits staatlicher Förderungen möglich sein kann. Daher ist das Konzept eines Biogas-Verbundsystems auch für andere Anlagen der Bau- bzw. Grundstoffindustrie (Feuerfestproduktion, Ziegel, Keramik, Kalk, Metallerzeugung u.ä.) denkbar, wodurch das Potential in Frage kommender Standorte erheblich vergrößert wird.

Allein der Bau von fünf neuen Biogasanlagen an passenden Industriestandorten mit einer Rohbiogasproduktion von jeweils 500 Nm<sup>3</sup>/h (entspricht 1 MW elektrischer Leistung pro Anlage) würde in einem Anlagenverbundsystem zur Substitution von fossilen Brennstoffen in der Höhe von rund 120 GWh/a und letztlich zu CO<sub>2</sub>-Einsparungen von über 18.000 t/a führen. Im Vergleich zu den gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen in Österreich (rund 100 Mio t/a; Prognose für 2012 [106]) gelingt dadurch zwar kein wesentlicher Beitrag zur Erreichung der Klimaziele, ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb unabhängig von staatlichen Förderungen trägt aber zur Stärkung und Belebung eines in den letzten Jahren stagnierenden Biogasmarktes in Österreich bei. Letztlich kann damit auch die Bereitschaft von Anlagenbetreibern der Grundstoff- und Primärindustrie in Biogas zu investieren gesteigert werden, wodurch die Biogastechnologie aus dem kommunalen und landwirtschaftlichen Bereich in den industriellen Sektor und damit auf eine neue Ebene gehoben wird.

## Verzeichnisse

### ***Abbildungsverzeichnis***

Abbildung 1 – Entwicklung der Leistung anerkannter Biogasanlagen in Österreich (2001 bis 2010) .....	10
Abbildung 2 – Erschließbares Biogaspotential in Österreich nach Bundesländern.....	12
Abbildung 3 - Mengenverteilung der Substrate von österreichischen Biogasanlagen (2009) .....	16
Abbildung 4 – Verwendete Substratarten in österreichischen Biogasanlagen 2008 .....	17
Abbildung 5 - Nutzungspfade von Biogas in Österreich.....	17
Abbildung 6 - Anteile der inner- und außerbetrieblichen Wärmenutzung an der erzeugten Gesamtwärmemenge .....	19
Abbildung 7 – Kohlenstoff-Bilanz bei vollständigem aeroben und anaeroben Abbau .....	23
Abbildung 8 – Schema des anaeroben, methanogenen Abbaus von organischem Material .....	24
Abbildung 9 – Schnitt durch ein Belebtschlamm-Granulum.....	28
Abbildung 10 – Undissoziierte Anteile von Substrat- und Hemmstoffen in Abhängigkeit des pH-Werts.....	34
Abbildung 11 – Hemmwirkung von H <sub>2</sub> S .....	35
Abbildung 12 – Ammonium-/Ammoniakgleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert .....	37
Abbildung 13 – Zündfähigkeit von Biogas in Abhängigkeit des Methangehaltes .....	39
Abbildung 14 - Zusammensetzung von Biogas als Funktion der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs im Substrat.....	41
Abbildung 15 - Biogasausbeute verschiedener Substrate .....	42
Abbildung 16 - Ausgangsstoffe für die Biogaserzeugung .....	43
Abbildung 17 - Allgemeines Schema einer Biogasanlage zur Nassvergärung.....	47
Abbildung 18 - Unterschiede und Merkmale verschiedener Biogasverfahren .....	48
Abbildung 19 - Funktionsschema typischer Biogasverfahren .....	49
Abbildung 20 - Aufbau und Beispiel eines liegenden Fermenters .....	52
Abbildung 21 - Aufbau und Beispiel eines stehenden Fermenters .....	53
Abbildung 22 - Kondensatabscheider mit Überdrucksicherung für Biogas (Funktionsprinzip) .....	56
Abbildung 23 - Wasserdampfkonzentration von Rohbiogas (55 % CH <sub>4</sub> , 45 % CO <sub>2</sub> ) bei Sättigung.....	57
Abbildung 24 - Mögliche Verwertungspfade von Biogas .....	59
Abbildung 25 - Elektrische und thermische Wirkungsgrade von Zündstrahl- und Gasmotoren .....	60
Abbildung 26 - Prinzipieller Aufbau einer Biogasaufbereitungsprozesskette .....	64
Abbildung 27 - Aufbereitungs- und Verwertungsmöglichkeiten für Gärreste .....	71
Abbildung 28 - Allgemeines Fließschema eines Zementwerkes .....	77
Abbildung 29 - Übersicht Kalzinator und Zyklonvorwärmer .....	79

Abbildung 30 - Energiebilanz der österreichischen Zementwerke im Jahr 2007 .....	85
Abbildung 31 - Nutzbare Abwärmepotentiale der österreichischen Zementindustrie im Jahr 2007 .....	86
Abbildung 32 - Fließschema BGA und Zementwerk .....	91
Abbildung 33 - Eingabemaske der Rohbiogasverbrennung im Programm HSC 6.1 .....	92
Abbildung 34 - Input-Bilanzblatt der Rohbiogasverbrennung im Programm HSC 6.1 .....	93
Abbildung 35 - Output-Bilanzblatt der Rohbiogasverbrennung im Programm HSC 6.1 .....	94
Abbildung 36 - Adiabate Verbrennungstemperaturen (oben) und Heizwerte (unten) für die Verbrennung von Rohbiogas unterschiedlicher Zusammensetzungen und Verbrennungsparameter .....	95
Abbildung 37 – Abgaskomponenten in Abhängigkeit der Temperatur.....	98
Abbildung 38 – Abgaskomponenten in Abhängigkeit der H <sub>2</sub> S-Zugabemenge (900°C, 1 bar).....	99
Abbildung 39 – Temperaturabhängige Gas-/Feststoffzusammensetzung bei H <sub>2</sub> S-Zugabe .....	100
Abbildung 40 – Gas-/Feststoffzusammensetzung bei stufenweiser H <sub>2</sub> S-Zugabe und 900°C .....	101
Abbildung 41 - Komponenten und vorgegebene Stoffmengen für die NO <sub>x</sub> -Berechnungen .....	103
Abbildung 42 - Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase ohne Ammoniak (links) und mit 0.01 kmol Ammoniak (rechts) im Ausgangsgas .....	103
Abbildung 43 - Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit der NH <sub>3</sub> -Menge (1300°C, 1013 mbar).....	104
Abbildung 44 - Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit der NH <sub>3</sub> -Menge (1300°C, Maßstab verändert). 105	
Abbildung 45 - Mehrstoffbrenner für Drehrohrofenanlagen .....	107
Abbildung 46 - Berechnung der Energiebilanz eines Zementwerks Basis: 440.000 t Klinker pro Jahr (Auszug aus BioZem-Modell) .....	112
Abbildung 47 - Darstellung der Energiebilanz eines Zementwerks Basis: 440.000 t Klinker pro Jahr (Auszug aus BioZem-Modell).....	112
Abbildung 48 - Berechnung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm <sup>3</sup> /h mit BHKW (545 kW <sub>el</sub> ) (Auszug aus BioZem-Modell) .....	114
Abbildung 49 - Darstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm <sup>3</sup> /h mit BHKW (545 kW <sub>el</sub> ) (Auszug aus BioZem-Modell) .....	114
Abbildung 50 - Berechnung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm <sup>3</sup> /h mit Gasaufbereitung zu Biomethan (Auszug aus BioZem-Modell).....	117
Abbildung 51 - Darstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm <sup>3</sup> /h mit Gasaufbereitung zu Biomethan (Auszug aus BioZem-Modell).....	117
Abbildung 52 - Berechnung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm <sup>3</sup> /h im Verbundbetrieb mit einem Zementwerk (Auszug aus BioZem-Modell) .....	118
Abbildung 53 - Darstellung der Energiebilanz einer Biogasanlage Basis: 250 Nm <sup>3</sup> /h im Verbundbetrieb mit einem Zementwerk (auszug aus BioZem-Modell).....	119
Abbildung 54 - Fließbilder der konventionellen Luftstrippung und des Ionentauscher-Loop-Strippings.....	123
Abbildung 55 - Kristallstruktur von Na-Klinoptilolith (Agoura, Kalifornien) .....	124

## Verzeichnisse

---

Abbildung 56 - Aufbau einer ionenselektiven Elektrode .....	127
Abbildung 57 - Laboraufbau Ionentauscher-Versuche .....	130
Abbildung 58 - Laboraufbau Ionentauscher-Versuche (simultane Strippung) .....	131
Abbildung 59 - Relative $\text{NH}_4^+$ -Konzentration und Zeolithbeladung während der Versuche 1 – 4 .....	136
Abbildung 60 - Relative $\text{NH}_4^+$ -Konzentration und Zeolithbeladung während der Versuche 4 – 6 .....	138
Abbildung 61 - Relative $\text{NH}_4^+$ -Konzentration und Zeolithbeladung während des Versuchs 7 .....	141
Abbildung 62 - Relative $\text{NH}_4^+$ -Konzentration und Zeolithbeladung während des Versuchs 8 .....	143
Abbildung 63 - Sankey-Diagramm einstufige Beladung / Regeneration (Versuch 3) .....	146
Abbildung 64 - Sankey-Diagramm zweistufige Beladung / zweistufige Regeneration (Versuche 4 & 4A) ..	146
Abbildung 65 - Sankey-Diagramm zweistufige Beladung / einstufige Regeneration (Versuch 6) .....	147
Abbildung 66 - Fließbild und Simulationsergebnisse der konventionelle Luftstrippung (ASPEN Plus) .....	151
Abbildung 67 - Fließbild und Simulationsergebnisse des Ionentauscher-Loop-Strippings (ASPEN Plus) ..	152
Abbildung 68 - Kosten der Aufbereitung flüssiger Gärreste mittels Strippverfahren (BioZem-Modell) .....	155
Abbildung 69 - Aufbau und Struktur des BioZem-Modells gegliedert nach Berechnungsmodulen .....	160
Abbildung 70 - Berücksichtigte Kostenblöcke in der Wirtschaftlichkeitsanalyse des BioZem-Modells .....	165
Abbildung 71 - Eingesetzte Substratmischung der Beispielanlage (Auszug aus BioZem-Modell) .....	168
Abbildung 72 - Auslegungsdaten der Beispielanlage (Auszug aus BioZem-Modell) .....	168
Abbildung 73 - Energiebilanzen der drei Anlagentypen (Auszug aus BioZem-Modell) .....	169
Abbildung 74 - Energiebilanz Zementwerk und $\text{CO}_2$ -Bilanz der drei Anlagenkonstellationen (Auszug aus BioZem-Modell) .....	170
Abbildung 75 - Wirtschaftlichkeitsdaten der Beispielanlagen (Auszug aus BioZem-Modell) .....	171
Abbildung 76 - Energiegestehungskosten in Abhängigkeit der Biogasproduktion .....	173

### **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1 - Leistung und Anzahl anerkannter Biogasanlagen in Österreich (Stand: 31.12.2010) .....	10
Tabelle 2 - Vergleich der bei der Biogasproduktion entstehenden Energiemengen .....	11
Tabelle 3 - Geschätzte, technisch nutzbare Biogaspotentiale für Steiermark, Österreich und Europa .....	13
Tabelle 4 - Verfahrensparameter österreichischen Biogasanlagen 2008 .....	15
Tabelle 5 – Generationszeiten verschiedener Mikroorganismen .....	24
Tabelle 6 – Milieuanforderungen bei der Vergärung biogener Roh- und Reststoffe .....	29
Tabelle 7 – Typische Hemmstoffe bei anaeroben Abbauprozessen .....	33
Tabelle 8 – Physikalische Eigenschaften von Biogas .....	38
Tabelle 9 – Typische Zusammensetzung und Inhaltsstoffe von Biogas .....	39
Tabelle 10 – Biogasertrag und Methangehalt ausgewählter organischer Stoffe .....	41

## Verzeichnisse

---

Tabelle 11 - Vergleich der Zusammensetzung von Rohbiogas mit Grenzwerten gemäß ÖVGW G31 .....	63
Tabelle 12 - Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Abtrennung aus Biogas .....	64
Tabelle 13 - Vergleich der vier gängigsten Verfahren zur CO <sub>2</sub> -Abtrennung aus Biogas inkl. Schwachgaszusammensetzung .....	66
Tabelle 14 - Anhaltswerte für Inhaltsstoffe von Gärresten aus Praxisbetrieben .....	69
Tabelle 15 - Emissionsgrenzwerte für NO <sub>x</sub> und SO <sub>2</sub> in Zementanlagen .....	87
Tabelle 16 - Aspekte eines Anlagenverbundsystems aus Biogasanlage und Zementwerk .....	90
Tabelle 17 – Komponenten und vorgegebene Stoffmenge für die H <sub>2</sub> S-Umsetzung .....	97
Tabelle 18 – Spezies der Klinkerphase .....	100
Tabelle 19 - Energiebilanzen von Biogasanlagen mit BHKW aus unterschiedlichen Literaturquellen .....	113
Tabelle 20 - Energieaufwand verschiedener Biogasaufbereitungsverfahren .....	116
Tabelle 21 - Vergleich von Messverfahren für Ammoniak in (Ab-)Gasen .....	129
Tabelle 22 - Versuchsbedingungen für die Beladung / Regeneration der Packungskolonnen .....	133
Tabelle 23 - Massenbilanz, Adsorptions-/Desorptionsrate und Gesamtentfrachtung der Laborversuche ..	145
Tabelle 24 - Ergebnisse der weitergehenden Laboranalytik der Gärrestproben aus Versuch 8 .....	148
Tabelle 25 - Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten für Strippverfahren zur Gärrestaufbereitung (Auszug aus BioZem-Modell) .....	154
Tabelle 26 - Auszug aus der Substratdatenbank des BioZem-Modells .....	161
Tabelle 27 - Primärenergiefaktoren und CO <sub>2</sub> -Emissionen fossiler Energieträger in Österreich .....	163
Tabelle 28 - Parameter und Grunddaten für die Beispielrechnung im BioZem-Modell .....	167

## Literatur

- [1] Energie-Control Austria: Ökostrombericht 2011, Energie-Control Austria (Hrsg.), Wien, 2011.
- [2] Europäische Union: Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG, Amtsblatt der Europäischen Union vom 05.06.2009, L140/16.
- [3] European Biomass Association: A Biogas Road Map for Europe, European Biomass Association (Hrsg.), 2006.
- [4] Tragner, F., Lins, S., Hornbacher, D. et al.: Biogas Branchenmonitor, Schriftenreihe "Berichte aus Energie- und Umweltforschung", Ausgabe 41/2008, Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie (Hrsg.), Wien, 2008.
- [5] Deublein, D., Steinhauser, A.: Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction; 2. überarbeitete und erweiterte Ausgabe, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2011.
- [6] Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K.-H. et al.: Anaerobtechnik, in: Böhnke, B. (Hrsg.); 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [7] Tretter, H.: Technologieportrait Biogas, Schriftenreihe "Berichte aus Energie- und Umweltforschung", Ausgabe 36/2010, Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie (Hrsg.), Wien, 2002.
- [8] European Biomass Association: 2011 Annual Statistical Report on the contribution of Biomass to the Energy System in the EU27, European Biomass Association (Hrsg.), 2011.
- [9] Hofmann, F., Plättner, A., Scholwin, F.: Möglichkeiten der Einspeisung von Biogas in das österreichische Gasnetz - Kurzfassung des Endberichts, Institut für Energetik und Umwelt, Energie-Control GmbH (Hrsg.), Wien, 2005.
- [10] Thrän, D., Müller-Langer, F.: Potentiale in Deutschland und Europa, in: Graf, F., Bajohr, S. (Hrsg.), Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 2011, S. 17-40.
- [11] Hofmann, F., Plättner, A., Scholwin, F.: Möglichkeiten der Einspeisung von Biogas in das österreichische Gasnetz - Quantitativer Vergleich des Biogas-Potenzials mit den Möglichkeiten der Gasnetzaufnahme, Präsentation vom 27. Oktober 2005, Institut für Energetik und Umwelt, Energie-Control GmbH (Hrsg.), Wien, 2005.
- [12] Amon, T.: Reduktionspotentiale für klimarelevante Spurengase durch dezentrale Biomethanisierung in der Landwirtschaft, Schriftenreihe "Biomethanisierung in der Landwirtschaft" Nr. 26/1998, Bundesministerium für Umwelt Jugend und Familie (Hrsg.), Wien, 1998.
- [13] LandesEnergieVerein Steiermark: Biogaspotentialstudie für das Land Steiermark, LandesEnergieVerein Steiermark (Hrsg.), Graz, 2005.
- [14] Energie-Control Austria: Ökostrombericht 2010, Energie-Control Austria (Hrsg.), Wien, 2010.
- [15] Braun, R.: Stand der Technik von Biogasanlagen, in: Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein (Hrsg.), 10. Alpenländisches Expertenforum (18.-19. März 2004), Irdning, 2004.
- [16] Veigl, A., Tretter, H.: Biogas: Die derzeitige Situation in Österreich, Energy - Zeitschrift der Österreichischen Energieagentur, 3 (2005), S. 4-7.
- [17] Stenull, M., Härdtlein, M., Eltrop, L.: Mobilisierung von Effizienzreserven aus Biogasanlagen in Baden-Württemberg - Ergebnisse aus einer Umfrage für das Betriebsjahr 2009, Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energiegewinnung (IER) - Universität Stuttgart (Hrsg.), Stuttgart, 2011.
- [18] Eder, B., Schulz, H.: Biogas Praxis - Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit; 4. verbesserte Auflage, ökobuch Verlag, Staufen bei Freiburg, 2007.

- [19] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Biogashandbuch Bayern - Materialienband, Einsatz als Dünger und Inverkehrbringen der Gärrückstände (Kap. 2.2.7, Stand: Dezember 2009); Wendland, M., Geiger, H. (Autoren), Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Augsburg, 2009.
- [20] Ramesohl, S., Arnold, K., Kaltschmitt, M. et al.: Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse - Band 1: Gesamtergebnisse und Schlussfolgerungen (Wuppertal Institut), Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW, Wuppertal, Leipzig, Oberhausen, Essen, 2006.
- [21] Biogas Forum Bayern: Prozessmodell Biogas; Schieder, D. et al. (Autoren), Biogas Forum Bayern (Hrsg.), Arbeitsgruppe III (Prozessbiologie -bewertung und Analytik) im „Biogas Forum Bayern“ Nr. III-3/2010, 2010.
- [22] Weiland, P.: Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate, VDI-Berichte Nr. 1620 (2001), S. 19-32, Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Düsseldorf, 2001.
- [23] Grepmeier, M.: Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial, Dissertation, Technische Universität München - Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie (Hrsg.), München, 2002.
- [24] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Biogashandbuch Bayern - Materialienband, Grundlagen und Technik (Kap. 1.1 - 1.5, Stand: Juli 2007); Aschmann, V. et al. (Autoren), Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Augsburg, 2007.
- [25] Bauer, C., Korthals, M., Gronauer, A. et al.: Methanogens in biogas production from renewable resources - A novel molecular population analysis approach, Water Science and Technology, 58 (2008), Nr. 7, S. 1433-1439.
- [26] Lebuhn, M., Liu, F., Heuwinkel, H. et al.: Biogas production from mono-digestion of maize silage-long-term process stability and requirements, Water Science and Technology, 58 (2008), Nr. 8, S. 1645-1651.
- [27] Märkle, H.: Anaerobe Abwasserreinigungsanlagen für die Lebensmittelindustrie, VDI-Berichte Nr. 979 (1992), S. 143-159, Verein Deutscher Ingenieure (Hrsg.), Düsseldorf, 1992.
- [28] Hobinger, G.: Ammoniak in Wasser - Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wäßrigen Lösungen, Berichte (Nr. 76), Umweltbundesamt GmbH (Hrsg.), Wien, 1996.
- [29] Weiland, P.: Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und -erzeugung in Deutschland, in: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzower Fachgespräche Band 15: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial, Weimar, 2000.
- [30] Buswell, A.M., Mueller, H.F.: Mechanism of Methane Fermentation, Industrial and Engineering Chemistry, 44 (1952), Nr. 3, S. 550 - 552.
- [31] Boyle, W.C.: Energy recovery from sanitary landfills - a review, in: Schlegel, H.G., Barnea, J. (Hrsg.), Microbial Energy Conversion, Pergamon Press, Oxford, 1976.
- [32] Theißing, M.: Biogas - Einspeisung und Systemintegration in bestehende Gasnetze, Schriftenreihe "Berichte aus Energie- und Umweltforschung", Ausgabe 1/2006, Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie (Hrsg.), Wien, 2006.
- [33] Agentur für Erneuerbare Energien: Wie funktioniert eine Biogasanlage?, Technische Skizze einer Biogasanlage, veröffentlicht auf der Homepage [www.unendlich-viel-energie.de](http://www.unendlich-viel-energie.de), Agentur für Erneuerbare Energien (Hrsg.), 2011.
- [34] Netzwerk Öko-Energie Steiermark NOEST: Biogasstrategiekonzept Steirische Gas-Wärme GmbH. Endbericht Teil I; Lokale Energie Agentur Oststeiermark (Autor), Netzwerk Öko-Energie Steiermark NOEST (Hrsg.), Auersbach, 2003.
- [35] Krause, H., Erler, R.: Transport von Rohbiogas, in: Graf, F., Bajohr, S. (Hrsg.), Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 2011, S. 119 - 138.
- [36] Bajohr, S., Graf, F.: Biogasaufbereitung, in: Graf, F., Bajohr, S. (Hrsg.), Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 2011, S. 139 - 202.
- [37] Hornbachner, D., Hutter, G., Moor, D.: Biogas-Netzeinspeisung: Rechtliche, wirtschaftliche und technische Voraussetzungen in Österreich, Schriftenreihe "Berichte aus Energie- und

- Umweltforschung", Ausgabe 19/2005, Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie (Hrsg.), Wien, 2005.
- [38] Bundesministerium für Wirtschaft Familie und Jugend: Bundesgesetz über die Förderung der Elektrizitätserzeugung aus erneuerbaren Energieträgern (Ökostromgesetz 2012 - ÖSG 2012), 75. Bundesgesetz, Jahrgang 2011, Teil I.
- [39] Bundesministerium für Wirtschaft Familie und Jugend: Ökostromverordnung 2011 - ÖSVO 2011, BGBl. II, Nr. 25/2011.
- [40] Lichti, F., Wendland, M.: Einsatz von Gärresten aus der Biogasproduktion als Düngemittel, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft - LfL (Hrsg.), 3. Auflage, August 2012, Freising-Weihenstephan, 2012.
- [41] Döhler, H., Schliebner, P.: Verfahren und Wirtschaftlichkeit der Gärrestverwertung, in: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft KTBL (Hrsg.), Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft - Nutzen und Risiken, Darmstadt, 2006, S. 199-212.
- [42] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Biogashandbuch Bayern - Materialienband, Umweltwirkungen (Kap. 1.6, Stand: März 2007); Lindenblatt, C. et al. (Autoren), Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Augsburg, 2007.
- [43] Kiefer, J., Ball, T., Karch, U. et al.: Energiepflanzenanbau und Gewässerschutz, in: Graf, F., Bajohr, S. (Hrsg.), Biogas - Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung; Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 2011, S. 339-369.
- [44] Dornack, C.: Biogas - Die Prozesskette von der Sammlung bis zur Abwasserentsorgung, in: Thome-Kozmiensky, K.J., Beckmann, M. (Hrsg.), Erneuerbare Energien Band 6 - Biomasse und Biogas, Ersatzbrennstoffe, Windenergie; TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, Neuruppin, 2011, S. 133-152.
- [45] Raussen, T., Kern, M.: Gärreste aus der Bioabfallbehandlung - Mengen, Qualitäten, Behandlung und Verbleib, in: Thome-Kozmiensky, K.J., Beckmann, M. (Hrsg.), Erneuerbare Energien Band 4 - Biomasse und Biogas, Ersatzbrennstoffe, Solar- und Windenergie; TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, Neuruppin, 2010, S. 161-175.
- [46] Lokale Energie Agentur Oststeiermark: Möglichkeiten der Gärrestbehandlung von Biogasanlagen "Technologie-Screening", Beilage zur Bauherrenmappe BIOGAS, Lokale Energie Agentur Oststeiermark (Hrsg.), Auersbach/Graz, 2007.
- [47] Fux, C., Boehler, M., Huber, P. et al.: Biological treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation (anammox) in a pilot plant, Journal of Biotechnology, 99 (2002), S. 295-306.
- [48] Zhang, L., Zheng, P., Tang, C.-j. et al.: Review: Anaerobic ammonium oxidation for treatment of ammonium-rich wastewaters, Journal of Zhejiang University SCIENCE B, 9 (2008), Nr. 5, S. 416-426.
- [49] Lootsma, A., Raussen, T.: Aktuelle Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung von Gärresten, in: Wiemer, K., Kern, M. (Hrsg.), Bio- und Sekundärrohstoffverwertung III, stofflich - energetisch (erschienen zum 20. Kasseler Abfall- und Bioenergieforum 2008), Witzenhausen, 2008, S. 559-576.
- [50] Bauermeister, U., Wild, A., Meier, T.: Stickstoffabtrennung mit dem ANAStrip-Verfahren System GNS, in: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzower Fachgespräche Band 30: Gärrestaufbereitung für eine pflanzenbauliche Nutzung - Stand und F&E-Bedarf, Gülzow, 2009.
- [51] Berger, H., Hoenig, V., Aslan, Z. et al.: Energieeffizienzanalyse der österreichischen Zementindustrie, Allplan GmbH, Verein Deutscher Zementwerke e.V. - Forschungsinstitut der Zementindustrie, Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie - VÖZ (Hrsg.), Wien, 2007.
- [52] Europäische Kommission: Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung - Merkblatt über Beste Verfügbare Techniken in der Zement-, Kalk- und Magnesiumoxidindustrie (Stand: Mai 2010), Europäisches IPPC Büro (Hrsg.), Sevilla, 2011.
- [53] Friembichler, F., Huber, F., Nischer, P. et al.: Zementerzeugung in Österreich - Broschüre, Zement+Betton Handels- und Werbeges.m.b.H im Auftrag der Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie - VÖZ (Hrsg.), Wien, 2011.

- [54] Höganäs Bjuf Refractories Schweden: Homepage; Home / Process / Preheater, Online unter: <http://cement.hoganasbjuf.com/en/Process-stage/Preheater>, Stand: 27.09.2012.
- [55] F.L. Smidth: Dry process kiln systems - Brochure, Online unter: <http://www.albadr.org/www/pdf/library/483.pdf>, Stand: 15.10.2012.
- [56] Mauschwitz, G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie Berichtsjahr 2010, Emissionsberichte, VÖZ Vereinigung der österreichischen Zementindustrie (Hrsg.), Wien, 2011.
- [57] VDZ Verein deutscher Zementwerke e.V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2010, Düsseldorf, 2011.
- [58] Szednyj, I., Schindler, I.: Aktuelle Entwicklungen hinsichtlich Abfalleinsatz und Emissionsminderungstechniken in der Zementindustrie, Berichte (Nr. 237), Umweltbundesamt GmbH (Hrsg.), Wien, 2004.
- [59] Wirth, K.-E.: Produktionsintegrierter Umweltschutz in Kohlekraftwerken, in: Brauer, H. (Hrsg.), Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik; Band 2: Produktions- und Produktintegrierter Umweltschutz; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1996, S. 238 - 322.
- [60] Haug, N., Sauter, G., Samant, G.: Einsatz der High-Dust-Technologie in der Zementindustrie, in: VDI-Wissensforum „BAT- und preisorientierte Dioxin-/Rauchgasreinigungstechniken für Verbrennungs- und Feuerungsanlagen“ 19.-20.09.2002, München, 2002.
- [61] Hartenstein, A., Mayer, A.: SCR-Katalysatortechnik mit Harnstoff für Industrie- und Heizkraftwerke, VGB Kraftwerkstechnik, 75 (1995), Nr. 2, S. 110-118.
- [62] VÖZ Vereinigung der österreichischen Zementindustrie: Österreichs Zementindustrie: Jahresbilanz 2010 - Prognose 2011, Presseinformation vom 19. Mai 2011, <http://www.zement.at/index.php/service/presse>
- [63] VÖZ Vereinigung der österreichischen Zementindustrie: Österreichs Zementindustrie Impulsgeber der Bauwirtschaft: Jahresbilanz 2011 und Einschätzung 2012, Presseinformation vom 10. Mai 2012, <http://www.zement.at/index.php/service/presse>
- [64] Kepplinger, W., Hollauf, B.: Verfahren und Vorrichtung zur thermischen Behandlung von Rohstoffen, Europäische Patentanmeldung, Montanuniversität Leoben (Anmelder), Patentnummer: EP 1 921 050 A2, Anmeldenummer: 07022033.0, Anmeldetag: 13.11.2007, Priorität: EP20060023555 2006-11-13.
- [65] Arnold, M.: Reduction and monitoring of biogas trace compounds, VTT Tiedotteita - Research Notes 2469, Espoo, 2009.
- [66] Edelmann, W.: Biogaserzeugung und -nutzung, in: Kaltschmitt, M., Hartmann, H. (Hrsg.), Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken, Verfahren; 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001, S. 641 - 694.
- [67] Amon, T.: Optimierung der Methanerzeugung aus Energiepflanzen mit dem Methanenergiewertsystem Schriftenreihe "Berichte aus Energie- und Umweltforschung", Ausgabe 80/2006, Bundesministerium für Verkehr Innovation und Technologie (Hrsg.), Wien, 2006.
- [68] Mohr, M., Schließmann, U.: Speicherfreie Verwertung von Biogas, Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB. Online unter: <http://www.igb.fraunhofer.de/de/kompetenzen/umweltbiotechnologie/bioenergie/verwertung-biogas.html>, Stand: 21.09.2012.
- [69] Mauschwitz, G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie Berichtsjahr 2009, Emissionsberichte, VÖZ Vereinigung der österreichischen Zementindustrie (Hrsg.), Wien, 2010.
- [70] Grundmann, P., Plöchl, M., Heiermann, M.: Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen, Pressemitteilung anlässlich der Tagung "Biogas und Energielandwirtschaft" am 18./19.11.2002 in Potsdam, Leibnitz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (Hrsg.), 2002.
- [71] Böhni, T., Ruch, D.: Kompakt-Biogasanlage 5+7 Zusammenfassung und Betriebsauswertung der Anlagen, Jahresbericht 2002, Böhni Energie & Umwelt GmbH, Bundesverwaltung Schweiz - Departement Umwelt Verkehr Energie und Kommunikation - Bundesamt für Energie BFE (Hrsg.), Bern, 2002.

- [72] Weiland, P., Rieger, C., Ehrmann, T. et al.: Biogas-Anlagen 12 Datenblätter, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzow, 2004.
- [73] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Basisdaten Bioenergie Deutschland, 9. Auflage, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzow, 2012.
- [74] Götz, M.: Systemvergleich Biogasaufbereitungsanlagen, Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut - Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [75] Beil, M., Hoffstede, U.: Guidelines for the implementation and operation of biogas upgrading systems, Fraunhofer IWES, European Biogasmax Project (Hrsg.), 2010.
- [76] Poetsch, E., Pfundtner, E., Resch, R. et al.: Stoffliche Zusammensetzung und Ausbringungseigenschaften von Gärrückständen aus Biogasanlagen, in: Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein (Hrsg.), 10. Alpenländisches Expertenforum (18.-19. März 2004), Irdning, 2004.
- [77] Hofstetter, E.-M., Gabler, R., Pfeiffer, S. et al.: Ammoniakstrippung an einer etablierten, thermophilen Biogasanlage - technische und wirtschaftliche Evaluierung, Chemie Ingenieur Technik, 81 (2009), Nr. 7, S. 921 - 932.
- [78] Puchas, K.: Möglichkeiten der Gärrestbehandlung von Biogasanlagen - "Technologie-Screening", Beilage zur Bauherrnmappe BIOGAS, LEA Oststeiermark, LandesEnergieVerein Steiermark (Hrsg.), Auersbach/Graz, 2007.
- [79] Mayer, M.: Herausforderung an die Gärrestbehandlung bei Biogasanlagen durch die Forcierung von erneuerbaren Energien, Dissertation, Universität für Bodenkultur - Interuniversitäres Department für Agrarbiotechnologie (Hrsg.), Tulln, 2009.
- [80] Block, R.: Ökologische und ökonomische Bewertung von Gärrestaufbereitungssystemen auf der Basis von Praxisversuchen, in: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Gülzower Fachgespräche Band 30: Gärrestaufbereitung für eine pflanzenbauliche Nutzung - Stand und F&E-Bedarf, Gülzow, 2009.
- [81] Kepplinger, W., Hollauf, B.: Verwendung eines Ammoniak abgebenden Reststoffs, Prioritätsanmeldung, Montanuniversität Leoben (Anmelder), Anmeldenummer: WO 2006/095261 A1, Priorität: PCT/IB2006/000536.
- [82] Tomlinson, A.A.G.: Modern zeolites: structure and function in detergents and petrochemicals, Materials science foundations (S.1422-3597), Trans Tech Publications, Enfield, New Hampshire, 1998.
- [83] International Zeolite Association: Database of Zeolite Structures - Clinoptilolite series, Online unter: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.html>, Stand: 29.10.2012.
- [84] Hedström, A.: Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review, Journal of Environmental Engineering, 127 (2001), Nr. 8, S. 673-681.
- [85] Zhao, Y.-p., Gao, T.-y., Jiang, S.-y. et al.: Ammonium removal by modified zeolite from municipal wastewater, Journal of Environmental Sciences, 16 (2004), Nr. 6, S. 1001-1004.
- [86] Felder, A.: Adsorption von gasförmigem Ammoniak an Zeolithen, Bakkalaureatsarbeit, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes - Montanuniversität Leoben (Hrsg.), Leoben, 2011.
- [87] Latscha, H.P., Klein, H.A., Linti, G.W.: Analytische Chemie: Chemie-Basiswissen III; 4. vollständig überarbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- [88] Jander, G., Blasius, E.: Einführung in das anorganisch - chemische Praktikum; 15. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 2005.
- [89] Jander, G., Kahr, K.F.: Maßanalyse; 16. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 2003.
- [90] Stürchler, P.: Grundlagen der Wassermesstechnik, GfG AG Gesellschaft für Gerätebau (Hrsg.), Binz.
- [91] WTW GmbH: Fibel zur ionenselektiven Messung in der Online-Analytik, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Hrsg.), Weilheim, 2007.

- [92] Cammann, K., Galster, H.: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden: eine Einführung für Praktiker; 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [93] HU Berlin: Analytisches Grundpraktikum Teil II - Photometrische Ammoniumbestimmung, Humboldt Universität Berlin (Hrsg.), Berlin, 2005.
- [94] Lang, H.J.: Simplified Approach to Preliminary Cost Estimates, Chemical Engineering, (1948), Nr. 6, S. 112-113.
- [95] Chilton, C.H.: Cost Data Correlated, Chemical Engineering, 56 (1949), Nr. 6, S. 97-106.
- [96] Miller, C.A.: New Cost Factors Give Quick, Accurate Estimates, Chemical Engineering, 13 (1965), Nr. 9, S. 226-236.
- [97] Theißing, M.: Primärenergiefaktoren und Emissionsfaktoren von Energieträgern, in: Fachverband der Gas- und Wärmeversorgungsunternehmen FGW (Hrsg.), Fernwärmeforum 2010, Villach, 2010.
- [98] Energie-Control Austria: Stromkennzeichnung 2012, Energie-Control Austria (Hrsg.), Wien, 2012.
- [99] Bayerisches Landesamt für Umwelt: Biogashandbuch Bayern - Materialienband, Projektbeurteilung und Wirtschaftsanalyse (Kap. 1.7, Stand: Mai 2007); Keymer, U., Schilcher, A. (Autoren), Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.), Augsburg, 2007.
- [100] Döhler, H., Eckel, H., Fröba, N. et al.: Faustzahlen Biogas, in: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft KTBL (Hrsg.); 2. Auflage, Scheuermann Druck GmbH, Gernsheim, 2009.
- [101] Hofmann, F., Plättner, A., Lulies, S. et al.: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, 4. unveränderte Ausgabe, Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (IE) u.a., Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.), Leipzig, 2009.
- [102] Energie-Control Austria: Industriepreiserhebung Strom 2012, Energie-Control Austria (Hrsg.), Wien, 2012.
- [103] Energie-Control Austria: Industriepreiserhebung Gas 2012, Energie-Control Austria (Hrsg.), Wien, 2012.
- [104] Statistik Austria: Jahresdurchschnittspreise und -steuern für die wichtigsten Energieträger 2010, Statistik Austria (Hrsg.), Wien, 2010.
- [105] Energie-Control Austria: Entwicklung der Preise für CO<sub>2</sub> Zertifikate, Energie-Control Austria (Hrsg.), Wien, 2012.
- [106] Anderl, M., Bednar, W., Fischer, D. et al.: Klimaschutzbericht 2012, Berichte (Nr. 391), Umweltbundesamt GmbH (Hrsg.), Wien, 2012.

## Anhang

Überblick über die Eingabe- und Ausgabeparameter des BioZem-Modells

veränderbare Eingabeparameter	Ausgabeparameter
Substratart und Substratmengen [kg/d]	Mittlere Biogasproduktion [Nm <sup>3</sup> /h]
Substratkosten, Transportkosten [€/t]	Methangehalt Rohbiogas [Vol.-%]
Abbaurrate der organischen Trockensubstanz [%]	theoretischer Energiewert Rohbiogas [GWh/a]
	Gärrestmenge [t/d] bzw. [m <sup>3</sup> /d]
Raumbelastung im Fermenter [kg oTS/ m <sup>3</sup> *d]	Fermentervolumen Brutto [m <sup>3</sup> ]
mittlere Verweilzeit [d]	Fermentervolumen Netto [m <sup>3</sup> ]
mittlere TS-Gehalt Fermenter [%]	Wärmebedarf Substrateizung [GWh/a]
Zuschlagsfaktor Fermentergasraum [-]	Abwärmeverluste Fermenter [GWh/a]
H/D-Verhältnis Fermenter [-]	Wärmebedarf Anlage [GWh/a]
kritische Fermentergröße bis Teilung [m <sup>3</sup> ]	Wirkungsgrade d. 3 Anlagenkonstellationen [%]
Fermentertemperatur [°C]	
mittlere Umgebungstemperatur [°C]	
mittlere Substrattemperatur [°C]	
k-Wert Fermenterwand [W/ m <sup>2</sup> *K]	
Wärmekapazität Substratmischung [kJ/ kg*K]	
Zuschlagsfaktor Wärmebedarf [-]	
Klinkerproduktion Zementanlage [t/a]	errechneter Brennstoffeinsatz [GWh/a]
verfügbare Abwärmemengen [GWh/a]	CO <sub>2</sub> -Emissionen Zementwerk [t/a]
Abgasmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	CO <sub>2</sub> -Emissionen d. 3 Anlagenkonstellationen [t/a]
Wirkungsgrad Biomethannutzung [%]	Investitionskosten [€]
elektrischer Wirkungsgrad BHKW [%]	Betriebskosten [€/a]
Abwärmennutzungsgrad BHKW [%]	Kapitalkosten [€/a]
Abwärmeverkauf BGA - BHKW [ct/kWh]	Rohbiogasgestehungskosten [ct/kWh]
Biomethanverkauf BGA- Biomethan [ct/kWh]	Biomethangestehungskosten [ct/kWh]
Strompreis Industrie [ct/kWh]	Stromgestehungskosten [ct/kWh]
Erdgaspreis Industrie [ct/kWh]	Rendite [€/a]
CO <sub>2</sub> -Zertifikate [€/a]	Kapitalertrag [€/a]
Art der Gärrestverwertung [Verfahrensauswahl]	Annuität [€]
div. Betriebsmittelpreise (Schwefelsäure, Natronlauge, Salzsäure, Harnstoff) [€/a] bzw. [€/t]	Interner Zinsfuß [%]
Anlagenutzungsdauer [a]	dynamische Amortisationsdauer []
Zinssatz [%]	

## Anhang

Detaillierte Ergebnisse der Beispielrechnung nach Kapitel 11.2 (Produktionskapazität Biogasanlage 250 Nm<sup>3</sup> Rohbiogas/h, Produktionskapazität Zementwerk: 440.000 t Klinker /a)

Substratdefinition		1	2	3	4	Summe
		Maissilage	Speisereste	Schweinegülle	Flotatschlamm	
Substratmenge	[kg FM/d]	26060	6515	6515	4343	43433
	[t/a]	8687	2172	2172	1448	14478
Substratmix	[%]	60.0	15.0	15.0	10.0	100.0
Biogausausbeute	[Nm <sup>3</sup> /d]	4691	638	109	2060	7499
Methanausbeute	[Nm <sup>3</sup> /d]	2533	383	63	1123	4102
Massenverlust anaerober Abbau	[kg oTS/d]	7036	821	246	1454	9558
Substratkosten	[€/t FM]	20.0	-10.0	0.0	-15.0	

Gasausbeute	
Sicherheitsfaktor Gasproduktion	0.8 [-]
Biogausausbeute	250.0 [Nm <sup>3</sup> /h]
Methankonzentration	54.7 [%]
Energieinhalt Methan	35.9 [MJ/m <sup>3</sup> ]
Energieoutput Rohbiogas	35724 [kWh/d]
	11.91 [GWh/a]
elektrischer Wirkungsgrad BHKW	35 [%]
elektrische Leistung BHKW	521 [kW <sub>el</sub> ]

Fermenterauslegung	
Raumbelastung	3.5 [kg oTS / m <sup>3</sup> *d]
Dichte Substratmix	1000 [kg/m <sup>3</sup> ]
Volumenstrom Substrat	140.3 [m <sup>3</sup> /d]
oTS-Substratmix	75.7 [kg oTS/m <sup>3</sup> ]
Nettovolumen Fermenter	4163 [m <sup>3</sup> ]
mittlere Verweilzeit	30 [d]
Volumszuschlagsfaktor	1.2 [-]
Bruttovolumen Fermenter	4995.4 [m <sup>3</sup> ]

Eigenwärmebedarf Biogasanlage	
Fermentertemperatur	35 [°C]
mittlere Substrattemperatur	15 [°C]
Substrateintrittstemperatur Fermenter	45 [°C]
mittlere Umgebungstemperatur	10 [°C]
Wärmekapazität Substratmix	4.2 [kJ/kg K]
Energiebedarf Substratvorwärmung	1.6 [kWh/d]
	1.56 [GWh/a]
H/D-Verhältnis	0.5 [-]
k-Wert Fermenterwand	1.5 [W/m <sup>2</sup> K]
Fermenter 1	
Durchmesser	22.8 [m]
Höhe	11.4 [m]
Fermenterfläche mit Abwärmeverlusten	1222 [m <sup>2</sup> ]
Abwärmeverluste Fermenter	385 [kWh/d]
	0.37 [GWh/a]
Sicherheitszuschlagsfaktor	1.2 [-]
Summe Wärmebedarf BGA	6074 [kWh/d]
	2.28 [GWh/a]

Energiebilanz Biogasanlage 250 Nm <sup>3</sup> Biogas/h = 521 kW <sub>el</sub>	
theoretischer Energiewert Biogas	11.91 [GWh/a]
Stromproduktion BHKW	4.17 [GWh/a]
Abwärmeproduktion BHKW	5.36 [GWh/a]
BHKW Abwärmeverluste	2.38 [GWh/a]
Eigenstrombedarf	0.30 [GWh/a]
Eigenwärmebedarf	2.02 [GWh/a]
Thermischer Energieoutput	3.33 [GWh/a]
Stromoutput	3.87 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	60.5 [%]

# Anhang

<b>Energiebilanz Biogasanlage 250 Nm³ Biogas/h Biomethanaufbereitung</b>	
theoretischer Energiewert Biogas	11.91 [GWh/a]
Wärme aus Schwachgasverwertung	0.10 [GWh/a]
Energiewert Restbiogas	11.81 [GWh/a]
Strombedarf Biogasaufbereitung	0.48 [GWh/a]
Eigenstrombedarf	0.30 [GWh/a]
Eigenwärmebedarf	2.02 [GWh/a]
Wärmebedarf abzgl. Schwachgasenergie	1.93 [GWh/a]
Biomethaninput Heizkessel	2.27 [GWh/a]
Abwärme Heizkessel	0.34 [GWh/a]
gesamter Energieinput Anlage	12.68 [GWh/a]
nutzbarer Energieoutput Biomethan	9.54 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	75.2 [%]
Wirkungsgrad Biomethannutzung	85 [%]
produzierte Biomethanenergie	8.11 [GWh/a]
Abwärme Heizkessel dezentral	1.43 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad inkl. dezentrale Gasnutzung	64.0 [%]

<b>Energiebilanz Biogasanlage 250 Nm³ Biogas/h; kombinierte Anlage</b>	
theoretischer Energiewert Biogas	11.91 [GWh/a]
Gasverluste Lagerung/Transport	1.0 [%]
	0.12 [GWh/a]
Energiewert Restbiogas	11.8 [GWh/a]
Eigenstrombedarf	0.30 [GWh/a]
Eigenwärmebedarf	2.02 [GWh/a]
gesamter Energieinput	14.23 [GWh/a]
nutzbarer Energieoutput Biomethan	11.79 [GWh/a]
Anlagenwirkungsgrad gesamt	82.8 [%]

<b>Zementwerk 440 000 t Klinker pro Jahr</b>		
thermischer Energiebedarf	445.6	[GWh/a]

	2010 - Österreich nach Mautschitz			Modellanlage
	[GJ/a]	[GWh/a]	[%]	
Steinkohle	1699209	472.0	38.7	172.6
Braunkohle	1496081	415.6	34.1	152.0
Heizöl extra leicht	12173	3.4	0.3	1.2
Heizöl leicht	0	0.0	0.0	0.0
Heizöl schwer	329556	91.5	7.5	33.5
Erdgas	150338	41.8	3.4	15.27
Koks	689780	191.6	15.7	70.1
andere fossile Brennstoffe	10234	2.8	0.2	1.0
Gesamt fossile Brennstoffe	4387371	1218.7	100.0	445.6
Sekundärbrennstoffeinsatz	7399346	2055.4		
Gesamter Brennstoffeinsatz	11786717	3274.1		
CO <sub>2</sub> -Emissionen	[t/a]	2644270		291425
Einsatzrate Primärenergieträger	[%]	59.3		

Theoretischer Energiewert Rohbiogas	11.79 [GWh/a]
CO <sub>2</sub> -Zertifikatpreis	7 [€/t]
Ersatzrate thermische Energie	2.65 [%]
Ersatzrate fossile Energie	4.46 [%]

	CO <sub>2</sub> Einsparungen				
	[GWh/a]	[g/kWh]=[t/GWh]	[t/a]	[%]	[€/a]
Erdgas	11.79	250.0	2947	1.01	20631
Heizöl schwer	0.00	328.7	0	0.00	0

<b>Strombedarf kombinierte Anlage</b>					
	[GWh/a]	[g/kWh]=[t/GWh]	[t/a]	[%]	[€/a]
Gesamtemissionen durch Strom	0.30	192.5	57	-0.02	676

<b>Gesamteinsparungen CO<sub>2</sub></b>	11.79		2890	0.99	20631
--	-------	--	------	------	-------

## Anhang

<b>Statische Investitionsrechnung</b>				
		konv. BHKW	kombinierte Anl.	konv. Biomethan
Investitionskosten	[€]	1 869 759	1 431 399	2 673 477
Betriebskosten	[€/a]	457 475	352 420	460 004
Erlöse	[€/a]	713 884	567 921	846 336
gebundenes Kapital		934 879	715 699	1 336 739
Kapitalkosten Abschreibungen	[€/a]	124 651	95 427	178 232
Kapitalkosten kalk. Zinsen	[€/a]	56093	42942	80204
Kapitalkosten gesamt	[€/a]	180 743	138 369	258 436
Gesamtkosten	[€/a]	638 218	490 789	718 440
Gewinn	[€/a]	75666	77132	127896
Rendite	[%]	14.1	16.8	15.6

<b>Dynamische Investitionsrechnung</b>				
Kapitalertrag	[€/a]	19573	34190	47692
Rentabilität	[€/a]	2.1	4.8	3.6
Investitionsunterschied	[€/a]	803719	1242079	0
Rentabilität korr.	[€/a]	3.3	5.3	3.6
Cash-Flow	[€/a]	200316	172559	306128
Amortisationsdauer	[a]	9.3	8.3	8.7
Rentenbarwert	[€]	620551	661599	1078680
Kapitalwert	[€]	17435	154706	169964
Annuitätenfaktor	[-]	0.1030	0.1030	0.1030
Annuität	[€]	1795	15929	17500
Kapitalendwert	[€]	41784	370762	407328
Interner Zinsfuß	[%]	6.2	8.2	7.3
dynamische Amortisationsdauer	[a]	9.88	8.73	9.21

# Anhang

## Ergebnisse der Laborversuche zum Ionentauscher-Loop-Stripping (Kapitel 10.3)

Durchfluss	9 mg/l 0,9 mg/l	Standard Ausgangskonzentration	Versuchsfiasche				VERSUCH (1)		Lösungskonz. [%]	Bilanz		
09.07.2012	300 [ml/min]	Konzentration	delta Konz.	Geschw.	NH4-Menge	Zeo-Beladung						
Nr.	Versuchsdauer min	mg/l	[mg/l]	[mg/l min]	[mg]	[mg/g]						
1	0	0	93.16			1784.0	0	100.0		Einwaage Zeolith	250 [g]	
2	1	68.65	-24.51	-24.510		1311.2	1.89	73.7		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
3	4	61.96	-6.69	-2.230		1180.3	2.41	66.5		Zugabe Lösung 1	940 [ml]	
4	7	60.21	-1.75	-0.583		1144.0	2.56	64.6		Zugabe Lösung 2	980 [ml]	
5	11	54.47	-5.74	-1.435		1032.2	3.01	58.5		Lösungsmenge	1920 [ml]	
6	16	50.45	-4.02	-0.804		953.5	3.32	54.2		NH4+-Menge	1784.0 [mg]	
7	20	48.87	-1.58	-0.395		921.2	3.45	52.5		Lösungsmenge	1855 [ml]	
8	25	46.62	-2.25	-0.450		876.5	3.63	50.0		NH4+-Menge	625.9 [mg]	
9	30	43.53	-3.09	-0.618		816.2	3.87	46.7		Aufnahmemenge absolut	1158.1 [mg]	
10	40	41.33	-2.2	-0.220		772.9	4.04	44.4		Aufnahmemenge spezifisch	4.63 [mg/g]	
11	52	38.39	-2.94	-0.245		716.0	4.27	41.2				
12	62	35.71	-2.68	-0.268		664.2	4.48	38.3		Lösungsmenge	1835 [ml]	
13	80	33.74	-1.97	-0.109		625.9	4.63	36.2		NH4+-Menge	312.1 [mg]	
14	100	30.58	-3.16	-0.158		565.7	4.87	32.8				
15	120	27.88	-2.7	-0.135		514.4	5.08	29.9		Aufnahmemenge absolut	1471.9 [mg]	
16	150	25.04	-2.84	-0.095		460.7	5.29	26.9		Aufnahmemenge spezifisch	5.89 [mg/g]	
17	1115	17.01	-8.03	-0.008		312.1	5.89	18.3				
Durchfluss	500 [ml/min]	500 ml/min; 3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				VERSUCH (2)		Lösungskonz. [%]	Bilanz	3 [min Stoppuhr Verzögerung]		
10.07.2012	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]						
Nr.	min	mg/l	[mg/l]	[mg/l min]	[mg]	[mg/g]						
1	0	0	94.75			1411.8	0	100.0	Bilanz	Einwaage Zeolith	250 [g]	
2	3	65.15	-29.6	-9.867		964.2	1.79	68.8		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
3	7	59.17	-5.98	-1.495		872.8	2.16	62.4		Zugabe Lösung 1	990 [ml]	
4	12	52.86	-6.31	-1.262		777.0	2.54	55.8		Zugabe Lösung 2	500 [ml]	
5	17	48.12	-4.74	-0.948		705.0	2.83	50.8		Lösungsmenge	1490 [ml]	
6	22	46.11	-2.01	-0.402		673.2	2.95	48.7		NH4+-Menge	1411.8 [mg]	
7	27	44.91	-1.2	-0.240		653.4	3.03	47.4		Lösungsmenge	1430 [ml]	
8	37	41.79	-3.12	-0.312		606.0	3.22	44.1		NH4+-Menge	461.0 [mg]	
9	47	39.42	-2.37	-0.237		569.6	3.37	41.6				
10	59	37.81	-1.61	-0.134		544.5	3.47	39.9		Aufnahmemenge absolut	950.7 [mg]	
11	77	33.98	-3.83	-0.213		487.6	3.70	35.9		Aufnahmemenge spezifisch	3.80 [mg/g]	
12	86	32.24	-1.74	-0.193		461.0	3.80	34.0				
13	86	89	0.203			2.02	3.80	0.0	Bilanz	Einwaage Zeolith	250 [g]	
14	91	94	21.06			208.5	2.98	22.2		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
15	96	99	25.65	4.59	0.918	252.7	2.80	27.1		Zugabe Lösung 1	1000 [ml]	
16	101	104	29.05	3.4	0.680	284.7	2.67	30.7		Zugabe Lösung 2	0 [ml]	
17	106	109	30.42	1.37	0.274	296.6	2.62	32.1		Lösungsmenge	1000 [ml]	
18	111	114	30.58	0.16	0.032	296.6	2.62	32.3		NH4+-Menge	2.0 [mg]	
19	116	119	31.56	0.98	0.196	304.6	2.59	33.3		Lösungsmenge	965 [ml]	
20	121	124	4.518			45.2				NH4+-Menge	304.6 [mg]	
21	126	129	1			10.0				Aufnahmemenge absolut	-302.5 [mg]	
										Aufnahmemenge spezifisch	-1.21 [mg/g]	
										Beladungsdelta:	2.59 [mg/g]	
										Regenerationsrate:	31.8 [%]	
										Restmenge NH4+	648.2 [mg]	

# Anhang

13.07.2012

## VERSUCH (3)

gewählt wird 10% H2SO4 und 60°C für Regeneration

400 ml/min; 10%H2SO4 60°C

Nr.	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]	Lösungskonz. [%]	Bilanz	Einwaage Zeolith Verdünnungsfaktor Probe	250 [g] 10 [-]	
0		0	100		1898.0	0.00	100		Zugabe Lösung 1	908 [ml]	
1		1	78.92	-21.08	-21.080	1494.0	1.62	78.92	Zugabe Lösung 2	990 [ml]	
2		5	62.27	-16.65	-4.163	1175.7	2.89	62.27	Standardkonzentration	1000 [mg/l]	
3		10	57.79	-4.48	-0.896	1088.2	3.24	57.79	Lösungsmenge	1898 [ml]	Zeitpunkt t = 0 min
4		20	52.14	-5.65	-0.565	979.2	3.68	52.14	NH4+-Menge	1898.0 [mg]	
5		30	48.53	-3.61	-0.361	909.0	3.96	48.53	Lösungsmenge	1853 [ml]	Zeitpunkt t = 90 min
6		45	44.48	-4.05	-0.270	830.9	4.27	44.48	NH4+-Menge	651.7 [mg]	
7		60	40.94	-3.54	-0.236	762.7	4.54	40.94			
8		75	38.64	-2.3	-0.153	717.9	4.72	38.64	Aufnahmemenge absolut	1246.3 [mg]	
9		90	35.17	-3.47	-0.231	651.7	4.99	35.17	Aufnahmemenge spezifisch	4.99 [mg/g]	
10		95	4.864		48.6	4.99	4.864				
11	0	95	0		0.0	4.99	0 Bilanz		Einwaage Zeolith	250 [g]	
12	1	96	33.37	33.37	33.370	3.66	33.37		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
13	5	100	38	4.63	1.158	374.3	3.49	38	Zugabe Lösung 1 NaCl	990 [ml]	
14	10	105	46.96	8.96	1.792	460.2	3.14	46.96	Zugabe Lösung 2	0 [ml]	
15	15	110	54.23	7.27	1.454	528.7	2.87	54.23	Standardkonzentration	0 [mg/l]	
16	20	115	55.77	1.54	0.308	541.0	2.82	55.77	Lösungsmenge	990 [ml]	Zeitpunkt t = 95 min
17	30	125	57	1.23	0.123	550.1	2.78	57	NH4+-Menge	0.0 [mg]	
18	41	136	59.91	2.91	0.265	575.1	2.68	59.91	Lösungsmenge	945 [ml]	Zeitpunkt t = 155 min
19	50	145	59.21	-0.7	-0.078	565.5	2.72	59.21	NH4+-Menge	568.2 [mg]	
20	60	155	60.13	0.92	0.092	571.2	2.70	60.13			
21	61	156	4.527		45.3				Aufnahmemenge absolut	-568.2 [mg]	
22	62	157	0.145		1.5				Aufnahmemenge spezifisch	-2.27 [mg/g]	
									Beladungsdelta:	2.71 [mg/g]	
									Regenerationsrate:	45.6 [%]	
									Restmenge NH4+	678.1 [mg]	

# Anhang

11.07.2012

VERSUCH (4)

1830 [ml Lösung für Beladung]  
 enthalten 1.83 [g NH4+]  
 MM NH4+ 18.04 [g/mol]  
 0.101441 [mol NH4+]

Verhältnis 1 : 1000  
 101.4 [mol Na+]  
 MM Na 22.99 [g/mol]  
 MM NaCl 58.44 [g/mol]  
 g Na benötigt 2332.1 [g Na+]  
 g NaCl 5928.2 [g NaCl] zuviel

gewählt wird 100 g/l NaCl Lösung für Regeneration

400 ml/min; 100 g/l NaCl

11.07.2012 Nr.	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]
1		0	100			1830.0
2		1	91.78	-8.22	-8.220	1675.0
3		5	75.31	-16.47	-4.118	1370.6
4		10	58.76	-16.55	-3.310	1066.5
5		20	53.29	-5.47	-0.547	964.5
6		30	48.02	-5.27	-0.527	866.8
7		45	42.83	-5.19	-0.346	770.9
8		60	38.44	-4.39	-0.293	690.0
9		75	37.1	-1.34	-0.089	664.1
10		90	34.36	-2.74	-0.183	613.3
11		91	4.872			48.7
12		95	0.38			3.6
13	1	96	37.98	37.6	37.600	360.8
14	5	100	45.5	7.52	1.880	430.0
15	10	105	53.21	7.71	1.542	500.2
16	15	110	59.53	6.32	1.264	556.6
17	20	115	61	1.47	0.294	567.3
18	30	125	66.37	5.37	0.537	613.9
19	40	135	66.27	-0.1	-0.010	609.7
20	50	145	66.41	0.14	0.014	607.7
21	60	155	66.84	0.43	0.043	608.2
22	61	156	7.583			75.8
23	62	157	1.07			10.7

Lösungskonz. [%]	Bilanz	Einwaage Zeolith	250 [g]	
		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
0	100.0	Zugabe Lösung 1	990 [ml]	
2	91.8	Zugabe Lösung 2	840 [ml]	
4	75.3	Standardkonzentration	1000 [mg/l]	
5	58.8	Lösungsmenge	1830 [ml]	Zeitpunkt t = 0 min
6	53.3	NH4+-Menge	1830.0 [mg]	
5	48.0	Lösungsmenge	1785 [ml]	Zeitpunkt t = 90 min
4	42.8	NH4+-Menge	613.3 [mg]	
6	38.4			
6	37.1	Aufnahmemenge absolut	1216.7 [mg]	
7	34.4	Aufnahmemenge spezifisch	4.87 [mg/g]	
7	4.9			
7	0.4			
4	38.0 Bilanz	Einwaage Zeolith	250 [g]	
6	45.5	Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
8	53.2	Zugabe Lösung 1 NaCl	950 [ml]	
6	59.5	Zugabe Lösung 2	0 [ml]	
2	61.0	Standardkonzentration	0.38 [mg/l]	
3	66.4	Lösungsmenge	950 [ml]	Zeitpunkt t = 0 min
5	66.3	NH4+-Menge	3.6 [mg]	
5	66.4	Lösungsmenge	910 [ml]	Zeitpunkt t = 90 min
5	66.8	NH4+-Menge	608.2 [mg]	
		Aufnahmemenge absolut	-604.6 [mg]	
		Aufnahmemenge spezifisch	-2.42 [mg/g]	
		Beladungsdelta:	2.45 [mg/g]	Restbeladung vor Versuch am 12.07.
		Regenerationsrate:	49.7 [%]	
		Restmenge NH4+	612.0 [mg]	

# Anhang

12.07.2012

## VERSUCH (4A)

Zeolithbett aus (4) - regeneriert mit 100 g/l NaCl  
 gewählt wird 150 g/l NaCl Lösung für Regeneration

400 ml/min; 150 g/l NaCl

Nr.	11.07.2012	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]	Lösungskonz. [%]	Bilanz	Einwaage Zeolith	250 [g]	
	0		101.3			1894.3	2.45	100.0		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
	1		85.77	-15.53	-15.530	1599.6	3.63	84.7		Zugabe Lösung 1	990 [ml]	
	2		62.67	-23.1	-5.775	1165.7	5.36	61.9		Zugabe Lösung 2	880 [ml]	
	3		53.59	-9.08	-1.816	994.1	6.05	52.9		Standardkonzentration	1000 [mg/l]	
	4		42.34	-11.25	-1.125	783.3	6.89	41.8		Lösungsmenge	1870 [ml]	Zeitpunkt t = 0 min
	5		37.22	-5.12	-0.512	686.7	7.28	36.7		NH4+-Menge	1894.3 [mg]	
	6		34.18	-3.04	-0.304	628.9	7.51	33.7		Lösungsmenge	1820 [ml]	Zeitpunkt t = 90 min
	7		31.34	-2.84	-0.284	575.1	7.73	30.9		NH4+-Menge	486.7 [mg]	
	8		30.08	-1.26	-0.126	550.5	7.82	29.7		Aufnahmemenge absolut	1407.6 [mg]	
	9		27.7	-2.38	-0.159	505.5	8.00	27.3		Aufnahmemenge spezifisch	8.08 [mg/g]	
	10		26.74	-0.96	-0.064	486.7	8.08	26.4				
	11		25.86			25.9	8.08	2.6				
	12	0	95	0		0.0	8.08	0.0	Bilanz	Einwaage Zeolith	250 [g]	
	13	1	96	69.1	69.100	556.3	5.85	68.2		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
	14	5	100	80.37	11.27	2.818	643.0	5.51	79.3	Zugabe Lösung 1 NaCl	810 [ml]	
	15	10	105	91.37	11	2.200	726.4	5.17	90.2	Zugabe Lösung 2	0 [ml]	
	16	15	110	100.2	8.83	1.766	791.6	4.91	98.9	Standardkonzentration	0 [mg/l]	
	17	20	115	105.2	5	1.000	825.8	4.78	103.8	Lösungsmenge	810 [ml]	Zeitpunkt t = 95 min
	18	30	125	109.6	4.4	0.440	854.9	4.66	108.2	NH4+-Menge	0.0 [mg]	
	19	40	135	112.8	3.2	0.320	874.2	4.58	111.4	Lösungsmenge	765 [ml]	Zeitpunkt t = 155 min
	20	50	145	113.3	0.5	0.050	872.4	4.59	111.8	NH4+-Menge	866.7 [mg]	
	21	60	155	113.3	0	0.000	866.7	4.61	111.8			
	22	61	156	11.33		113.3				Aufnahmemenge absolut	-866.7 [mg]	
	23	62	157	1.33		13.3				Aufnahmemenge spezifisch	-3.47 [mg/g]	
										Beladungsdelta:	4.61 [mg/g]	
										Regenerationsrate:	42.9 [%]	
										Restmenge NH4+	1152.9 [mg]	

# Anhang

14.07.2012

## VERSUCH (5)

gewählt wird 100 g/l NaCl als Vorbehandlung (20 min) und 100 g/l NaCl für Regeneration

400 ml/min; 100 g/l NaCl 2-stufig

Nr.	11.07.2012	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]	Lösungskonz. [%]	Bilanz	Einwaage Zeolith Verdünnungsfaktor Probe	350 [g] 10 [-]
0		0	100			1940.0	0.00	100		Zugabe Lösung 1	950 [ml]
1		1	85.3	-14.7	-14.700	1650.6	0.83	85.3		Zugabe Lösung 2	990 [ml]
2		5	64.73	-20.57	-5.143	1249.3	1.97	64.73		Standardkonzentration	1000 [mg/l]
3		10	54.02	-10.71	-2.142	1039.9	2.57	54.02		Lösungsmenge	1940 [ml]
4		20	42.63	-11.39	-1.139	818.5	3.20	42.63		NH4+-Menge	1940.0 [mg]
5		30	36.47	-6.16	-0.616	698.4	3.55	36.47		Lösungsmenge	1905 [ml]
6		45	29.93	-6.54	-0.436	571.7	3.91	29.93		NH4+-Menge	510.2 [mg]
7		60	26.78	-3.15	-0.210	510.2	4.09	26.78			
8		60	100			1920.0	4.09	100		Aufnahmemenge absolut	1429.8 [mg]
9	1	61	85.77	-14.23	-14.230	1659.6	4.83	85.77		Aufnahmemenge spezifisch	4.09 [mg/g]
10	5	65	77.8	-7.97	-1.993	1501.5	5.28	77.8			
11	10	70	73.67	-4.13	-0.826	1418.1	5.52	73.67	Bilanz	Einwaage Zeolith	350 [g]
12	22	82	65.84	-7.83	-0.653	1264.1	5.96	65.84		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]
13	30	90	60.74	-5.1	-0.638	1163.2	6.25	60.74		Zugabe Lösung 1 NaCl	1000 [ml]
14	45	105	54.96	-5.78	-0.385	1049.7	6.57	54.96		Zugabe Lösung 2	920 [ml]
15	60	120	55.49	0.53	0.035	1057.1	6.55	55.49		Standardkonzentration	1000 [mg/l]
16	0	120	7.062			70.6	7.062	7.062		Lösungsmenge	1920 [ml]
17	0	120	0.163			1.4	6.55	0.163		NH4+-Menge	1920.0 [mg]
18	1	121	91.61	91.447	91.447	774.1	4.34	91.61		Lösungsmenge	1885 [ml]
19	5	125	99.92	8.31	2.078	839.3	4.16	99.92		NH4+-Menge	1046.0 [mg]
20	10	130	119.6	19.68	3.936	998.7	3.70	119.6			
21	20	140	133.8	14.2	1.420	1110.5	3.38	133.8		Aufnahmemenge absolut	874.0 [mg]
22	30	150	143.5	9.7	0.970	1183.9	3.17	143.5		Aufnahmemenge spezifisch	6.58 [mg/g]
23	40	160	147.8	4.3	0.430	1212.0	3.09	147.8			
24	50	170	147	-0.8	-0.080	1198.1	3.13	147			
25	60	180	143.2	-3.8	-0.380	1159.9	3.24	143.2			
26	61	181	17.79			143.2					
27	62	182	2.211			17.7			Bilanz	Einwaage Zeolith	350 [g]
										Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]
										Zugabe Lösung 1 NaCl	850 [ml]
										Zugabe Lösung 2	0 [ml]
										Standardkonzentration	0.163 [mg/l]
										Lösungsmenge	850 [ml]
										NH4+-Menge	1.4 [mg]
										Lösungsmenge	810 [ml]
										NH4+-Menge	1159.9 [mg]
										Aufnahmemenge absolut	-1158.5 [mg]
										Aufnahmemenge spezifisch	-3.31 [mg/g]
										Beladungsdelta:	3.27 [mg/g]
										Regenerationsrate:	50.3 [%]
										Restmenge NH4+	1145.3 [mg]

# Anhang

18.07.

## VERSUCH (6)

gewählt wird 3 N g/l NaCl (pH= 4,7 mit HCl) als Vorbehandlung (120 min) und 3 N NaCl für Regeneration (120 min)

Kalibration ISE für NaCl-Regenerationslösung durchgeführt

400 ml/min; 3N NaCl 2-stufig

Nr.	11.07.2012	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]	Lösungskonz. [%]	Bilanz	Einwaage Zeolith Verdünnungsfaktor Probe	350 [g] 10 [-]
0			0	100		1832.0	0.00	100		Zugabe Lösung 1	970 [ml]
1		1	77.81	-22.19	-22.190	1421.6	1.17	77.81		Zugabe Lösung 2	862 [ml]
2		5	53.48	-24.33	-6.083	974.4	2.45	53.48		Standardkonzentration	1000 [mg/l]
3		10	41.03	-12.45	-2.490	745.5	3.10	41.03		Lösungsmenge	1832 [ml]
4		15	35.49	-5.54	-1.108	643.1	3.40	35.49		NH4+-Menge	1832.0 [mg]
5		20	31.74	-3.75	-0.750	573.5	3.60	31.74		Lösungsmenge	1782 [ml]
6		30	26.09	-5.65	-0.565	470.1	3.89	26.09		NH4+-Menge	281.9 [mg]
7		45	21.02	-5.07	-0.338	377.7	4.16	21.02			
8		60	17.82	-3.2	-0.213	319.3	4.32	17.82		Aufnahmemenge absolut	1550.1 [mg]
9		75	15.86	-1.96	-0.131	283.4	4.42	15.86		Aufnahmemenge spezifisch	4.43 [mg/g]
10		90	15.82	-0.04	-0.003	281.9	4.43	15.82			
		90	100			1845.0	4.43	100	Bilanz	Einwaage Zeolith	350 [g]
11	1	91	82.42	-17.58	-17.580	1516.5	5.37	82.42		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]
12	5	95	65.31	-17.11	-4.278	1198.4	6.28	65.31		Zugabe Lösung 1	970 [ml]
13	10	100	60.46	-4.85	-0.970	1106.4	6.54	60.46		Zugabe Lösung 2	875 [ml]
14	15	105	52.8	-7.66	-1.532	963.6	6.95	52.8		Standardkonzentration	1000 [mg/l]
15	20	110	50.74	-2.06	-0.412	923.5	7.06	50.74		Lösungsmenge	1845 [ml]
16	30	120	46.42	-4.32	-0.432	842.5	7.29	46.42		NH4+-Menge	1845.0 [mg]
17	45	135	42.69	-3.73	-0.249	772.7	7.49	42.69		Lösungsmenge	1795 [ml]
18	60	150	38.51	-4.18	-0.279	695.1	7.71	38.51		NH4+-Menge	618.9 [mg]
19	80	170	34.18	-4.33	-0.217	615.2	7.94	34.18			
20	90	180	34.48	0.3	0.030	618.9	7.93	34.48		Aufnahmemenge absolut	1226.1 [mg]
21	90	180	4.41			39.0	7.93	4.41		Aufnahmemenge spezifisch	7.93 [mg/g]
22	90	180	0.669			5.9	7.93	0.669			
23	0	180	0			0.0	7.93	0			
24	1	181	86.51	86.51	86.510	782.9	5.70	86.51			
25	5	185	107.2	20.69	5.173	964.8	5.18	107.2			
26	10	190	123.2	16	3.200	1102.6	4.78	123.2	Bilanz	Einwaage Zeolith	350 [g]
27	15	195	138.5	15.3	3.060	1232.7	4.41	138.5		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]
28	20	200	143.3	4.8	0.960	1268.2	4.31	143.3		Zugabe Lösung 1 NaCl	910 [ml]
29	30	210	152.1	8.8	0.880	1338.5	4.11	152.1		Zugabe Lösung 2	0 [ml]
30	45	225	156.7	4.6	0.307	1371.1	4.01	156.7		Standardkonzentration	0 [mg/l]
31	60	240	148.7	-8	-0.533	1293.7	4.24	148.7		Lösungsmenge	910 [ml]
32	75	255	145.7	-3	-0.200	1260.3	4.33	145.7		NH4+-Menge	0.0 [mg]
33	90	270	146.7	1	0.067	1261.6	4.33	146.7		Lösungsmenge	850 [ml]
34	105	285	149.4	2.7	0.180	1277.4	4.28	149.4		NH4+-Menge	1262.3 [mg]
35	120	300	148.5	-0.9	-0.060	1262.3	4.33	148.5			
										Aufnahmemenge absolut	-1262.3 [mg]
										Aufnahmemenge spezifisch	-3.61 [mg/g]
										Beladungsdelta:	4.33 [mg/g]
										Regenerationsrate:	45.5 [%]
										Restmenge NH4+	1513.9 [mg]



# Anhang

01.10.2012

## VERSUCH (8)

reale Gärrestproben aus Knittelfeld Kläranlage (Filtrat nach Schneckenzenrifuge), genommen am 01.10.2012, 08:00 vor Ort  
 gewählt wird 3 N NaCl, ohne pH-Veränderung, 90 minütige Vorbehandlung

400 ml/min; 3 N NaCl; Gärrest

Nr.	Versuchsdauer min	Konzentration mg/l	delta Konz. [mg/l]	Geschw. [mg/l min]	NH4-Menge [mg]	Zeo-Beladung [mg/g]	Lösungskonz. [%]	Bilanz	Einwaage Zeolith Verdünnungsfaktor Probe	350 [g] 10 [-]	
0	0	116.5			2120.3	0.00	100.00		Zugabe Lösung 1	1000 [ml]	
1	1	97.77	-18.73	-18.730	1774.5	0.99	83.92		Zugabe Lösung 2	820 [ml]	
2	5	73.85	-23.92	-5.980	1336.7	2.24	63.39		Standardkonzentration	1000 [mg/l]	
3	10	60.63	-13.22	-2.644	1094.4	2.93	52.04		Lösungsmenge	1820 [ml]	Zeitpunkt t = 0 min
4	15	54.52	-6.11	-1.222	981.4	3.25	46.80		NH4+-Menge	2120.3 [mg]	
5	20	48.96	-5.56	-1.112	878.8	3.55	42.03		Lösungsmenge	1760 [ml]	Zeitpunkt t = 90 min
6	30	42.99	-5.97	-0.597	769.5	3.86	36.90		NH4+-Menge	479.2 [mg]	
7	40	38.02	-4.97	-0.497	678.7	4.12	32.64				
8	50	34.43	-3.59	-0.359	612.9	4.31	29.55		Aufnahmemenge absolut	1641.1 [mg]	
9	60	32.07	-2.36	-0.236	569.2	4.43	27.53		Aufnahmemenge spezifisch	4.69 [mg/g]	
10	70	30.46	-1.61	-0.161	539.1	4.52	26.15				
11	80	28.66	-1.8	-0.180	505.8	4.61	24.60		Einwaage Zeolith	350 [g]	
12	90	27.23	-1.43	-0.143	479.2	4.69	23.37		Verdünnungsfaktor Probe	10 [-]	
13	0	95	0		0.0	4.69	0		Zugabe Lösung 1 NaCl	990 [ml]	
14	1	96	22.36	22.360	219.1	4.06	19.19		Zugabe Lösung 2	0 [ml]	
15	5	100	41.25	18.89	402.2	3.54	35.41		Standardkonzentration	0 [mg/l]	
16	10	105	52.87	11.62	512.8	3.22	45.38		Lösungsmenge	990 [ml]	Zeitpunkt t = 95 min
17	15	110	61.98	9.11	598.1	2.98	53.20		NH4+-Menge	0.0 [mg]	
18	20	115	68.14	6.16	654.1	2.82	58.49		Lösungsmenge	940 [ml]	Zeitpunkt t = 155 min
19	30	125	75.45	7.31	720.5	2.63	64.76		NH4+-Menge	802.0 [mg]	
20	40	135	79.68	4.23	757.0	2.53	68.39				
21	50	145	83.66	3.98	790.6	2.43	71.81		Aufnahmemenge absolut	-802.0 [mg]	
22	60	155	85.32	1.66	802.0	2.40	73.24		Aufnahmemenge spezifisch	-2.29 [mg/g]	
23	61	151	4.527		45.3						
24	62	152	0.145		1.5				Beladungsdelta:	2.40 [mg/g]	
									Regenerationsrate:	48.9 [%]	
									Restmenge NH4+	839.0 [mg]	