

# **Grundlagen der Biogase am Beispiel: Klärgastechnik**

Sachkundigen Schulung am 16. und 17. Oktober 2002  
beim Abwasserverband Braunschweig

## 1 Einleitung

Die Grundlagen anaerober Prozesse wurden bereits im Papier „Grundlagen der Deponiegastechnik“ erläutert. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Randbedingungen behandelt werden, wobei sich einige Wiederholungen nicht vermeiden lassen.

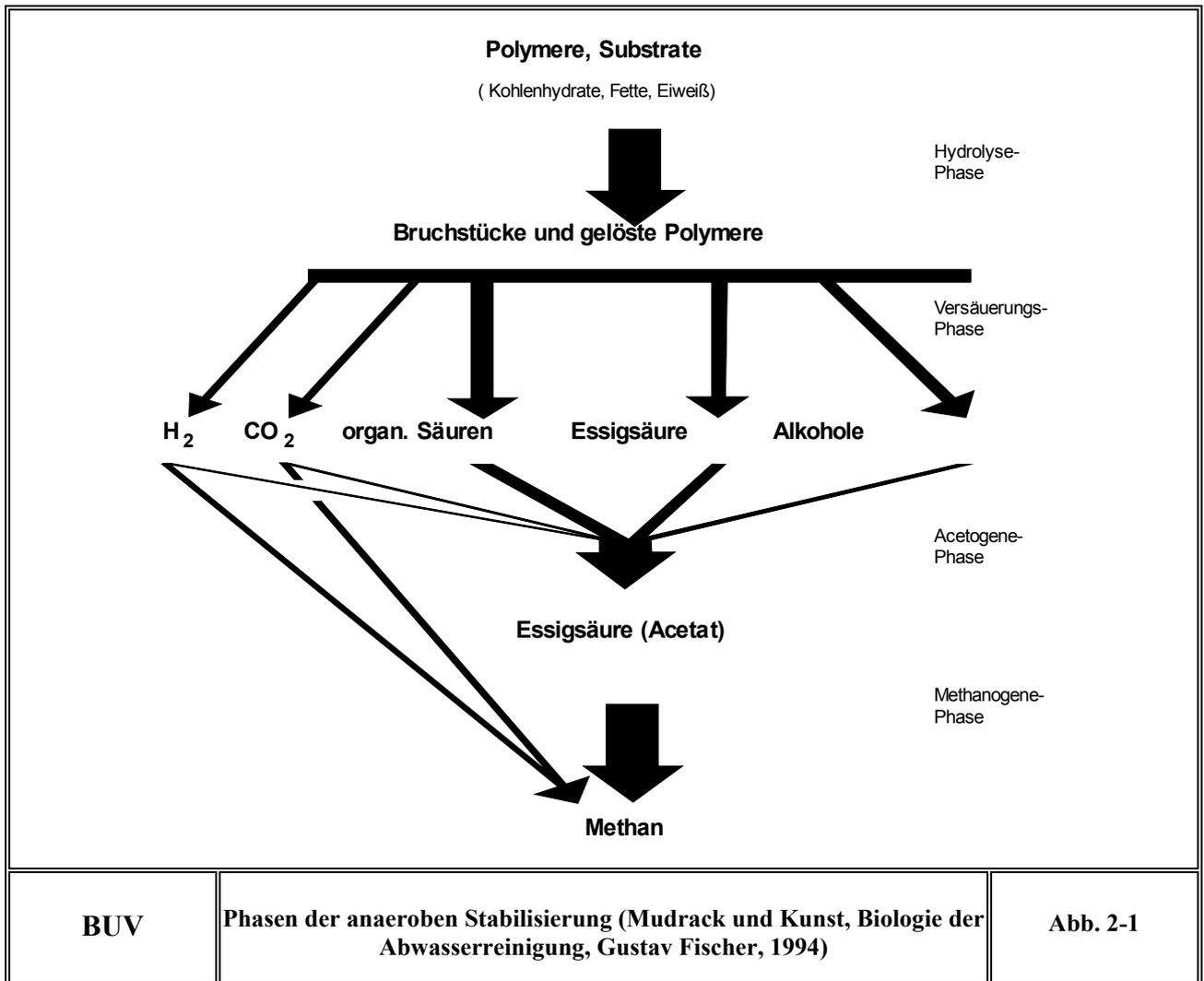
Die Methangärung, die auch die Grundlage für die Entstehung von Klärgas darstellt, ist ein wichtiges Glied im Stoffkreislauf der Natur. Sie ist die letzte Stufe einer Kette von Gärungen, die die Umwandlung komplexer, hochmolekularer organischer Substanz in gasförmige Endprodukte, wie Methan und Kohlendioxid zum Ergebnis hat.

Mit nur wenigen Ausnahmen können alle organischen Naturstoffe diesem anaeroben Umsetzungsprozess unterworfen werden. An diesem Vorgang ist eine große Anzahl, in komplexer Abhängigkeit stehender Mikroorganismen (Bakterien) beteiligt. Natürliche Standorte solcher Mischpopulationen sind in der Natur Sümpfe, Moore, Schlammschichten in Seen, Flüssen und Meeren, der Pansen von Kühen, etc. Jährlich werden auf diese Weise ca. 300 bis 400 Mio Mg Methan gebildet (Dichte von Methan  $\rho=0,7143 \text{ kg/m}^3$ ; Heizwert von Methan  $H_u=10 \text{ kWh/m}^3$ ).

## 2 Entstehung

Klärgas entsteht im Faulbehälter einer Kläranlage, es gehört ebenso wie Deponiegas in die Gruppe der Biogase, die sich überwiegend aus Methan und Kohlendioxid zusammensetzen.

Die mikrobiologischen Umsetzungsprozesse laufen im Faulbehälter in strikt anaerobem Milieu, d. h. unter Ausschluss von Sauerstoff ab. Für den anaeroben Stoffwechsel sind drei wesentliche Schritte von Bedeutung, die eng miteinander verzahnt sind. In der ersten Stufe, „**Hydrolyse- und Versäuerungsphase**“ oder „**Saure Gärung**“, werden hochmolekulare organische Stoffe, hier die biologisch umsetzbaren Kohlenstoffverbindungen (Proteine, Kohlehydrate und Fette) des Primär-, Sekundär- und Tertiärschlammes, in ihre Bausteine (Fettsäuren, Alkohole und auch Wasserstoff und Kohlendioxid) gespalten. In einem zweiten Schritt, der „**Acetogenen Phase**“, werden die Produkte der ersten Stufe in Essigsäure bzw. Acetate umgewandelt. Diese werden dann gemeinsam mit den direkt verwertbaren kleinen Bruchstücken der ersten Stufe (Wasserstoff, Kohlendioxid und Essigsäure) von den Methanbakterien in die Endprodukte dieses biologischen Prozesses umgesetzt, 3. Stufe „**Methangärung**“. Es entstehen letztendlich Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Im Gegensatz zur aeroben Umsetzung, die zu mineralischen Endprodukten führt, verbleiben in jeder Gärungsstufe wegen des fehlenden Sauerstoffs hochkalorische Bruchstücke (vergl. **Abb. 2-1**).



### 3 Randbedingungen für den Faulprozess

Die Deponie stellt ein Haufwerk dar, welches befüllt und als Langzeitlager angelegt wird. Hat sich einmal das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Gärungsstufen eingestellt, kommt es in aller Regel nicht mehr zu Störungen des Prozesses. Im Gegensatz dazu sind Faulbehälter Durchflussreaktoren. Das heißt, das sensible Gleichgewicht zwischen den drei Stoffwechselschritten muss im laufenden Betrieb aufrecht erhalten werden.

Der Faulprozess verläuft nur dann optimal, wenn die Abbaugeschwindigkeiten in allen Stufen gleich groß sind. Würde sich die 1. Abbaustufe verlangsamen, so würde das Nährstoffangebot für die 2. und 3. Abbaustufe durch das Angebot der Zwischenprodukte limitiert werden, d. h. die Methanproduktion würde sich ohne Veränderung des Prozessablaufes verringern. Wenn sich dagegen die 2. und 3. Abbaustufe verlangsamt, reichern sich die Zwischenprodukte aus der 1. Abbaustufe an, d. h. im Faulgas nimmt der CO<sub>2</sub>-Anteil zu (> 30 %), im Schlamm steigt die Säurekonzentration, und der pH-Wert sinkt unter 7,0 ab, der Faulbehälter schlägt in die saure Gärung um. In der Praxis treten durch Hemmungen der Methanbakterien die häufigsten Störungen auf.

Bei der Inbetriebnahme eines Faulbehälters werden mit dem Rohschlamm die Bakterien der 1. Abbaustufe in großer Zahl mit eingebracht. Die Organismen der 2. und 3. Abbaustufe fehlen dagegen und müssen durch „Animpfen“ mit eingearbeitetem Faulschlamm aus benachbarten Faulbehältern eingemischt werden.

In der Praxis laufen diese unterschiedlichen Stoffwechselprozesse simultan (gleichzeitig) im Faulbehälter ab, d. h. man weist den einzelnen Abbaustufen keine getrennten Reaktionsräume zu. Auch in den „zweistufigen Faulanlagen“ laufen in den beiden hintereinander geschalteten Behältern die gleichen mikrobiologischen Prozesse ab, wobei lediglich die Intensität der Faulung im ersten Behälter wegen der stärkeren Belastung größer ist. Die Prozessbedingungen müssen sich wie bei jedem Reaktionsablauf, an dem verschiedene Organismen nacheinander beteiligt sind, nach dem „schwächsten Glied in der Kette“ richten. Die Hydrolyse und Versäuerung wird von einer großen Gruppe verschiedener fakultativer Anaerobier durchgeführt. Dieser Schritt weist daher eine große Toleranz gegenüber Milieuschwankungen (Temperatur, pH, toxische Stoffe) auf. Die acetogenen- und Methanbakterien sind dagegen empfindliche Spezialisten, auf deren Ansprüche die Verhältnisse im Faulbehälter abgestimmt werden müssen. Unter diesem Gesichtspunkt soll im Folgenden auf die verschiedenen Parameter kurz eingegangen werden.

Der Einfluss der Temperatur auf die 1. Stufe der Faulung ist nicht sehr stark, da unter den vielen verschiedenen Bakterienarten immer Arten vorhanden sind, die bei den gegebenen Temperaturen ihr Optimum haben. Da der 2. und 3. Abbauschritt nur von wenigen, spezialisierten Bakterienarten (acetogene Bakterien, Methanbakterien) durchgeführt wird, reagiert diese Stufe auf Temperaturveränderungen wesentlich empfindlicher.

Die Abhängigkeit der Faulung von der Temperatur stellt sich wie folgt dar: Um den gleichen Ausfaulgrad zu erreichen, sind um so längere Faulzeiten erforderlich, je niedriger die Faultemperatur ist. Bei ca. + 40 °C liegt die Temperaturgrenze zwischen den mesophilen und thermophilen Bakterien. In der Praxis werden die Faulbehälter im mesophilen Bereich (30 – 35 °C) betrieben. Die Faulzeit sollte bei 33 °C etwa 21 Tage betragen.

Störungen des Faulprozesses können durch Schwermetalle und organische Verbindungen (Chloroform, Phenole) aber auch durch pH-Wert-Änderungen und Wechsel der Temperatur verursacht werden. Schwermetalle und toxische (giftige) Organik fallen mit dem Primärschlamm der Vorklärung an; die Störstoffe hemmen die Methanbakterien, die sich selbst erhalten müssen, während die „Versäuerer“ mit neuem Rohschlamm ständig nachgeliefert werden. Sind die Methanbakterien nachhaltig gestört, reichern sich die sauren Zwischenprodukte an, der pH-Wert sinkt und der Faulbehälter kann letztlich in den sauren Bereich umkippen. Ist eine Sanierung über Kalkzumischung, die bei ersten Anzeichen einer Störung begonnen werden sollte, bei gleichzeitiger Drosselung des Zuflusses erfolglos, muss der Faulbehälter neu angefahren werden.

Eine besondere Art der Störung kann durch die Einleitung von Sulfaten eintreten. Sulfate werden im anaeroben Milieu zu Sulfiden reduziert. Für die Reduktion wird Wasserstoff verbraucht, der der Methanbildung entzogen wird (Störfaktor 1). Zweitens wirkt der gebildete Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) giftig auf die Methanbakterien. Je weiter der pH-Wert von 8 Richtung 6 absinkt, umso toxischer wirkt das Sulfid. Neben dem pH-Wert sind steigende H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Klärgas ernst zu nehmende Warnzeichen. Durch Zugabe von Eisensalzen kann H<sub>2</sub>S ausgefällt werden.

Auch Stickstoffverbindungen können den Faulprozess stören. Ammonium wirkt bei hohen pH-Werten toxisch, die Situation ist also gegenteilig zu den Problemen mit H<sub>2</sub>S bzw. den Säuren. Nitrate werden im anaeroben Milieu reduziert zu Stickstoff oder noch ungünstiger zu Ammonium. Hier kann eine vorgeschaltete Denitrifikation Abhilfe schaffen.

Die Stoffwechselschritte im Faulbehälter unterliegen als Fazit einem empfindlichen Gleichgewicht. Nur wenn sich alle Bakteriengruppen „unter dem einen Dach“ wohl fühlen, ist der Hausfrieden gewahrt.

## 4 Schlammengen und Faulgasmenge

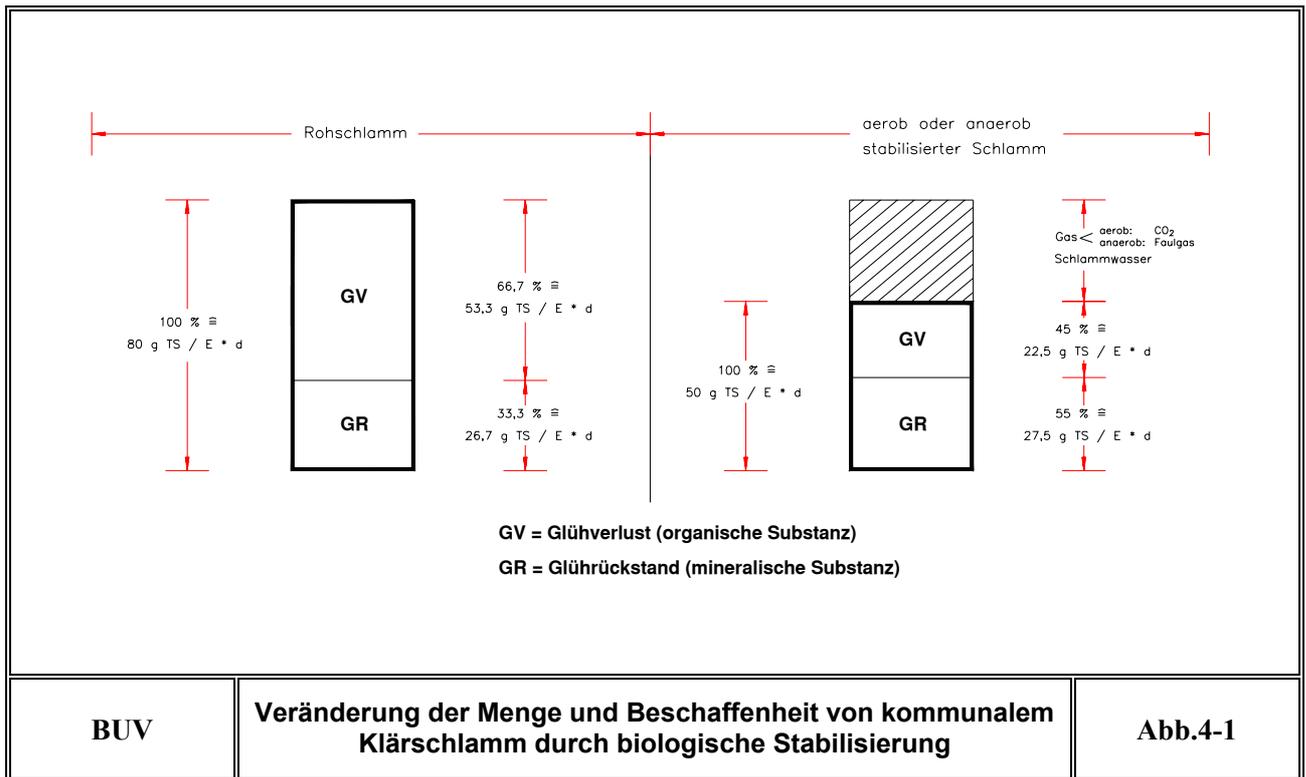
In der Vorklämung (Primärschlamm), in der Bio-Stufe (Sekundärschlamm aus Belebung oder Tropfkörper) und durch P-Fällung (Tertiärschlamm) fallen etwa folgende Rohschlammengen an, die durch die Faulung anteilig zu Gas umgesetzt werden.

Art	Rohschlamm in g/(Exd)	Faulschlamm in g/(Exd)
Primärschlamm	45	30
Sekundärschlamm	35	20
Tertiärschlamm	10 – 20	10 – 15
Summe	90 - 100	60 – 65

**Tab. 4-1:** Schlammengen vor und nach Faulung

Tabelle 4-1 zeigt, dass der vorwiegend anorganische Tertiärschlamm kaum durch die Gärung verändert wird. Entscheidend sind die 80 g/(Exd) Primär- und Sekundärschlamm. Diese 80 g Rohschlamm weisen einen Glühverlust (organischer Anteil) von GV= 60 bis 80 % auf. In 21 Tagen als Idealvorgabe (teilweise wird kürzer behandelt) wird die technische Ausfaulgrenze erreicht, die im Ergebnis zu einem Glühverlust von 45 bis 50 % führt (Abb. 4-1). Der Schlamm ist dann hinreichend stabilisiert und geht nicht mehr spontan in stinkende Fäulnis über, er lässt sich außerdem besser entwässern.

Der Masseverlust von 25 bis 30 g/(Exd) der organischen Substanz wird als Klärgas gebildet. Das **Klärgas** besteht im Mittel aus **65 % Methan, 34 % Kohlendioxid und 1 % Schwefelwasserstoff** sowie Spuren von (F)CKW. Klärgas ist somit heizwertreicher als Deponiegas. Der Schwefelwasserstoff erfordert neben dem Problem der Giftigkeit in aller Regel eine Gasreinigung z. B. über Raseneisenerz. Dies ist ein Nachteil im Vergleich zu Deponiegas, wo eine Gasreinigung selten erforderlich wird. Die Klärgasmenge kann aus den angeschlossenen Einwohnerwerten abgeschätzt werden (s. u. Tab. 4-2).



Beispiel: Kläranlage mit 100.000 EW, Zeitraum 1 Tag, Menge an Trockensubstanz TS und org. Trockensubstanz oTS= Glühverlust GV, Index 0= vor, Index e= nach Faulung

Bezeichnung	Menge in kg/d	Anteil in %
Rohschlamm-TS	8.000	100
Rohschlamm-oTS (Glühverlust, GV <sub>0</sub> )	5.600	70
Rohschlamm-Glührückstand (GR <sub>0</sub> )	2.400	30
Faulschlamm-TS	5.000	100
Faulschlamm-oTS (Glühverlust, GV <sub>e</sub> )	2.500	50
Faulschlamm-Glührückstand (GR <sub>e</sub> )	2.500	50
Klär gasmenge	3.000	

Tab. 4-2: Schlammengen und resultierende Klär gasmenge für 100.000 EW

Die Umsetzung der oTS zu Gas führt dazu, dass der Faulschlamm (z. B. 2,5 % TS) dünner ist als der Rohschlamm (hier 4 % TS). Der Glührückstand wird durch die Faulung leicht erhöht (Mineralisierung).

Das Klär gas hat bei den mittleren Konzentrationen von 65 % Methan (Dichte 0,7143 kg/cbm) und 35 % Kohlendioxid (Dichte 1,9643 kg/cbm) eine Dichte von 1,15 kg/cbm. Die Klär gasmenge von 3.000 kg/d entspricht somit rund 2.600 Nm<sup>3</sup>/d. Die Normkubikmeter beziehen sich auf trockenes Gas bei 0 °C und Normaldruck. Im Betrieb werden in der Regel größere Volumenströme gemessen, abhängig vom Gasdruck und der Temperatur.

Der Umsetzungswirkungsgrad  $\eta$  der organischen Substanz wird nach folgender Formel berechnet:

**Veranstalterin: DAS – IB GmbH**

Seite: 6

$$\eta = 1 - \text{GV}_e \times \text{GR}_0 / \text{GV}_0 \times \text{GR}_e, \text{ hier } \eta = 1 - 50 \times 30 / 70 \times 50 = 0,57 = 57 \%$$

Die technische Ausfallgrenze wird damit bereits bei relativ geringen Umsetzungswirkungsgraden und noch relativ hohen Glühverlusten des Faulschlammes erreicht. Faulschlamm besitzt damit noch ein relativ hohes Restgaspotenzial und nur einen geringfügig schlechteren Heizwert als Rohschlamm. Vor dem Hintergrund der TA Siedlungsabfall in Verbindung mit der Abfallablagereungsverordnung braucht vor der weitergehenden Klärschlammbehandlung (Mechanisch-biologisch oder Verbrennung) auf eine Faulung nicht verzichtet zu werden. Die Faulung ist immer sinnvoll und für die Verwertung in der Landwirtschaft unabdingbar.

Die Gasbildung kann auch auf einem anderen Wege abgeschätzt werden. PÖPEL stellte fest, dass in Abhängigkeit von der Faulbehälter-Temperatur ein gewisser Anteil der oTS in Bakterienmasse umgesetzt wird und damit nicht zur Gasbildung beiträgt. Nach seinem Ansatz werden maximale Faulgasmengen berechnet, die nach neueren Erkenntnissen über eine Enzym-Zugabe realisierbar sind:

$$\text{Faulgasmenge } G = 1,868 \times \text{TC} \times (0,014 \times T + 0,28)$$

1,868 = m<sup>3</sup> Gas pro kg TC (m<sup>3</sup>/kg)

TC = Kohlenstoffgehalt (kg/Mg) mit TC ≈ 0,5 x GV, hier 500 kg C/Mg GV = 0,5 x 5.600 (Tab. 4-2)

T = Reaktortemperatur, hier 33 °C

RETTENBERGER wandte diese Formel nicht ganz zutreffend auf Deponien an. Deponien sind Haufwerke, die gebildete Biomasse bleibt erhalten und steht für die Gasbildung in späteren Zeiten zur Verfügung. Die Formel ist nur auf Durchflussreaktoren anwendbar, wo die gebildete Biomasse mit dem Faulschlamm laufend ausgeschwemmt wird.

**Für die Zahlen der Tab. 4-2 ergibt sich nach obigem Ansatz:**

$$G = 1,868 \times \text{TC} \times (0,014 \times T + 0,28) = 1,868 \times (0,5 \times 5.600) \times 0,742 = 3.880 \text{ m}^3/\text{d}$$

**Wird der Umsetzungswirkungsgrad von oben erfasst ist:**

$$G = 1,868 \times \text{TC} \times \eta = 1,868 \times (0,5 \times 5.600) \times 0,57 = 2.980 \text{ m}^3/\text{d}$$

Für den zweiten Ansatz ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tab. 4-2 gegeben, PÖPEL errechnet die optimale Gasausbeute, die im Betrieb nicht erreicht wird.

## 5 Toxikologie und Arbeitssicherheit

Prinzipiell kann eine unkontrollierte Klärgasemission nicht stattfinden, da Faulbehälter geschlossen und nicht wie Deponien offen sind. Dennoch ist die Toxikologie von Bedeutung, da Schwefelwasserstoff in Konzentrationen oberhalb der oberen Geruchsschwelle vorliegt und

nicht mehr zu riechen ist. Kohlendioxid ist oberhalb von 10 Vol.-% tödlich, bei Sauerstoffmangel besteht Erstickungsgefahr.

Die Vorkehrungen für die Arbeitssicherheit entsprechen in wesentlichen Punkten denjenigen beim Deponiegas. In Kellern, Schächten, Kanälen und geschlossenen Räumen kann sich insbesondere bei Leckagen Klärgas anreichern (Gefahr der Vergiftung oder des Erstickens, Explosionsgefahr). Gasräume müssen eine direkte Verbindung nach außen haben und dürfen nicht mit anderen Betriebsräumen verbunden sein. Für Arbeiten in Schächten und Kanälen gelten die Sicherheitshinweise, wie sie im Deponiegaspapier vorgestellt wurden (Freimessen, keine Alleinarbeit, Schutzkleidung, Rettungsausrüstung vorhalten). Beim Aufenthalt in Gasräumen ist zu prüfen, ob die Lüftung einwandfrei arbeitet und ggf. die Gasfreiheit messtechnisch zu überwachen. Besondere Vorsicht ist beim Öffnen der Faulbehälter zu Revisionszwecken geboten. Sicherheitsabstände (Ex-Zonen) um alle Einrichtung des Gassystems (Faulbehälter, Förderaggregate, Filter, Gasspeicher, Fackel etc.) sind zu beachten.