



2. Göttinger Weiterbildung zum „Energiewirt - Fachbereich Biogas“

**Prozessführung und Überwachung der
Prozessstabilität im Fermenter**

Dipl. Ing. (FH) Matthias Schriewer

www.biogas-advisor.com



Zur Person



- Matthias Schriewer, Jahrgang 1977
- Wohnort Ornbau, Bayern
- Ausbildung zum Bankkaufmann
- Studium Bioingenieurwesen, Verfahrenstechnik in Jülich
- Diplomarbeit: Vergärung von Zuckerrübenpressschnitzel
- 2006 - 2010 bei MT-Energie (Prozessbiologische Betreuung)
- 2010 Gründung Schriewer Biogas Consulting

1. Inbetriebnahme einer Biogasanlage
 - Auswahl des Impfmateriail
 - Befüllen der Behälter
 - Aufheizen
 - Gasqualität und Explosionsgefahr
 - Fütterung

2. Analytik zur Überwachung der Biogasanlage
 - Analytik allgemein
 - pH-Wert und FOS/TAC-Analytik
 - Säurespektren
 - Trockensubstanz / organische Trockensubstanz

2. Analytik zur Überwachung der Biogasanlage
 - Restgaspotential
 - Ammoniumgehalt

3. Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage
 - Messtechnik allgemein
 - Gasanalysegeräte
 - pH-Elektrode, Redox-Elektrode
 - FOS/TAC-Analysegeräte
 - Wiegezellen am Feststoffeintrag
 - Gas- und Flüssigkeitsmengenmesser
 - Wartungsfreie Sensoren

4. Die laufende Biogasanlage alltägliche Situation
 - Regelmäßige Kontrollpflichten
 - Schwimmschichten
 - Exkurs Enzyme
 - Überfütterung
 - Schlechter werdende Analysegeräte
 - Exkurs Spurenelemente
 - Geplante längere BHKW-Abschaltung

5. Kurze Zusammenfassung

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Auswahl des Impfmaterials

- Wichtig: früh genug um ausreichend Impfmateriale kümmern!
Engpässe möglich, wenn mehrere Anlagen in einer Region in Betrieb gehen (Jahresende)
- Warmes oder kaltes Material aus einer laufenden Biogasanlage
- Gülle

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Auswahl des Impfmaterials

- Analysen (mind. pH-Wert und FOS/TAC) machen lassen
- Wenn möglich, Material mit einem pH-Wert zwischen 7,4 – 7,8 und einem TAC-Wert über 10.000 mg/l wählen
- Optimal: mehr als 80 % warmes Material aus einem Nachgärer
- Aber: auch mit schlechterem Material kann eine Biogasanlage angefahren werden

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Auswahl des Impfmaterials

- Neben den Analysenwerten ist der Preis entscheidend
- $\text{Kosten Impfmateri al} = \text{Preis pro m}^3 + \text{Transportkosten} + \text{Heizkosten}$
- Je wärmer das Impfmateri al desto kürzer die Aufheizphase (weniger Heizkosten, früheres Erreichen der Vollast)

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Auswahl des Impfmaterials

Beispielwerte:

Datum	pH	FOS [mgHAc _{aq} /l]	TAC [mgCaCO ₃ /l]	FOS/TAC [-]	Essigsäure [ppm]	Propionsäure [ppm]	TS [%]	oTS [%]	Probenbezeichnung
15.09.10	6,90	20.884	13.841	1,51	1593	3967	n.b.	n.b.	1
15.09.10	7,40	1.998	5.246	0,38	561	13	n.b.	n.b.	2
17.09.10	7,14	987	2.920	0,34	35	199	n.b.	n.b.	3
17.09.10	6,83	4.206	4.638	0,91	877	326	n.b.	n.b.	4
17.09.10	6,90	5.483	4.733	1,16	1.125	90	n.b.	n.b.	5
24.09.10	7,48	1.395	6.410	0,22	511	118	n.b.	n.b.	6
25.09.10	7,39	9.813	2.586	3,79	2.302	156	n.b.	n.b.	7
30.09.10	8,13	4.138	17.784	0,23	103	24	8,0	75,8	8
01.10.10	7,27	717	3.204	0,22	78	<15	n.b.	n.b.	9

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Auswahl des Impfmaterials

Anfahrtdauer inklusive Heizen (600 kW_{el}) Praxiswerte:

100% warmes Impfmateriale:	2 Wochen
30% warmes Impfmateriale + 70% Gülle:	6 Wochen
100% Gülle:	9 Wochen

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Befüllen der Behälter

- 1. Befüllhöhe: Abdecken der Fermenterwandheizung
- 2. Befüllhöhe: Abtauchen der Eintragssysteme
Bis zu dem Zeitpunkt mögliche Ex-Zonen z.B. am Feststoffeintrag
- Vorsicht! Auch bei niedrigen Temperaturen bildet sich Biogas!
Ggfs. Explosionsgefahr und gesundheitsschädliche Atmosphäre!

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Befüllen der Behälter: Praxistipp

- Bei der Verwendung von kalten und warmen Impfmateriale: Erst das kalte Material einfüllen und annähernd auf Temperatur bringen und erst dann das warme zugeben.
- Kaltes Material kann bereits nach Abschluß der Arbeiten im Fermenter eingefüllt werden, selbst wenn das Aufheizen erst später erfolgt. Die Bakterien erleiden keinen Schaden.



Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Befüllen der Behälter Praxistipp

- Guter Zeitpunkt zur Zugabe des Eisenprodukts zur chemischen Entschwefelung
- Vorsicht bei Eisenchlorid: Starke Säure! Auf persönlichen Schutz achten! Greift auch andere Materialien wie Beton oder Metall an!
- Überschüssiges Eisenprodukt ist nicht verloren sondern bleibt reaktiv
- Verbrauch: ca. 1800 - 2400 l Fe(II)Cl (20%ige Lösung) auf 2700 m³ Impfmateriale (qualitätsabhängig).

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Aufheizen

- Erst Aufheizen, wenn die Heizung ganz abgetaucht ist, sonst könnte der Behälter aufgrund der Wärmeunterschiede Schaden nehmen.
- Wenn möglich sollte mindestens ein Rührwerk laufen (Intervall), um die Wärme besser verteilen zu können. Rührwerk darf nicht im Gasraum laufen!
- Vorsicht: ab nun stetig höhere Biogasbildung!

Inbetriebnahme einer Biogasanlage

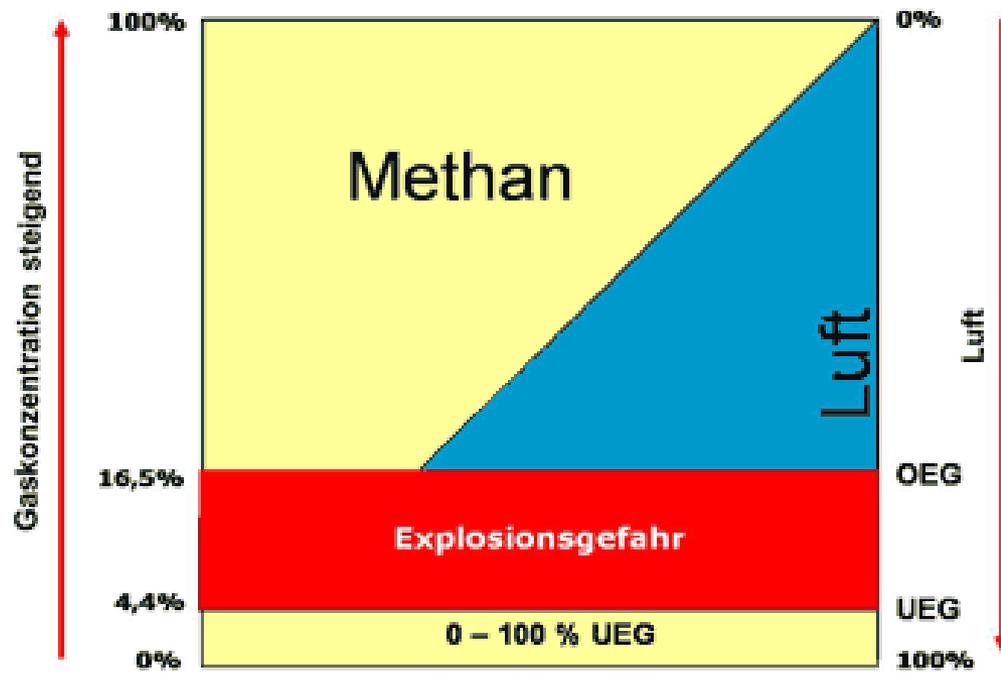


Gasqualität und Explosionsgefahr

- Ab dem Befüllen des Impfmaterials und einem geschlossenen Behälter mischt sich Biogas und Umgebungsluft
- Explosionsfähige Mischung schnell erreicht
- Nach der explosionsfähigen Mischung weiterhin schädlich beim Einatmen

Inbetriebnahme einer Biogasanlage

Gasqualität und Explosionsgefahr



Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Gasqualität und Explosionsgefahr

- Methan: UEG: 4,4 Vol%, OEG 15,5 Vol%
- Kohlenstoffdioxid: > 5 % Kopfschmerzen und Schwindel
> 8 % Bewusstlosigkeit
- Schwefelwasserstoff: < 50 ppm Übelkeit und Reizungen
>1000 ppm und 1 min TOD
- Sauerstoff: < 7 % Bewusstlosigkeit, < 3 % Tod durch Ersticken

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Gasqualität und Explosionsgefahr

- Biogasmessung laufend erforderlich
- Schlechtes Gas muß abgelassen werden
- Wenn brennbar, über eine Fackel schicken
- Erst bei erreichter normaler Qualität BHKW inbetriebnehmen

Inbetriebnahme einer Biogasanlage



Fütterung

- Ab Erreichen von 37 ° C möglich
- Steigerung in Abhängigkeit von Probenwerten
- Zu große Steigerung läßt Gasqualität sinken (mehr CO₂)
- Erreichen der normalen Fütterung nach ca. 2 Wochen (Qualität vorausgesetzt)
- Während der Steigerung häufige Probeanalytik ratsam

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Analytik allgemein

- Analysen des biologischen Prozesses
- Analysen der Substrate
- Analysen des Biogases

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Analytik allgemein

- Jede Analytik kann maximal so gut sein, wie die Probe, die man gezogen hat!
- Analysen immer hinterfragen! Plausibilität prüfen!
- Nur zeitnahe Ergebnisse nützen

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



pH-Wert und FOS/TAC-Analytik

- Was? Einfache und schnelle Analytik zur Bestimmung der Fermenterbelastung
- Aussagekraft? Verlauf der Werte entscheidend um aussagekräftige Diagnosen stellen zu können
- Häufigkeit? Biogasanlagen mit Gülle-/Misteinsatz alle 14 Tage, ohne jede Woche
- Wer? Standardprogramm von Biogaslaboren, Betreiber selbst

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



pH-Wert und FOS/TAC-Analytik

- Wie? Durch Titration (Zugabe von Säure bis zum Erreichen bestimmter pH-Werte)
- Benötigt werden: pH-Meter, Kalibrierlösungen, Säure, destilliertes Wasser, Magnetrührer, Titriebürette, Bechergläser, Meßzylinder oder Waage
- Fertige Kits bzw. Automaten sind am Markt erhältlich

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage

pH-Wert und FOS/TAC-Analytik

Beispiel:

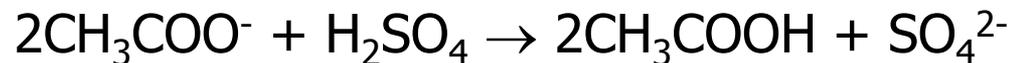


pH-Wert und FOS/TAC-Analytik: Hintergrund

- Um den Puffer zu bestimmen, wird Säure (Salzsäure (HCl) oder Schwefelsäure (H₂SO₄)) bis zum Erreichen von pH 5,0 zugegeben. (bis dahin wirken die puffernden Systeme)
- Zur Erinnerung:
 - Ammonium-Puffer (**Pufferbereich bei pH 8,2 – 10,2**) :
 - Carbonat-Puffer (**Pufferbereich bei pH 6,2 - 8,6**)
 - Phosphat-Puffer (**Pufferbereich bei pH 5,4 - 7,8**)

pH-Wert und FOS/TAC-Analytik: Hintergrund

- Um den FOS-Wert zu bestimmen wird der Verbrauch von Säure von pH-Wert 5,0 auf 4,4 gemessen.
- Warum kann man mit Säuretitration Säuren bestimmen?
Schwache Säuren (z.B. Essigsäure) wirken gegenüber starken Säuren auch als Puffer:



Analytik zur Überwachung der Biogasanlage

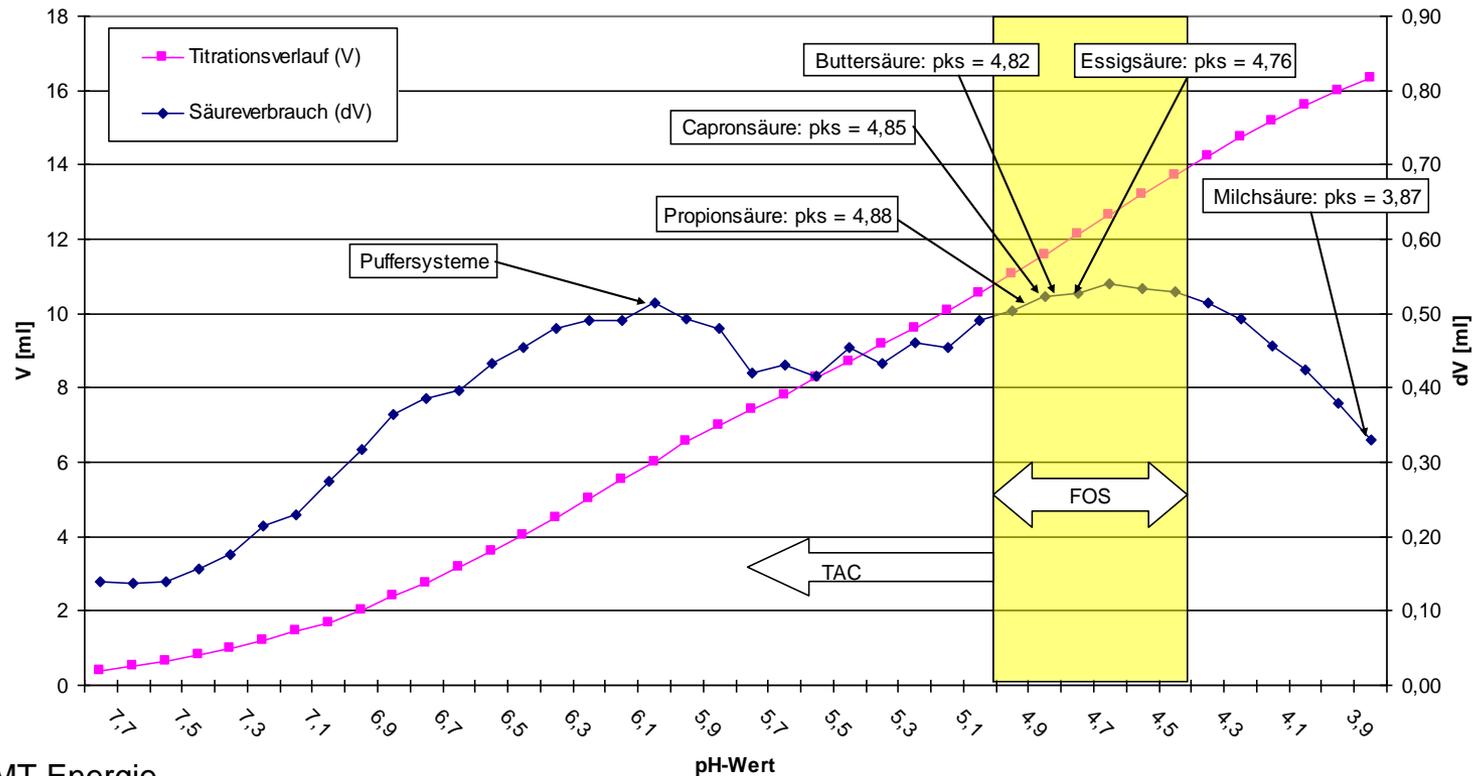
pH-Wert und FOS/TAC-Analytik: Hintergrund

- Schwache Säuren puffern nur im saurer Umgebung und jede in einem eigenen Bereich:

Säuren	pks-Wert
Essigsäure	4,76
Buttersäure	4,82
Capronsäure	4,85
Propionsäure	4,88

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage

pH-Wert und FOS/TAC-Analytik: Hintergrund



Quelle: MT-Energie

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



pH-Wert und FOS/TAC-Analytik: Berechnung

$$\text{TAC} = \text{Titrationvolumen A} \times 250$$

$$\text{FOS} = (\text{Titrationvolumen B} \times 1,66 - 0,15) \times 500$$

Gilt für Verwendung von 0,1 mol Schwefelsäure

Bei der Verwendung von 0,1 mol Salzsäure ist noch der Faktor „2“ einzufügen

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



pH-Wert und FOS/TAC-Analytik: Praxis

Eigene Analytik lohnt...

- bei der Überprüfung mehrerer Behälter
- genügend Erfahrung, die Werte zu interpretieren
- einer „ruhigen“ Hand und wenn eine Person die Messungen durchführt (systematischer Fehler)
- häufigen Wechsel von Substraten und Gällen

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Säurespektren

- Was? Aufwendige Bestimmung der Fermenterbelastung
- Aussagekraft? Sehr detailliert
- Häufigkeit? NawaRo-Anlagen 1 X pro 1-2 Monate, Gülleanlagen bei Bedarf, Abfallverwertende Anlagen alle 2 Wochen
- Wer? Entsprechend ausgerüstete Biogaslabore, Lufa, etc.
- Wie? Spezielle Chromatographen (IC, HPLC, GC)

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Trockensubstanz / organische Trockensubstanz

- Was? Feststoffgehalt in Behältern, Substartuntersuchung
- Aussagekraft? Immer relativ, produktbezogen, bei der Ernte guter Vergleich
- Häufigkeit? Im Fermenter bei Bedarf, Substrate bei Aufforderung des Netzbetreibers (TF-Bonus), bei der Ernte/Zukauf von Silagen

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Trockensubstanz / organische Trockensubstanz

- Wer? Betreiber möglich, besser entsprechend ausgerüstete Labore
- Wie? Mikrowelle, Backofen (einfache Selbstmessung), Trockenschrank (48h bei 105° C und Muffelofen 6h bei 600° C)

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Restgaspotential

- Was? Aufwendige Bestimmung des Gaspotentials aus dem Gärrest
- Aussagekraft? Effektivität der Umsetzung des Substrates
- Häufigkeit? Bei Verdacht der zu geringen Gasausbeute
- Wer? Nur wenige Biogaslabore, Lufa, etc.
- Wie? Laborversuche

Analytik zur Überwachung der Biogasanlage



Ammonium-Gehalt

- Was? Bestimmung des Ammoniumgehalts
- Aussagekraft? Kontrolle zum Einhalten der biologischen Grenzwerte
- Häufigkeit? Bei HTK- oder Proteineinsatz 1 X pro Monat
- Wer? Betreiber, Biogaslabore, Lufa, etc.
- Wie? Photometrische, oder volumetrische Untersuchungen

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



Messtechnik allgemein

- Jede Messtechnik hat ihre Grenzen, die man kennen muß
- Vielfach wird von Messgeräten eine Genauigkeit vorgetäuscht, die nicht erreicht wird (Nachkommastellen etc.)
- Einige Messtechnik bedarf der Kontrolle, der regelmäßigen Kalibration oder Austausch von Filtern oder Chemikalien (z.B. Gasmessgerät)
- Messtechnik kann auch altern und verbraucht werden

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



Gasanalysegerät

- Sensoren können driften und sollten regelmäßig kalibriert werden
- Einige Geräte haben vorgeschaltete Filter und/oder chemische Verbrauchsmaterialien
- Messungen werden in der Regel mit Luft abgeglichen. Diese Gasleitungen müssen frei sein und nicht in der Nähe von der Abgasleitung

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



Gasanalysegerät

Zur Kontrolle:

- Meßdaten addieren (sollten ca. 100% ergeben, N₂ wird nicht gemessen)
- Sinkt der Methangehalt, aber der Gasverbrauch bleibt gleich, deutet es auf ein Driften des Sensors hin
- Je nach Modell kann ein hoher Schwefelwasserstoffgehalt den Sauerstoffsensor beeinflussen

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



pH-Elektrode, Redox-Elektrode

- Muß regelmäßig kalibriert werden
- An fest eingebaute Elektroden können sich Anlagerungen bilden, falsche Messwerte sind die Folge. Spülvorrichtung oder Wechsellvorrichtung vorsehen
- Flüssigelektroden können durch Schwefelwasserstoffe „vergiftet“ werden, besser Gelelektroden verwenden

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



FOS/TAC-Analysegeräte

- Handgeräte nur für geübte und feinmotorische Hände geeignet
- Für „Grobmotoriker“ oder wechselnde Bediener sind Titrierautomaten oder Labormessungen besser
- Zur Sicherheit und Kontrolle eine Zeit lang von einem Labor begleitend messen lassen

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



Wiegezellen am Feststoffeintrag

- Normalerweise wartungsfrei
- Bei Berührung mit Maschinen (Frontlader etc.) werden diese verstellt
- Kalibrierung meist nur über Wartungspersonal
- Praxistipp: Schwellen als Begrenzung vor dem Feststoffeintrag anbringen

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



Gas- und Flüssigkeitsmengenmesser

- wartungsfrei
- Gasmengenzähler wichtig beim Verkauf des Rohbiogases
- Flüssigkeitsmengenzähler notwendig zum Nachweis beim Güllebonus
- Immer auf Vorgaben des Netzbetreibers / Abnehmers achten!

Messtechnik zur Überwachung der Biogasanlage



Wartungsfreie Sensoren

- Gasfüllstandsanzeiger
- Druckmesser Flüssigkeiten (Pumpen und Substratleitungen)
- Druckmesser Gasleitungen
- Füllstandssensoren (Behälter und kritischen Stellen wie Pumpen)
- Temperaturfühler

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Regelmäßige Kontrollpflichten

- Kontrollgang um die Anlage
- Überprüfen des Behälterinhalts (Schwimmdecke?)
- Kontrolle der Sicherheitseinrichtungen (Lüftungen, Überdrucksicherungen, Unterdrucksicherungen)
- Kontrolle der Betriebsdaten (Futtermenge, Temperatur, Gasqualität, etc.)

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Regelmäßige Kontrollpflichten

- Ggfs. Proben ziehen/untersuchen
- Funktionskontrolle der Technik
- Betriebsdaten erfassen (meist automatisch)





1

2



Achtung!
Maschine startet selbsttätig.
Vor Wartungsarbeiten
Hauptschalter ausschalten.

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Schwimmschichten

Ursachen:

- Treten bei mangelnder Durchmischung auf
- Ausfall von Rührwerken
- Schlechte Futterqualität (strohhaltig, zu lange Längen)
- Sehr dünnflüssiger Fermenterinhalt (Aufschwimmen)



Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Schwimmschichten

Mögliche Probleme:

- Zu dicke Schwimmschichten müssen extern aufgerührt werden
- Schwankende Biogasproduktion und Gasqualität
- Schwimmschichten wirken wie eine Vorratskammer, Überfütterung droht
- Im Extremfall: Beschädigung der Dachkonstruktion

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Schwimmschichten

Lösungen:

- Aufrühren (intern oder extern)
- Bessere Futterqualität
- Enzymeinsatz?

Enzyme allgemein

- Enzyme sind Proteine
- wirken substratspezifisch (ein Enzym kann nur eine Arbeit verrichten)
- Enzyme sind pH- und temperaturabhängig
- Werden von Bakterien gebildet
- Enzyme sind Biokatalysatoren

Enzyme allgemein

- Bakterien des Biogasprozesses bilden ihre eigenen Enzyme
- Bakterien stellen die Enzymproduktion ein, wenn genügend vorhanden sind
- Enzyme müssen an ihren Wirkungsort gelangen können

Enzyme zur Beseitigung von Schwimmschichten

- Gängige Präparate sind meist teuer und wirken nicht optimal unter den Bedingungen der Biogasanlage (pH, Temperatur)
- Kurzzeitiger Erfolg, aber meist beim Absetzen wieder biologische Probleme
- Zum Auflösen von z.B. Maissilageschwimmschichten reichen die Eigenproduktionen aus

Enzymeinsatz bei anderen Anwendungen

- Sinnvoll bei generell schwer verdaulichen Material (Stroh, verholztes Material)
- Einsatz bei z.B. starker Verschleimung (hoher Roggeneinsatz)
- Generell dort, wo die Bakterien der Biogasanlage alleine nicht weiter kommen
- Kosten-Nutzen-Verhältnis im Auge behalten

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Überfütterung

Ursachen:

- Aufrühren von Schwinn- oder Sinkschichten
- Futteränderung
- Fehler in der Meßtechnik (Wiegezellen, Durchflussmesser)

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Überfütterung

Mögliche Probleme:

- Störung der biologischen Prozesse, Versäuerung

Lösung:

- Rezirkulation mit anderen Anlagenbehältern
- Hungerkur

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Schlechter werdende Analysenwerte

Ursachen:

- Aufrühren von Schwinn- oder Sinkschichten
- Futteränderung
- Fehler in der Meßtechnik (Wiegezellen, Durchflussmesser)
- Mangelnde Versorgung der Bakterien mit Spurenelementen

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Schlechter werdende Analysenwerte

Mögliche Probleme:

- Störung der biologischen Prozesse, Versäuerung

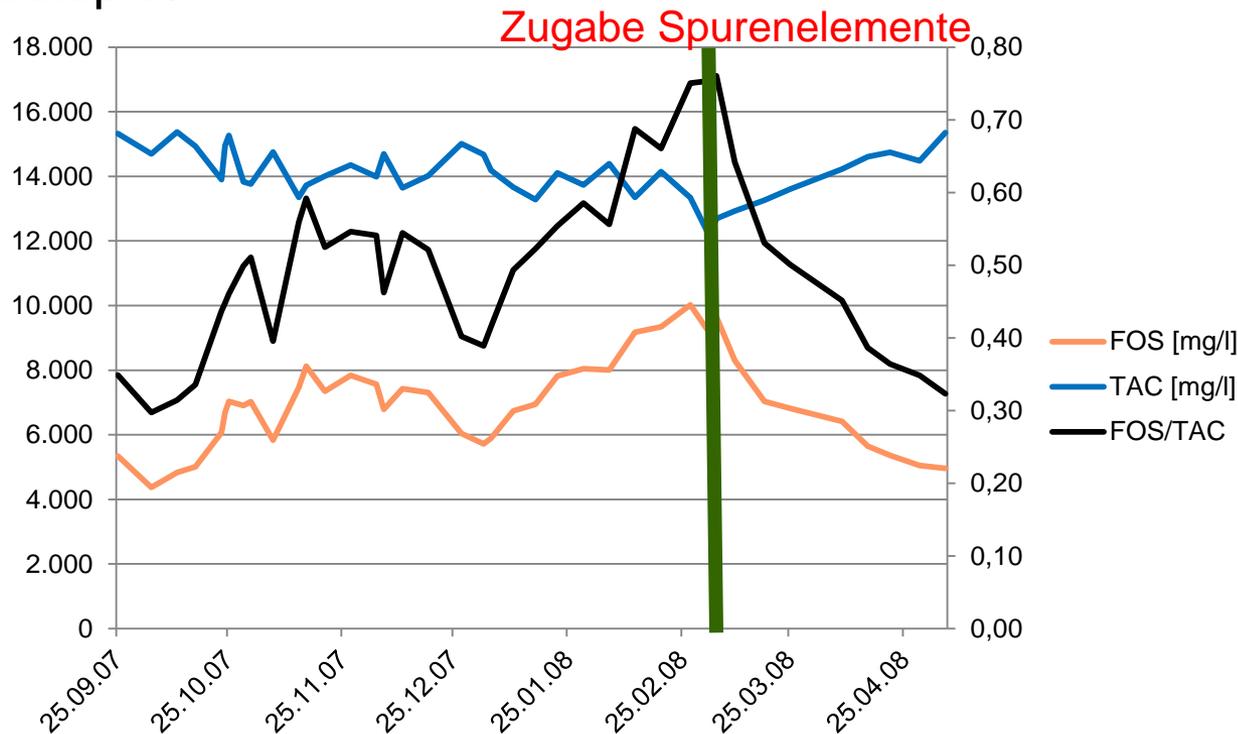
Lösung:

- Bessere Prozessführung bei Futterqualität oder Meßfehlern
- Zugabe von Spurenelementen

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen

Schlechter werdende Analysenwerte

Praxisbeispiel:



Spurenelemente allgemein

- In der richtigen Dosis notwendig für alle Organismen
- Meist wichtige Bestandteile (aktive Zentren) von Enzymen
- Zu geringe Dosierung führen zur verminderten Aktivität der Mikroorganismen
- Spurenelemente können von Schwefel „blockiert“ werden (biologisch nicht verfügbar sein)

Exkurs Spurenelemente

Spurenelemente allgemein

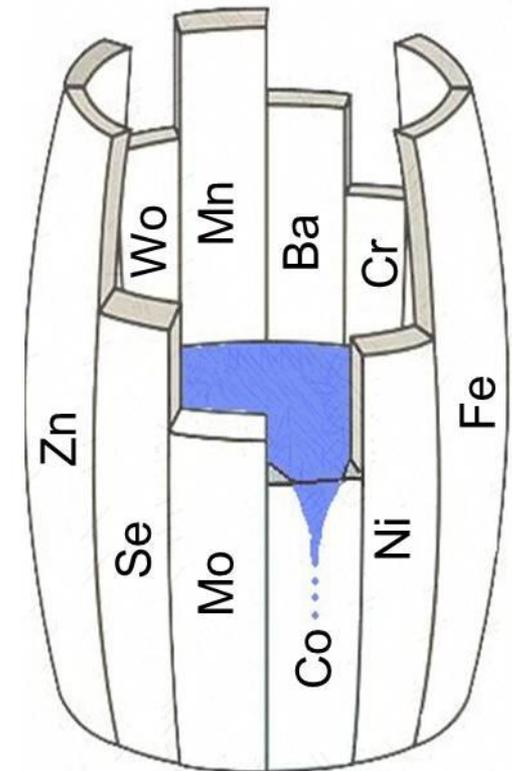
- Wenn eines fehlt, kann es der limitierende sein

wichtigste Spurenelemente:

- Se, Mo, Co, Ni, Mn

Hilfreich:

- Fe, bindet Schwefel, der sich sonst an andere Spurenelemente binden könnte



Spurenelemente Zugabe

- Gülle oder Mist einsetzende Biogasanlagen brauchen in der Regel keine zusätzlichen Spurenelemente
- Für z.B. maismonovergärende Anlagen gibt es fertige Mischungen (teilweise individuell zusammengestellt) diverse Anbieter am Markt (Spezialfirmen bis Landhandel)
- Zugabe einzelner Elemente möglich, aber Vorsicht! Gesundheitsgefahren!
- Jede Zugabe muß mit der Düngemittelverordnung konform sein!

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Geplante längere BHKW-Abschaltung

Grund:

- 10.000 h Wartung (normalerweise Montag bis Freitag)
- Defekt Trafostation
- Defekt BHKW

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Geplante längere BHKW-Abschaltung

Mögliche Probleme:

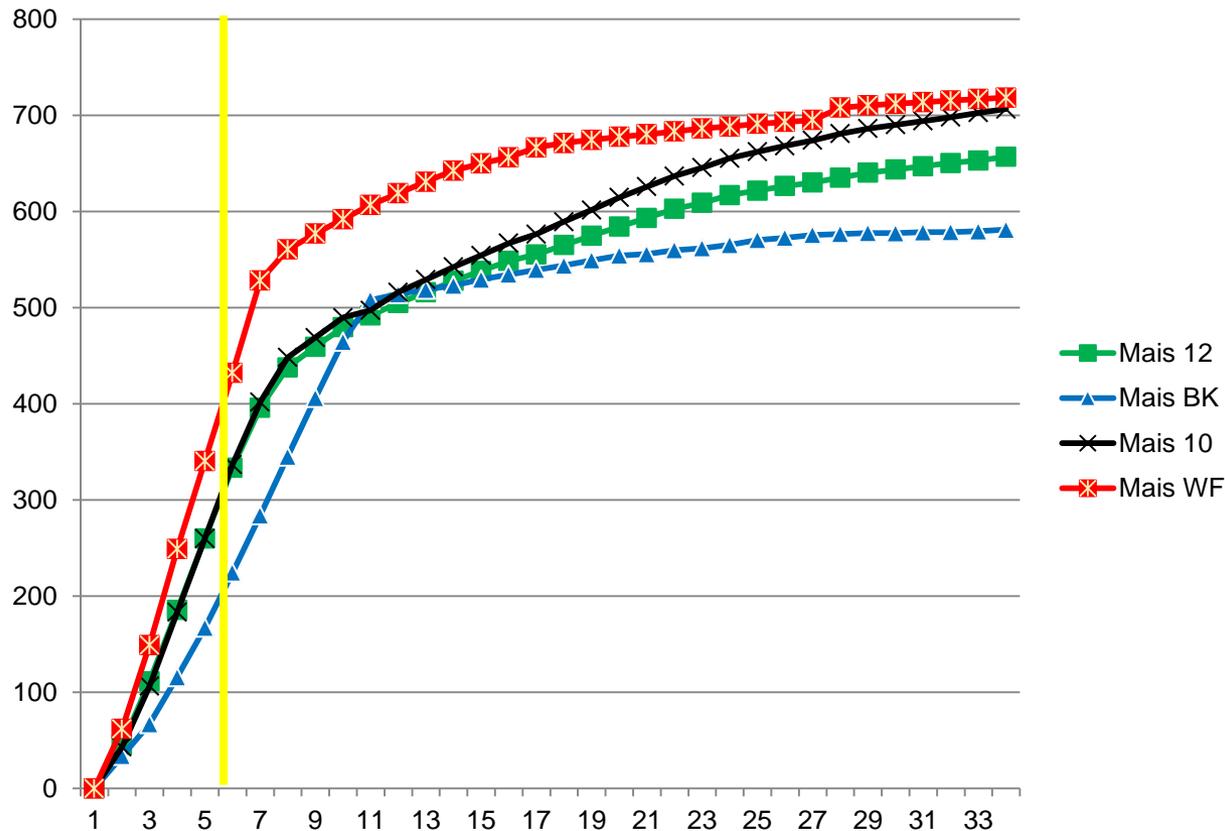
- Gasproduktion kann nicht sofort gestoppt oder gestartet werden
- Entweder Ablassen des produzierten Biogases oder nur Teillast des BHKW

Grund:

- Träge Reaktion der Biologie

Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen

Gasbildung von Maissilage



Die laufende Biogasanlage alltägliche Situationen



Geplante längere BHKW-Abschaltung

Lösung:

- es gibt keinen „Königsweg“
- Nutzen einer (Not-)Gasfackel (nutzloses Verbrennen des Biogases)
- Frühzeige Reduzierung der Fütterung (BHKW läuft vor und nach der Zeit nur auf Teillast)

Kurze Zusammenfassung



- Inbetriebnahme
 - Messungen der biologischen Werte
 - Achten auf temporäre Ex-Zonen
 - Gefährlichkeit Biogas
- Analytik
 - Nur wenige Analysen können vor Ort selber gemessen werden
 - Spezielle Analysen können nur vom Labor durchgeführt werden

Kurze Zusammenfassung



- Messtechnik
 - Grenzen kennen
 - Wartung und Kalibrationen beachten
- laufende Biogasanlage
 - Kontinuität und Pflege wichtig
 - Zusatzstoffe situationsabhängig sinnvoll
 - Meist bereitet eher die Technik und nicht die Biologie Schwierigkeiten



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Fragen und Bemerkungen?

