

Der Referent

Diplom Mathematiker Bernd Peter Schmitz
Selbständiger Berater für Energie- und Biogastechnologie
Leiter Forschung & Entwicklung der Firma A&U Service- und Vertriebs GmbH
Projektleiter Segment Gärrestaufbereitung zu Düngemitteln www.abonocare.de
Projektleiter für A&U im FuE-Vorhaben www.Flexpump.de.



Verantwortlicher Berater für Optimierungsprojekte mit Schwerpunkten:

- * Einsatz von Mist anstelle Maissilage + NAWARO
- * Reduzierung Gärrestlagerkapazität
- * Vergrößerung Gasproduktion
- * Biomethanproduktion mit TRG-Quoten
- * Flexstrom + Flexwärmekonzepte
- * Abgasnachbehandlung ohne SCR-Kat
- * Schwierige Stroh- und Stickstoffhaltige Einsatzstoffe
- * Produktion von ASL aus Ammoniak + H₂S

Grundlagen des Verfahrens 1 - Aufgabenstellung

Im Abgas eines Biogas BHKW sind neben anderen Schadstoffen auch die Stickoxide NO_x enthalten. Sie liegen bei Temperaturen von 450-550 °C zu 95% aus Stickstoffmonoxid (NO) und 5% als Stickstoffdioxid NO₂ vor. Die 44. BImSch-VO verschärft die Reinigungsanforderungen. Künftig dürfen gereinigte Abgase nicht mehr als 0,1g/Nm³ Abgas oder maximal 149 mg/Nm³ NO_x enthalten. Diese Anforderung ist durch motorische Einstellung nicht mehr erreichbar. Es muss ein Abgasnachbehandlungsverfahren eingesetzt werden



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Grundlagen des Verfahrens 2 – Zusammenhang Stickoxide, Kohlenstoffmonoxid, Formaldehyd, Methanschlupf

Je höher die Verbrennungstemperatur, desto besser die Verbrennung, desto geringer die Schadstoffe einer unvollständigen Verbrennung – CO, CHOH und unverbranntes CH₄

und damit umso besser die Brennstoffausnutzung

Aber

Umso mehr thermisches NO entsteht. Fachleute unterschiedlicher BHKW-Hersteller errechnen ein Optimum hinsichtlich Brennstoffverbrauch bei 850 mg NO_x mit 95% NO. Das ist eine NO_x –Menge bei dem BHKW TCG2020 V16 mit einer elektrischen Leistung von 1560 KW im Vollastbetrieb von 6661 Nm³ Abgas Von 5,662 kg NO_x vorwiegend vorliegend als NO



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Grundlagen des Verfahrens 3 – Zusammenhang Grenzwert Stickoxid mit Methanschlupf

Bei der unvollständigen Verbrennung bleibt Methan übrig. Je höher die Brennraumtemperatur, desto geringer ist der Brennstoffrest. Bei einer normalen Einstellung bei 500 mg NO_x etwa 1g/Nm³ oder pro Stunde bei dem BHKW TCG2020 V16 somit **6,661kg/h** im Abgas enthaltenes unverbranntes Methan, das die Umwelt verschmutzt. Bei der Brennstoff optimierten Einstellung wird die Methanmenge auf planmäßig 0,3 g/Nm³ reduziert. Das führt zu einer **gesparten Methanmenge von 4,663 kg oder 6,661 m³ Methan.**

Daraus entstehen pro Stunde zusätzlich bei einem Wirkungsgrad von 42% knapp 28 KWh Elektroenergie.



Grundlagen des Verfahrens 3 – Stickoxidreinigung und Stickoxidnutzung

Wie beschrieben entsteht pro Stunde im TCG2020V16 5,662 kg NO_x bestehend aus Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid.

Zur Erfüllung der Reinigungsanforderungen muss davon mindestens 4,667 kg zurück gehalten werden. Das Verfahren blue plus macht aus diesen Ausgangsstoffen wie nachstehend beschrieben Stickstoffdünger. Betriebsmittel werden nicht benötigt.

Das Problem bei der NO_x-Behandlung ist der Stoff NO. Dieser ist chemisch schwer oxidierbar. **Es gelingt erst, wenn Temperaturen von deutlich weniger als 50°C erreicht werden.** Dann wird in Verbindung mit Luftsauerstoff und intensiven Waschprozessen der Stoff oxidiert



Grundlagen des Verfahrens 3 – Stickoxidreinigung und Stickoxidnutzung Fortsetzung

Der Stoff NO₂ lässt sich jetzt einfach weiter oxidieren zu Salpetersäure durch Wäsche mit Wasser in Verbindung mit Sauerstoff.



Wasser ist ausreichend aus dem Abgas vorhanden. Durch die Taupunktunterschreitung bei Betriebstemperaturen von 20-45°C fällt nahezu 100% des Wasserdampfes als Kondensat aus

Die entstehende Salpetersäure ist das Ausgangsprodukt für den Stickstoffdünger Ammoniumnitrat, der bei Anwesenheit von Ammoniak entsteht.

HNO₃ (Salpetersäure) + NH₃ (Ammoniak) → NH₄NO₃ (Ammoniumnitrat). Das entstehende Ammoniumnitrat mischt sich sehr gut mit parallel entstehendem Ammoniumsulfat.



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Grundlagen des Verfahrens 3 – Stickoxidreinigung und Stickoxidnutzung Fortsetzung 2

Die Waschlösung mit Konzentrationen von 3-8% wird ausgekreist und in die Aufkonzentrationsanlage gepumpt. Hier wird die Lösung auf handelsübliche Konzentrationen von 25-40% gebracht und als flüssiger Stickstoffdünger Sulfatsalpeterlösung verkauft.

Welche Mengen entstehen pro Stunde bei dem Beispiel-BHKW

Schritt 1: $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{NO}_2$ bei Eduktmenge 4,667 kg $\cdot 46/30 = 7,156$ kg NO_2

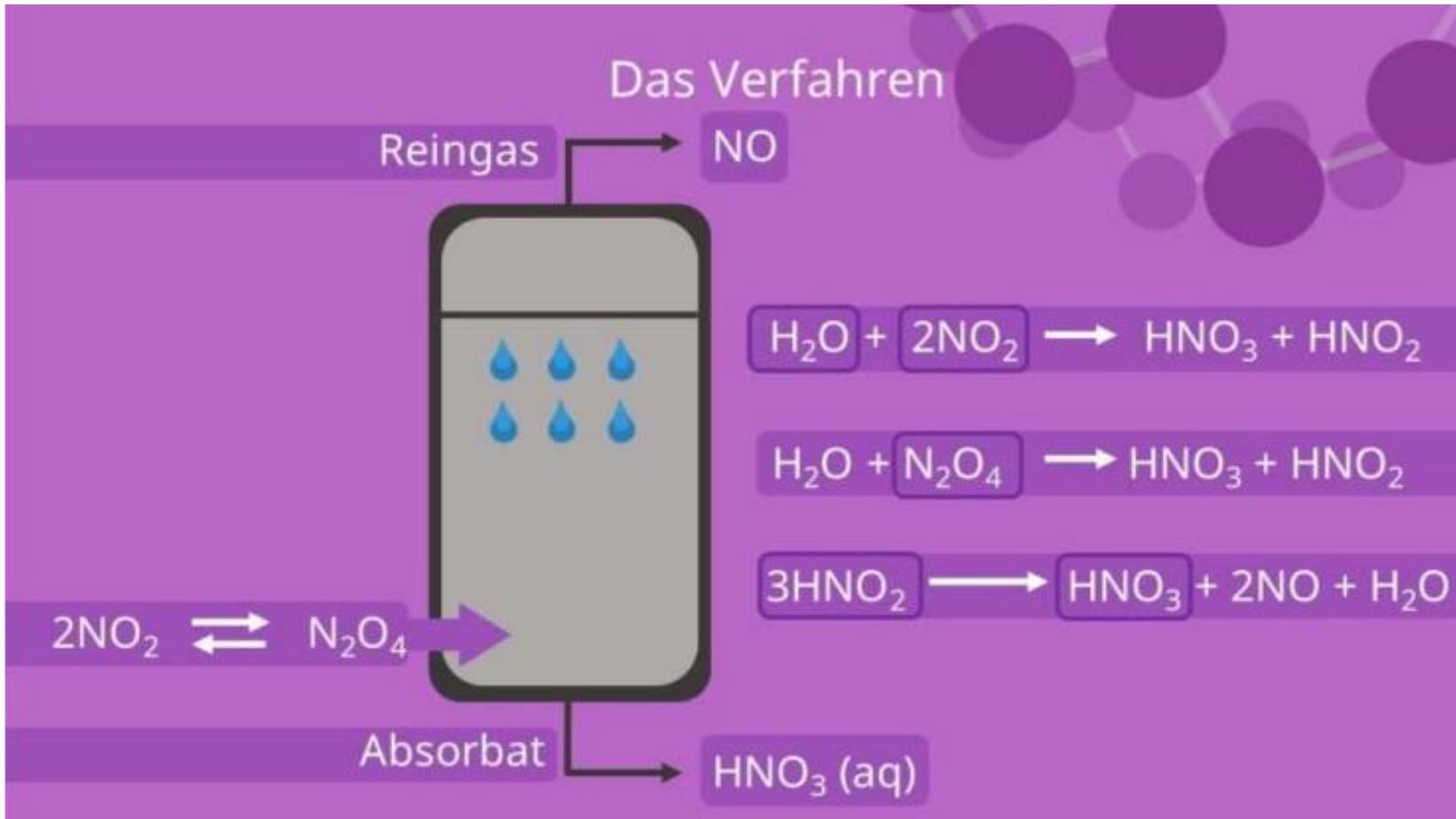
Schritt 2: $2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ bei Eduktmenge 7,156 kg $\cdot 80/46 = 12,445$ kg

NH_4NO_3 als Produkt vorliegend als 30%-tige Lösung mit 41,483 kg

Pro Tag entstehen somit 995,6 kg 30%-tige Düngerlösung. Als Ausgangsstoffe werden nur die in den Behandlungsverfahren auf der Biogasanlage entstehenden Schadstoffe NO_x , NH_3 und H_2S (Schwefelwasserstoff) eingesetzt.



Abgasnachbehandlung - Waschverfahren – Dimerisierung



Bei Temperaturen $T < 50^\circ\text{C}$ Dimerisiert das NO_2 . Damit wird verhindert, dass bei dem Verfahren evtl. neues NO über die Gleichung $3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ Entstehen kann.

Je kälter die Waschlösung desto mehr N_2O_4 liegt vor. Das macht das Verfahren dann hinsichtlich NO_x -Reinigung sehr sicher.

Abgasnachbehandlung – Benötigte Anlagentechnik

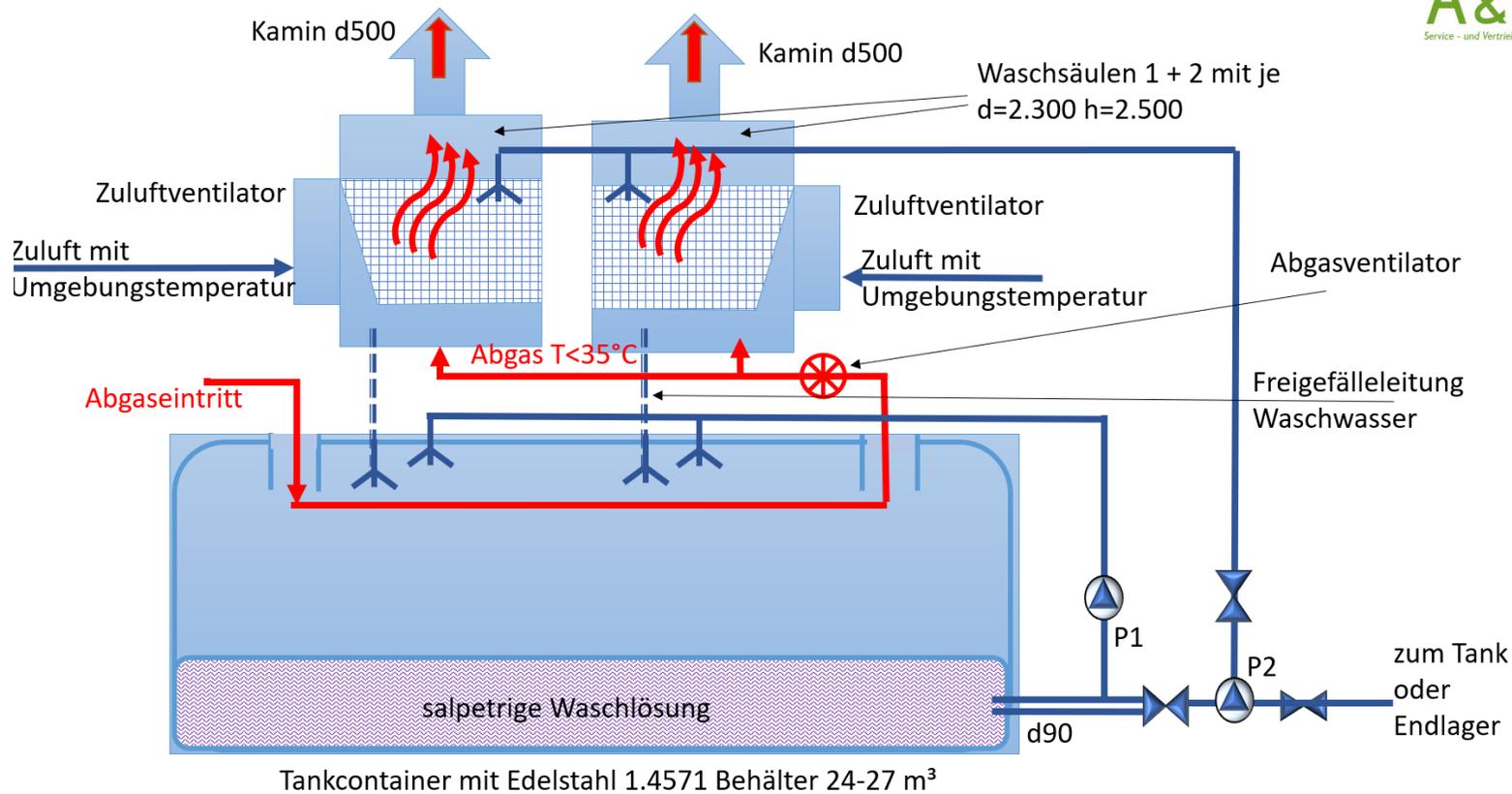


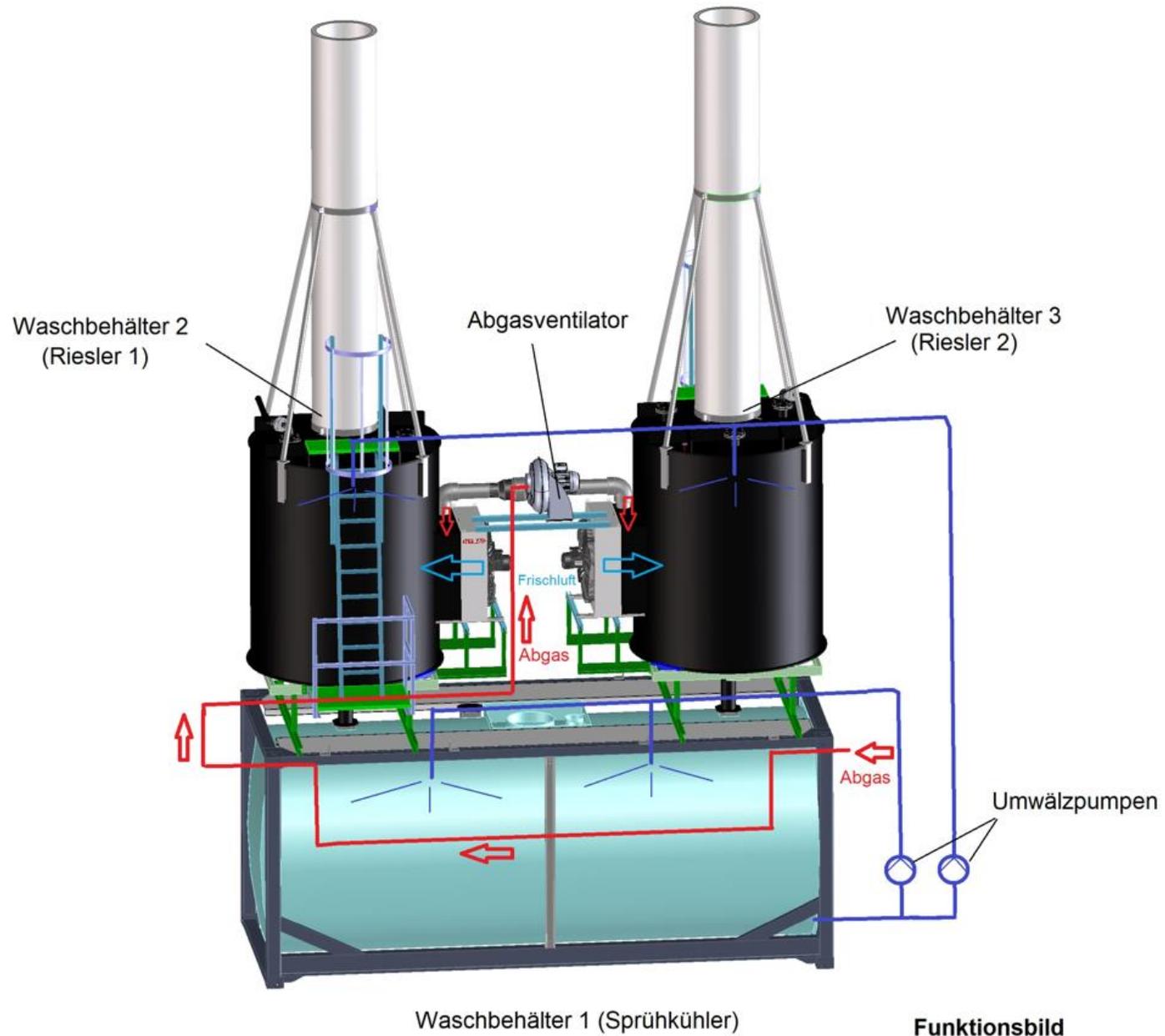
Der Anschluss des BHKW an die Nachbehandlungsanlage erfolgt mittels steuerbarer Klappen, die den Kamin in die gewünschte Öffnung (nach Oben bei Havarie) Horizontal –Zuleitung des Abgases zur Nachbehandlung und Nutzung

Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Verfahrensführung und Anlagentechnik – Abgasnachbehandlung

Abgaswäsche blue plus® 4.000 m³/h





**Funktionsbild
Anlage zur Abgasreinigung**



Abgasnachbehandlung – Benötigte Anlagentechnik

Waschbehälter der
Abgas-
nachbehandlungsanlage



Abgasnachbehandlung – Benötigte Anlagentechnik



Unterbautank einer Aufkonzentrationsanlage. Über den Produktionstanks stehen die Rieslerbehälter mit den Ersatzkaminen, über die die mit Wasserdampf beladene Luft in die freie Luftströmung abgegeben wird. Die Produktionstanks sind mit einer Flüssigkeitswaage zur permanenten Konzentrationsbestimmung mit Sichtanzeige ausgerüstet.

Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Vermessung des Verfahrens – Vermessung der Konzentrationswerte (Grenzwerte)

Die Vermessung der Grenzwerte der TA-Luft für Biogasmotore ist in der 44.BImSchVO geregelt. Da das Abgas aber in der Düngemittelproduktionsanlage als Produktgas verwendet wird, unterfällt es den allgemeinen Regeln der TA-Luft. Diese sind in der für die Biogasanlage verbindlichen BImSchgenehmigung auf den konkreten Standort evtl. nochmals abgeändert (meist verschärft). Der prinzipielle Unterschied zwischen der gesetzlichen Grundlage der 44.BImSchVO und der TA Luft Punkt 5.1.2 besteht in der Vorschrift zum Sauerstoffbeiwert. In der 44.BImSchVO wird der gemessene Wert umgerechnet auf den Sauerstoffbezugswert. (Um Verdünnungen durch Luftbeimischung zu verhindern). In der TA-Luft ist technologisch notwendige Luft (Sauerstoff) zugelassen, muss aber evtl. heraus gerechnet werden.



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Vermessung des Verfahrens – Vermessung der Konzentrationswerte (Grenzwerte)-Fortsetzung

Die notwendige Vermessungsmethodik war somit neben dem technischen Verfahren ebenfalls zu entwickeln und wurde mit dem Umweltamt Apolda und dem Thüringer Fachministerium mit mir abgestimmt als neue Grundlage für die abzuändernde BImSchgenehmigung. Unter Maßgabe dieser Bestimmung entstand die neue Vorschrift zur Vermessung:

$$\text{Konzentrationswert in mg/Nm}^3 = \frac{\text{Abgas-Abluft Volumenstrom der Kamine in Nm}^3}{\text{Abgasvolumenstrom BHKW in Nm}^3} \times \text{Messwert In mg /Nm}^3$$

Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Vermessung des Verfahrens – Vermessung der Konzentrationswerte am 2.5.2023

Stoff	Grenzwert in mg/Nm ³ Abgas 44.BImSch VO	Gemessener Konzentrations- wert in mg/Nm ³	Quotient Abgas+Zuluft/Abgas	Korrigierter Konzentrations- wert in mg/Nm ³
NOx	149	63	13274/6166	135,6
CO	500	170	13274/6166	308,3
Formaldehyd HCHO	20	0,6	13274/6166	1,3
Schwefeloxide SOx	100	Erwarteter Wert bei Vermessung 1	13274/6166	2,2
Ammoniak	30	2	13274/6166	4,4
Cges (organische Stoffe)	1300	111	13274/6166	239



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Vermessung des Verfahrens – Interpretation der Messergebnisse vom 2.5.2023

Die Messergebnisse bestätigen die Leistungsfähigkeit des Reinigungsverfahrens. Die erreichten Ergebnisse liegen allesamt deutlich unter den Grenzwerten. Das ist sehr beeindruckend, da der Oxidationskatalysator, der die Schadstoffe CO, CHOH(Formaldehyd) und Cges. reduziert, ausgebaut war. Das Verfahren kommt somit ohne Oxidationskatalysator aus- damit kann dieser auch nicht mehr durch Schwefelverbindungen oder Siloxane verunreinigt und unbrauchbar werden. Das Reinigungsverfahren ist somit sehr stabil in der Anwendung und führt zu exzellenten Reinigungsquoten, insbesondere auch bei dem krebserregenden Stoffen Formaldehyd und Feinstaub. Feinstaub und Ruß ist bei dem Waschverfahren natürlich praktisch immer Null. Auch bei Geruch wurde das Abgas-Luftgemisch drastisch verbessert. Vor Einbau in die Anlage lag der Wert bei 2000-5000 GE, jetzt unter 300 GE



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens- Verwertung der erreichten Forschungsergebnisse

Wie vorstehend beschrieben benötigt das Abgasnachbehandlungsverfahren blue plus kein Betriebsmittel Harnstofflösung.

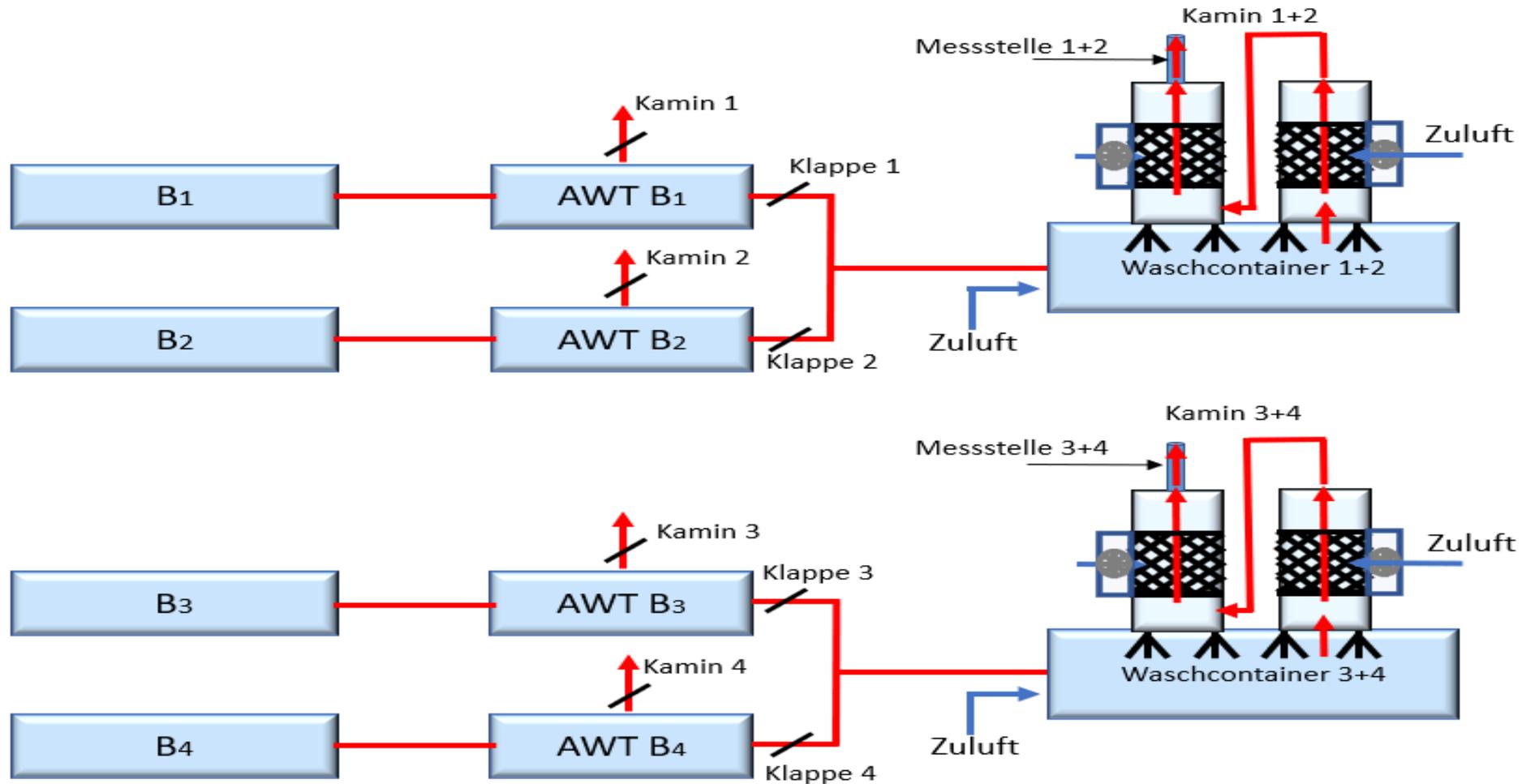
Das ist bereits ein großer Vorteil gegenüber dem SCR-Verfahren. Es entstehen zusätzlich Düngemittel mit einem täglichen Wert von 140-180 € ohne Stoffkosten, ein weiterer Vorteil. Es wird kein Oxidationskat benötigt. Das sind bei dem TCG220V16 jährlich ca. 14.000 € weniger Instandhaltungskosten. Das Verfahren hat aber weitere Vorteile, die es dem SCR-Verfahren an vielen Standorten überlegen machen.

Es ist durch die Eigenart seiner Verfahrensführung bestens geeignet, BHKW-Gruppen mit einer einzigen Reinigungsanlage zu reinigen. Das ist bei dem SCR-Verfahren nicht möglich, da der SCR-Kat unmittelbar hinter Motor eingebaut werden muss.

Nachstehendes Beispiel ist eine BGA in Oberfranken mit 4 neuen BHKW je 550 KWel



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens- Eine blue plus Anlage für eine BHKW-Gruppe

Die Gruppenbildung für eine Reinigungsanlage blue plus hat gewaltige Vorteile

- a) Für die geplante Düngemittelproduktion
- b) Für die Wärmenutzung

Typisch für moderne Biogas-BHKW ist die staatlich zu Recht geförderte mehrfache Überbauung mit bedarfsgerechter Stromproduktion.

So produziert die abgebildete 4-er Gruppe mit einer installierten Leistung von $4 \cdot 550 \text{ kW} = 2200 \text{ kW}$ im Jahresdurchschnitt 800 kW el. D.h. die 4 BHKW werden immer nur stundenweise betrieben. Die großen Flüssigkeitsmengen an Waschlösung von 16 m^3 wirken dabei wie ein Wärmepuffergefäß, wenn die BHKW nicht laufen. Die notwendigen Kühlprozesse können effektiv gestaltet werden.

Es wird möglich, wirtschaftlich weitere Abwärme als Wärme-Kältekopplung zu gewinnen.



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion

Kern der Verfahrensführung ist die sichere Abkühlung des Abgasstromes auf weniger als 50°C, um die gewünschte möglichst vollständige Kondensation des Wasserdampfes mit Reinigen des Abgases herbeizuführen.

Dazu ist die Bereitstellung von Kälte notwendig.

Die Bereitstellung von Kälte sollte möglichst immer mit Wärmenutzung verbunden werden.

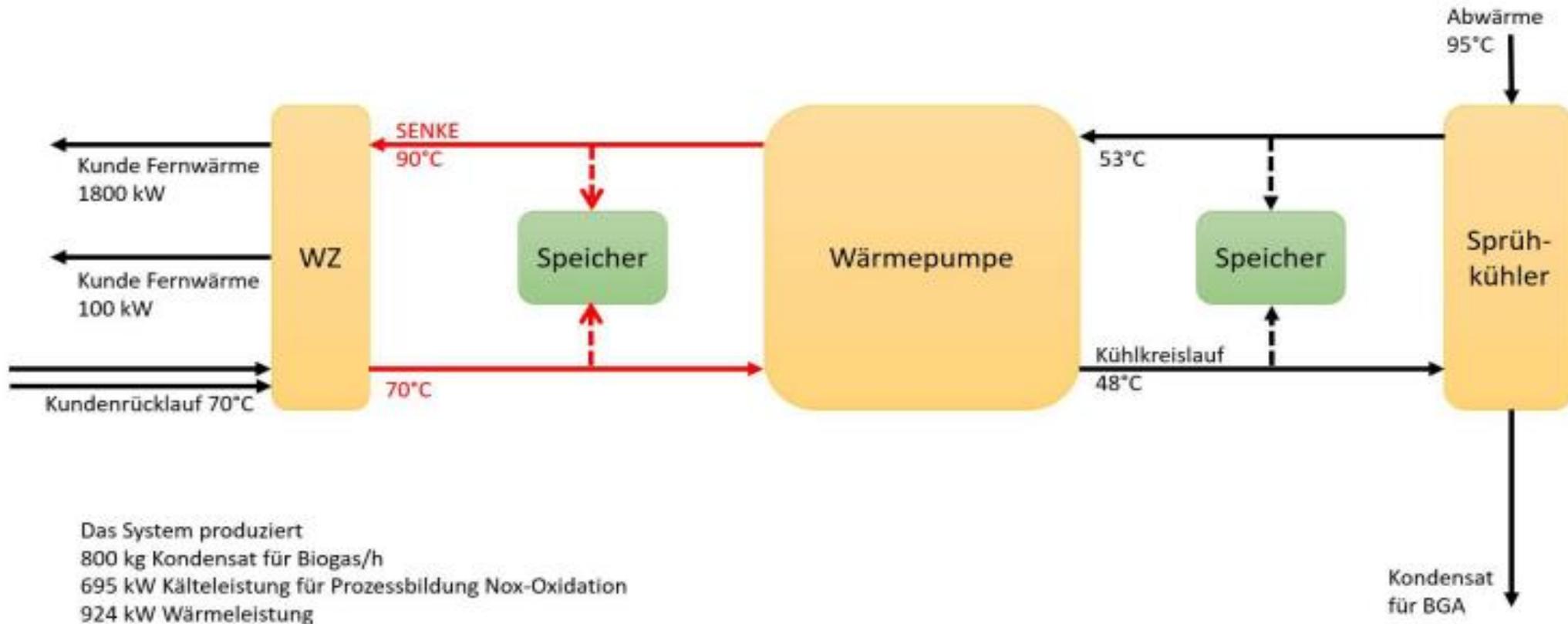
Die Gestaltung der Kälte-Wärmekopplung muss individuell entsprechend dem Wärmenutzungskonzept der Biogasanlage erfolgen.

Technisch wird es über nachstehendes Prinzip Bild gemacht.



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion – Wärme-Kältekopplung mit Wärmepumpen



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion

Bei einer Verfahrensführung der Waschlösungen mit Temperaturen unter 50°C entsteht das warme Kondensat natürlich auch nur mit diesen Temperaturen. Zum Erreichen der Nutzung der sehr großen anfallenden Wärmemengen muss die Temperatur vergrößert werden-

Entsprechend vorstehendem Fließbild wird eine Großwärmepumpe eingesetzt. Diese wird ausgelegt, hinsichtlich der gewünschten Zieltemperaturen für den Vorlauf der Nutzwärme und den Vorlauf der Kälte.

Der COP dieser Wärmepumpe liegt bei 3,8. Wird die Vorlauftemperatur Wärme reduziert, verbessert sich der COP auf mehr als 4.

Zusätzlich erhält man die notwendige Prozesskälte kostenfrei.



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion – Beispiel für wirtschaftliche Nutzung

Die Effizienzverbesserung soll am Beispiel der BGA Nohra erfolgen. Diese erhält nach Abriss des alten Schlachthofes einen neuen Gewerbepark als Nachbarn, der als Anforderung 1800 KW Wärme mit Bereitstellungsgarantie entsprechend Fernwärmevertrag.

Verhandelt wurden die Konditionen

12 Cent/gelieferte KW Wärme und 55€/a für die Bereitstellung einer KW Wärme
Vorlauftemperatur 80°C

Die BGA produziert für den Verkauf und Eigenstrom etwa 1800 KW el und etwa 1800KWth. Allerdings benötigt sie bereits für einen zweiten Kunden und als Prozesswärme bis zu 800 KW selbst. Es ist somit zu wenig Wärme und keine ausreichende Sicherheit für die Vertragserfüllung vorhanden.



Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion – Beispiel für wirtschaftliche Nutzung 2



Das zweite BHKW wird auf die Sprühkühler ausgeschaltet durch Heranführung des Abgases. Gereinigt wird somit eine Abgasmenge von maximal $2 * 6166 \text{ Nm}^3$ Abgas wenn beide BHKW im Vollastbetrieb laufen. Jeder der beiden Sprühkühler wird abgekühlt mittels Wärmepumpe 800 KW, die auf der Nutzseite 924 KWth.

mit TVL78°C bereit stellt und eine Kälteleistung bei 48 °C TVL Kälte von 695 KW hat. In der Spitze wird die Wärmezentrale dann mit $2 * 1560 \text{ KW} + 2 * 924 \text{ KW} = 4968 \text{ KWth}$ versorgt. Arbeiten die BHKW nicht, reduziert sich die Wärmeproduktion nach kurzer Zeit auf null. Neben den Wärmepumpen ist somit noch ein Großwärmespeicher notwendig.

Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion – Beispiel für wirtschaftliche Nutzung 2

Der bereits vorhandene Betonbehälter mit Abdeckung kann über die Trasse (gelb) angeschlossen werden. Er versorgt den Hauptkunden und weitere kleinere Kunden mit Abwärme aus der Biogasanlage. Diese Planung wird Bestandteil der Wärmeplanung der Kommunen



Der rechte
Bildausschnitt
Zeigt den Behälter in
vergrößerter Aufnahme

Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion

Anwendung des Verfahrens zur zusätzlichen Wärmeproduktion – Beispiel für wirtschaftliche Nutzung

Die Investitionssumme liegt bei 1,2 Mio, €. Aber der Kapitalrückfluss ist schnell.
Bei dem Vertragsabschluss werden jährlich zusätzlich Erlöst:

$55 \text{ €/KW} * 1800 \text{ KW} = 99.000 \text{ €}$

25% Wärmeverkauf der installierten Leistung von 1800 KW = 3.942.000 KWh

$*0,12\text{€} = 473.040 \text{ €}$

Somit jährliche Mehreinnahmen aus Wärmeverkauf 572.040 €.

Der Investor kann dazu rechnen, dass die Investition zur Verbesserung der Energieeffizienz mit einem hohen Zuschuss des BAFA Programm 295 verbilligt wird.

Abgasnachbehandlung + Düngemittel + Wärmeproduktion



Aufkonzentrationsanlage zur Herstellung von Flüssigdünger
In voller Arbeit.

Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

