

Schließung von Stoffkreisläufen: Verwertung von Glycerin und Seifenwasser aus der Biodieselproduktion in Biogasanlagen

Anke Bockreis*, Iris Steinberg, Sebastian Meier***, *****

* Institut WAR, Fachgebiet Abfalltechnik, Technische Universität Darmstadt

** NEHLSSEN CONTRACTING GmbH & Co. KG Bremen

*** ISAH Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Closing the loops: Recycling of glycerine and soapwater from the production of biodiesel in biogas power plants

Abstract

Glycerine and soapwater are by-products from the production of biogas. In the paper the recycling of them as a co-substrate in a biogas power plant will be presented and evaluated regarding their procedural and economical impacts. For that reason, several laboratory tests regarding the gas yield and the gas composition took place as well as the analysis of some specific chemical parameters. Furthermore the results of the laboratory tests were the data base for the proportioning of a mixture of glycerine and soapwater under operating conditions of the large scale biogas power plant. These experiences will be presented with a special focus on the background of the verification of the results of the laboratory tests under large scale operating conditions. Afterwards the economics of the use of a mixture of glycerine and soapwater will be assessed

Zusammenfassung

Im Rahmen des Beitrags werden anhand eines Fallbeispiels innerhalb des Unternehmens Nehlsen die internen Verwertungswege der Nebenprodukte Glycerin und Seifenwasser aus einer Biodieselanlage als Co-Substrat in einer Biogasanlage dargestellt und hinsichtlich ihrer prozesstechnischen und wirtschaftlichen Auswirkungen bewertet. Grundlage dazu sind durchgeführte Laboruntersuchungen, deren Erkenntnisse als Basis für den Betrieb einer Biogasanlage dienen. Vorgestellt wird weiterhin eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes des Glycerin-Seifenwasser-Gemisches.

Keywords

Glycerin, Seifenwasser, Biodiesel, Verwertung Biogasanlagen
Glycerine, soapwater, biodiesel, recycling biogas power plants

1 Motivation und Veranlassung

Für den optimalen Betrieb und letztlich die Wirtschaftlichkeit einer Vergärungsanlage mit angeschlossener Energieverwertungsanlage ist neben einer möglichst hohen Auslastung auch eine möglichst kontinuierliche Gasproduktion und –zusammensetzung

Voraussetzung. Dies ist insbesondere bei Anlagen mit wechselnden Abfallarten und -mengen von erheblicher Bedeutung.

Die Unternehmensgruppe Nehlsen betreibt eine Co-Vergärungsanlage von landwirtschaftlichen und organischen Reststoffen, wobei die organischen Reststoffe den maßgeblichen Energieträger darstellen. Das Aufkommen und die Zusammensetzung der organischen Reststoffe sind jedoch stark abhängig vom regionalen Tourismus und daher vergleichsweise schwankend.

Ziel der Untersuchungen war es, die Co-Fermentationsanlage hinsichtlich ihrer Auslastung und damit verbundenen Erhöhung und Vergleichmäßigung ihres Energieertrages zu optimieren. Die Optimierung der Anlage mittels des Dosierungsregimes (Identifikation von Art und Menge einzelner Input-Stoffe sowie deren Mischungsverhältnisse) wurde unternehmensintern durch die Abteilung Engineering der Nehlsen Contracting GmbH & Co. KG durchgeführt. Den Optimierungsprozess begleitete von analytischer Seite das Fachgebiet Abfalltechnik des Institutes WAR der TU Darmstadt.

Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, dass insbesondere für den Ausgleich von Schwankungen in der Gasproduktion und einer gleichmäßigen Auslastung des BHKW ein kurzfristig verfügbares Substrat mit vergleichsweise hoher Gasbildungsrate günstig ist. Auf ihre Eignung bezüglich der genannten Eigenschaften hin wurden die Nebenprodukte einer ebenfalls zur Unternehmensgruppe Nehlsen gehörenden Biodieselanlage (BDA) untersucht. Von besonderem Interesse ist neben der Ermittlung der grundsätzlichen Eignung der Verwertbarkeit dabei auch die Verwertung einzelner Substrate aus verschiedenen Anlagen im Unternehmensverbund, um Stoffkreisläufe innerhalb des Unternehmens zu schließen.

Im Rahmen dieses Beitrags liegt der Fokus auf der Ermittlung der potentiellen Gasausbeute als Basis für eine erste Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Dazu wurden Untersuchungen zur Gasbildung auf Grundlage der Bestimmung der Gasbildungsrate (GB 21) durchgeführt.

2 Biodieselerstellung

Zur Herstellung von Biodiesel werden Pflanzenöl bzw. pflanzliche Altspeisefette mit ca. 10 % Methanol und verschiedenen Reagenzien (vor allem Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid und seltener Alkoholate oder Kaliummethylat) versetzt. Bei Normaldruck und Temperaturen um 60 °C werden die Esterbindungen der Triglyzeride des Pflanzenöls getrennt und die entstehenden Fettsäuren mit dem Methanol verestert (Umesterung). Das dabei entstehende Glycerin wird vom Biodiesel getrennt. Endprodukte sind Biodiesel, Glycerinphase und Seifenwasser.

Die im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Produkte stammen aus der BDA Grimm, die nach dem PPM-Verfahren arbeitet und auf dem Prozess der Umesterung von Fettsäureglyceriden im alkalischen Medium beruht.

Der Fokus dieses Beitrags liegt auf den erzeugten Produkten Glycerin und Seifenwasser. Glycerin kann nach einer Aufreinigung in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt werden als:

- Feuchthaltemittel in der Nahrungsmittelindustrie
- Grundstoff für die chemische Industrie
- Zusatzstoff für pharmazeutische Produkte
- energiereiches Co-Substrat für Biogasanlagen

Die Eigenschaften von Glycerin und Seifenwasser sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1 Eigenschaften von Glycerin und Seifenwasser [SDB Glycerin 2007; SDB Seifenwasser 2007]

	Glycerin	Seifenwasser
Eigenschaft	Alkalische Glycerinformulierung mit ca. 40 – 80 % Glycerin	Gemisch aus nachfolgend angeführten Stoffen mit ungefährlichen Beimengungen
Methanolgehalt	< 8 %	10 – 25 %
Flammpunkt		30 °C
Dichte	1,115 g/cm ³	nicht bestimmbar
Löslichkeit/Mischbarkeit	vollständig mischbar	vollständig mischbar
pH-Wert	9 - 11	9 - 11

3 Untersuchungsergebnisse

Glycerin und Seifenwasser wurden in verschiedenen Untersuchungen chemisch analysiert. Dargestellt werden in diesem Beitrag Ergebnisse der Untersuchungen zur Gasbildung, basierend auf der Analysenmethode zur Bestimmung der Gasbildungsrate (GB 21). Untersucht wurde die Zugabe von 100% Glycerin und 100% Seifenwasser (Probenansätze rein) im Gegensatz zu den Ansätzen, in denen Glycerin und Seifenwasser zu Abfallproben zugegeben wurden (Probenansatz angeimpft). Die Abfallproben wiesen zum Einen aufgrund ihrer Vorbehandlung kaum noch biologische Aktivität auf und hatten zum Anderen schon eine GB 21-Untersuchung durchlaufen und das Restgaspotential war somit bekannt (ausgezehrtes Material). So konnte die potenzielle Pufferkapazität der Abfallproben bei gleichzeitig einer möglichst geringen eigenen Gasbildungsaktivität genutzt werden.

Mit der Gegenüberstellung der Ansätze mit reinem Glycerin/Seifenwasser zu den so genannten angeimpften Ansätzen sollte untersucht werden, ob es bei dem alleinigen Ansatz von Glycerin und Seifenwasser zur Versäuerung oder sonstigen Hemmungen, beispielsweise in Form von Nährstoffmangel, kommt. In nachfolgender Abbildung sind die Summenkurven des gebildeten Faulgases der verschiedenen Ansätze über den Versuchszeitraum von insgesamt 34 Tagen dargestellt; jeder Kurve liegen Mehrfachansätze zugrunde. Es lässt sich eine deutliche Hemmung von sowohl Glycerin als auch Seifenwasser im reinen Ansatz feststellen. Gerade bei dem Ansatz von reinem Glycerin kommt es zu einer starken Versäuerung, so dass es hierbei zur eingeschränkten Gasbildung im Vergleich zu dem angeimpften Ansatz kommt. Diese Tendenz konnte in weiteren Versuchsreihen bestätigt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass nur eine dosierte Zugabe von Glycerin und Seifenwasser in einem ausgewogenen Verhältnis zu den weiteren mengenmäßig dominierenden organischen Reststoffen in eine Vergärungsanlage erfolgen soll, um das volle Gasbildungspotenzial ausnutzen zu können. Dabei hängt die Menge stark von der Charakteristik aller eingesetzten Substrate und der Raumbelastung infolge der Menge der eingesetzten Substrate ab und ist somit anlagenspezifisch im Betrieb zu ermitteln.

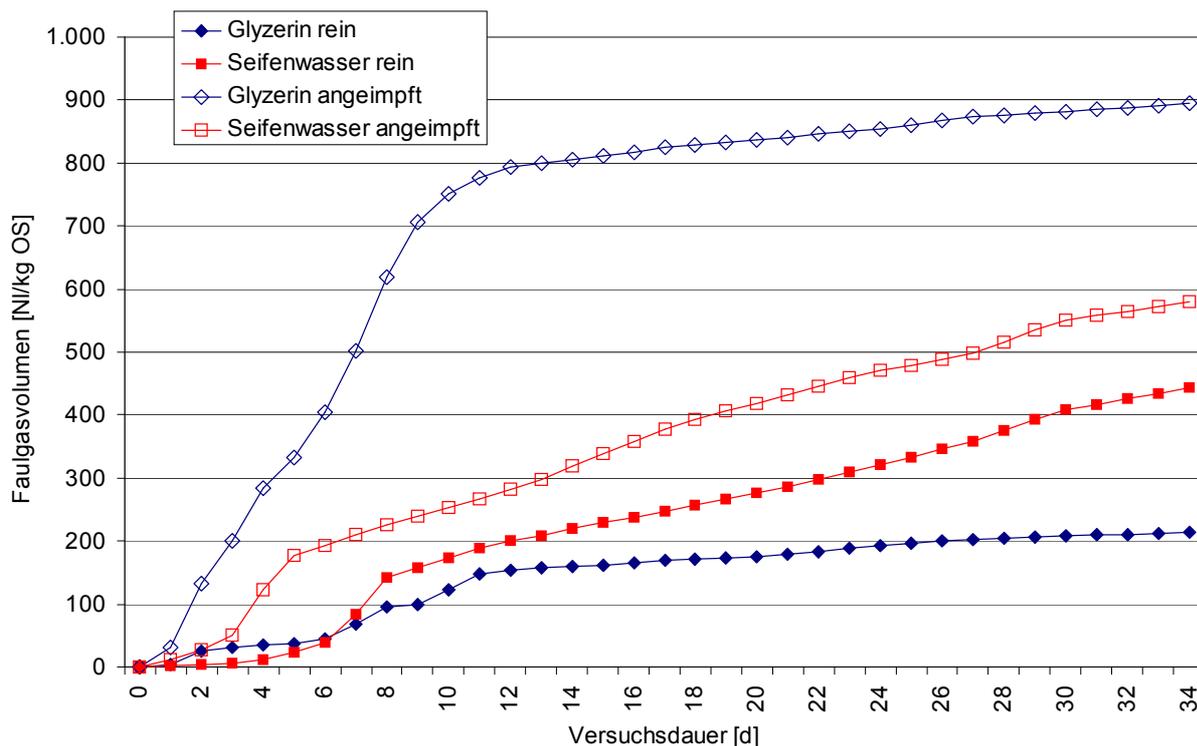


Abbildung 1 Faulgasvolumen verschiedener Ansätze von Glycerin und Seifenwasser rein und angeimpft

Aufbauend auf den vorausgegangenen Untersuchungen wurde weiterhin Glycerin und Seifenwasser nur noch im „angeimpften“ Ansatz verwendet. Dargestellt sind in nachfolgender Abbildung die Summenkurven des gebildeten Faulgases von Glycerin, Seifenwasser und einer Mischung von Glycerin und Seifenwasser im Verhältnis 1 : 2 über den Abfallforschungstage 2008 www.wasteconsult.de

Versuchszeitraum von 20 Tagen; jeder Kurve liegen Mehrfachansätze zugrunde. Bestätigt wird das größere Gasbildungspotential von Glycerin gegenüber Seifenwasser. Die Gasbildung des gemischten Ansatzes entspricht dem rechnerisch ermittelten Verhältnis zwischen der Gasbildung der Ansätze von Glycerin und Seifenwasser jeweils einzeln. Dies konnte in weiteren Versuchen bestätigt werden. Der Rückschluss auf die potenzielle Gasbildungsrate in verschiedenen Mischungsverhältnissen kann somit rechnerisch über die Anteile der Mono-Substrate abgeschätzt werden.

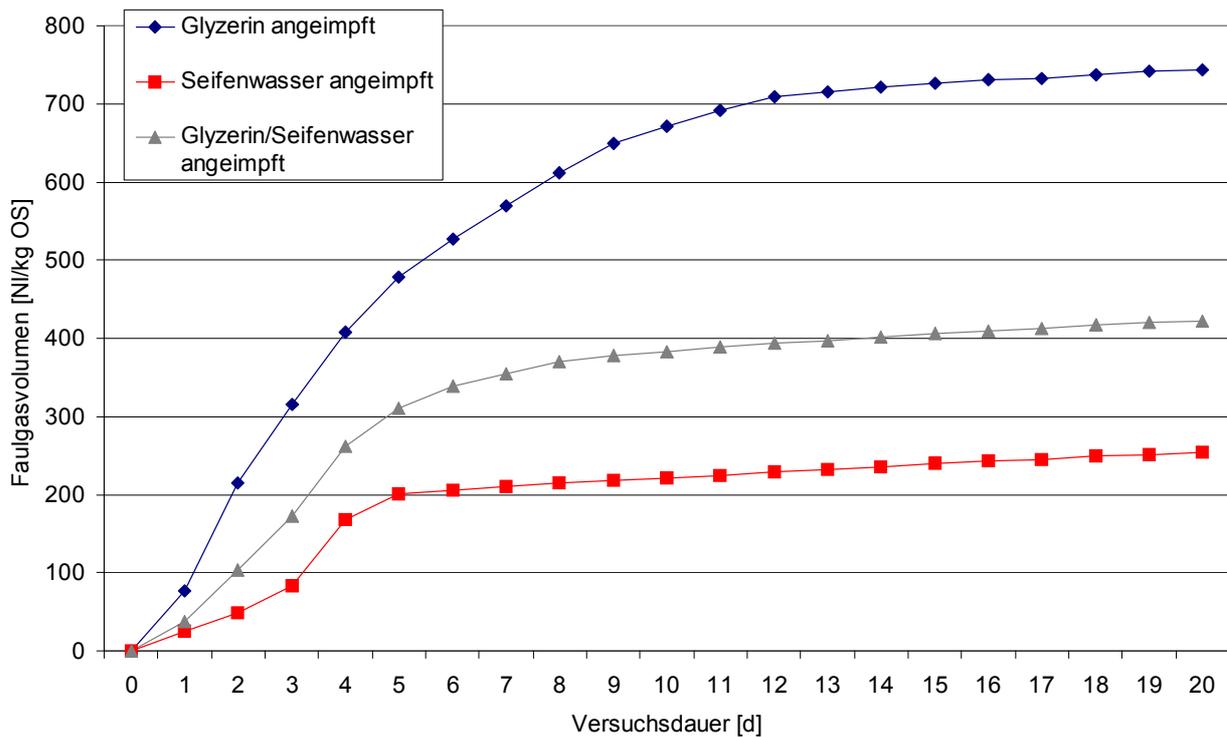


Abbildung 2 Faulgasvolumen verschiedener Ansätze von Glycerin und Seifenwasser angeimpft

Weiterhin wurde die Verfügbarkeit von Glycerin und Seifenwasser näher untersucht. In nachfolgender Abbildung sind die Summenkurven des gebildeten Faulgases Glycerin bzw. Seifenwasser über den Versuchszeitraum von 47 Tagen dargestellt; jeder Kurve liegen Mehrfachansätze zugrunde. Aufgrund der Zugabe von Glycerin bzw. Seifenwasser zu Abfallproben lässt sich deren sofortiger Abbau verbunden mit einer entsprechenden Gasproduktion erkennen. Weiterhin ersichtlich ist der erneute Anstieg der Gasbildung nach der erneuten Zugabe von Glycerin bzw. Seifenwasser. So liegt der durchschnittliche Abbau von Glycerin in einem Zeitraum von 7 d bei 750 NI/kg OS und von Seifenwasser in einem Zeitraum von 4 d bei 225 NI/kg OS. Die Kurvenverläufe zeigen, dass sowohl Glycerin als auch Seifenwasser vergleichsweise schnell verfügbar sind, insbesondere im Vergleich zu den eingesetzten pflanzlichen Reststoffen. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass am Anfang des Versuches der Hydrolysevorgang des Glycerins kürzer und damit schneller umwandelbar zu Essigsäure ist als das Seifenwasser.

Durch die schnelle Verfügbarkeit von sowohl Glycerin als auch Seifenwasser in unterschiedlicher Größenordnung bei der Gasbildung sind beide Stoffe geeignet, zur Vergleichmäßigung der Gasbildung eingesetzt zu werden und so Schwankungen im großtechnischen Betrieb auszugleichen und einen kontinuierliche Auslastung des BHKW zu begünstigen.

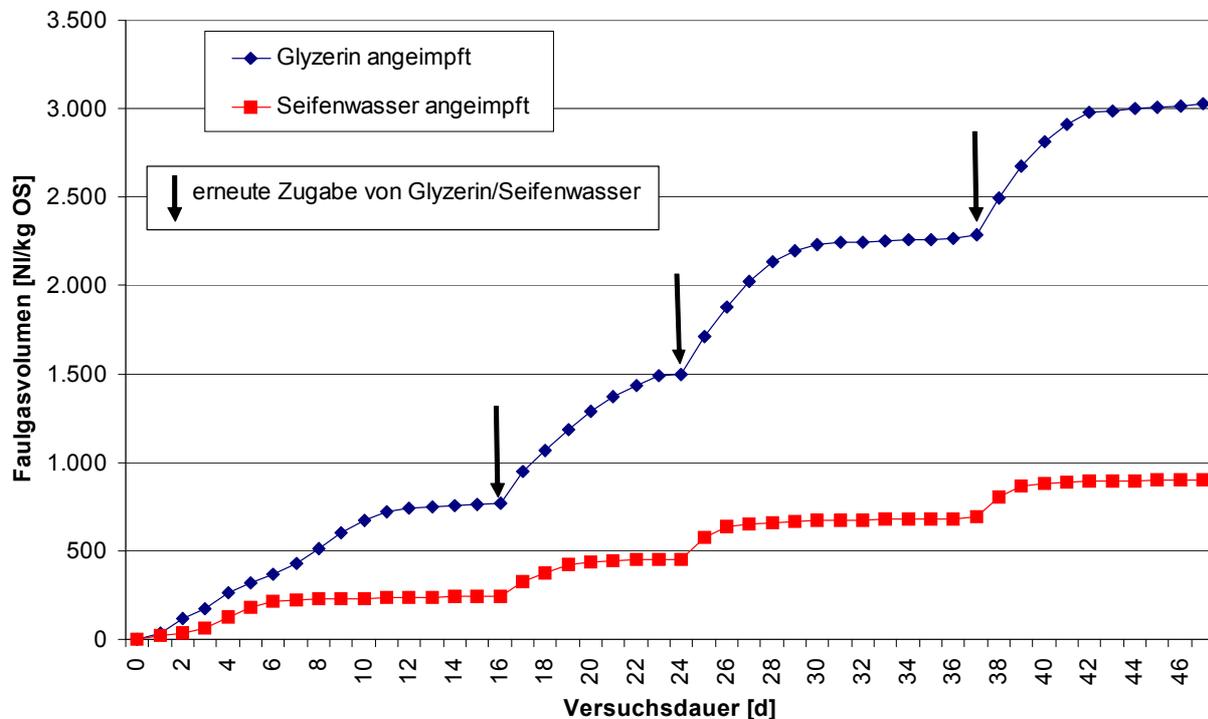


Abbildung 3 Faulgasvolumen verschiedener Ansätze von Glycerin und Seifenwasser mit erneuter Zugabe

Im realen Anlagenbetrieb konnte ein Prozessoptimum durch eine maximal einsetzbare Menge an Glycerin / Seifenwasser im Mischungsverhältnis 1 : 1 bis 1: 2 von ca. 3,6 % OS bzw. 3,4 % oTS der Gesamtmenge bestimmt werden (vgl. Abbildung 4). Hinsichtlich der Übertragbarkeit des Ergebnisses auf andere Biogasanlagen ist zu berücksichtigen, dass dieser Wert auf die anlagenspezifischen Konfiguration, den Substratarten sowie der ausgebildeten adaptierten Biozönose im Reaktor zurück zu führen ist und damit bei anderen Biogasanlagen variieren kann. AMON stellte fest, dass der Rohglyzerinanteil an der Gärgutmischung nicht mehr als 6 Gew.% betragen soll, um Hemmungen der Methangärung zu vermeiden. Als optimal zur Biogaserzeugung aus Silomaissilage, Körnermaissilage und Schweinegülle wurde die Zugabe von Rohglyzerin als leistungssteigerndes Zusatzmittel im Bereich von 3 bis 6 Gew.% angesehen [Amon et al., 2004]

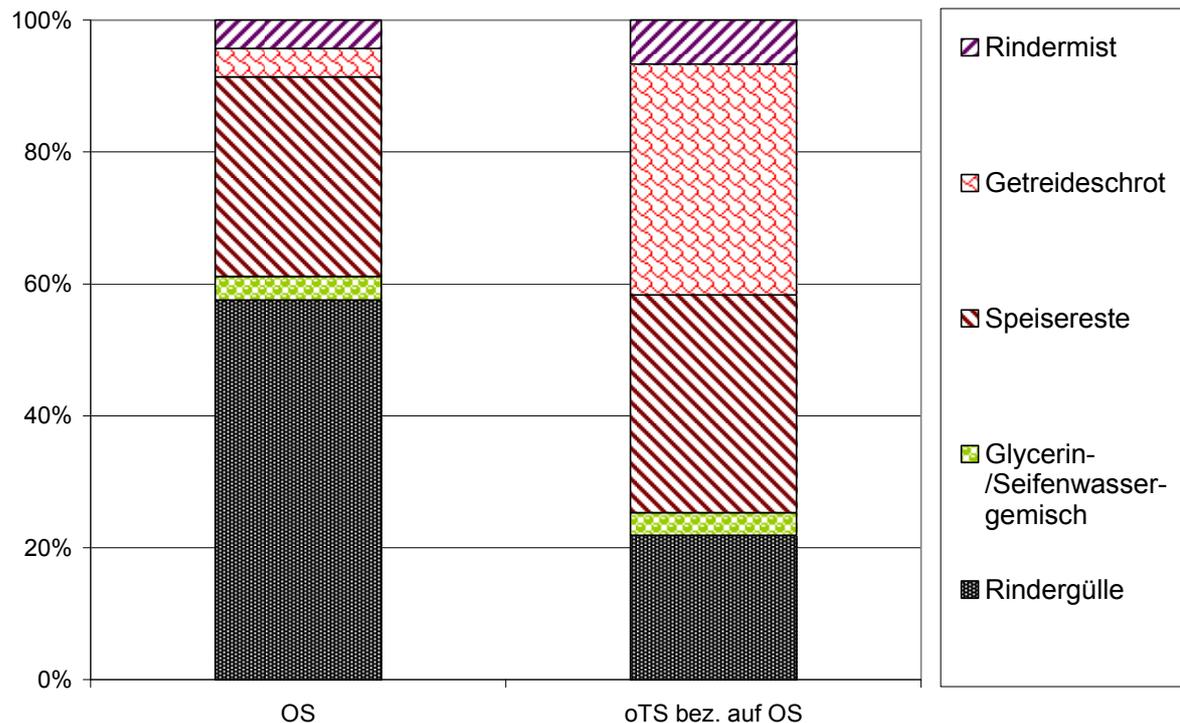


Abbildung 4 Anteile der Dosierung in die Biogasanlage in % OS und oTS bez. auf OS

4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für den Betreiber einer Biogasanlage maßgeblich ist letztlich das Kosten-Erlös-Verhältnis aus eingesetztem Substrat und dem daraus erzielbaren Energieertrag. Aus der Rückrechnung des Energieertrages lassen sich die Grenzkosten für die spezifischen Kosten des Substrats in Abhängigkeit weiterer Kosten, wie z.B. dem Transport, ermitteln.

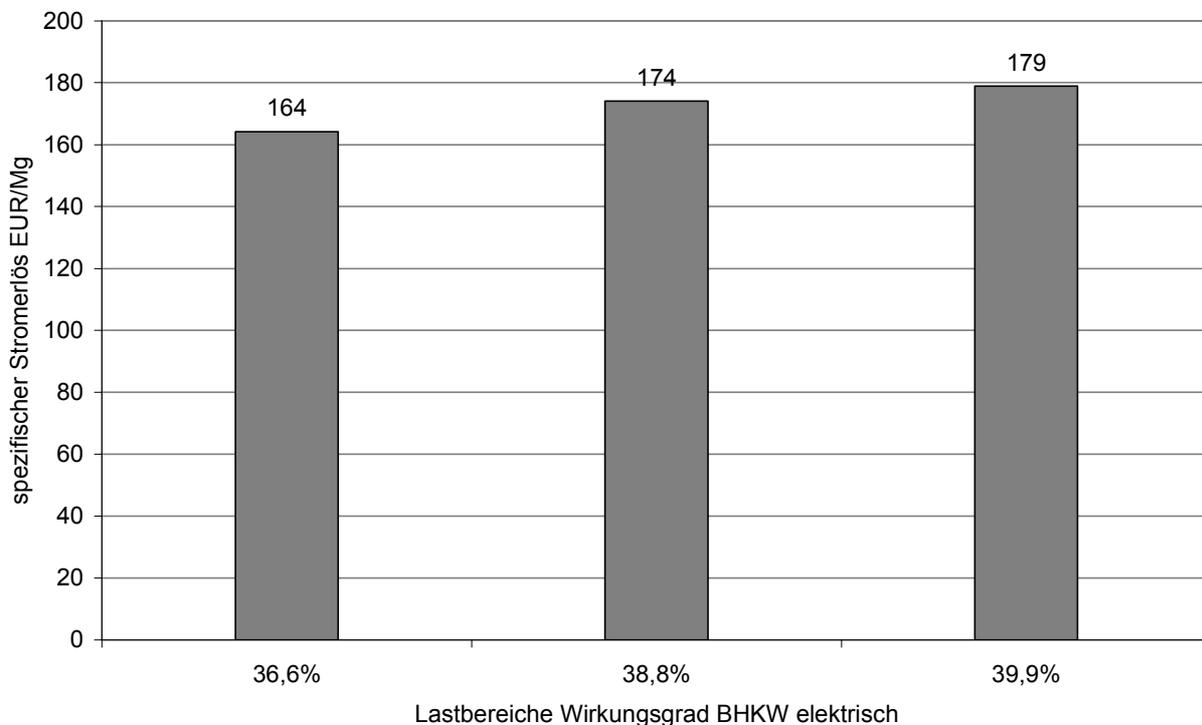
Neben dem reinen Energieerlös infolge der spezifischen Gasausbeute ist ein wesentlicher Punkt von Interesse, die Möglichkeit, das BHKW gezielt an der Grenze eines Lastbereiches in den nächst höheren zu bringen und somit den Erlös weiter zu vergrößern. Diesen Effekt zeigt die nachfolgende Abschätzung der Grenzkosten am Beispiel des Glycerins.

Die der Abschätzung zugrunde liegenden Daten und Berechnungen sind in der nachfolgenden Tabelle, die Ergebnisse in Abbildung 5 dargestellt.

Demzufolge liegen die Grenzkosten für den Substratpreis – ohne Transportkosten! - bei ca. 164 bis 179 EUR/Mg bei einer reinen Betrachtung der Stromproduktion ohne mögliche Gutschriften infolge Wärmeproduktion und ggf. sogar Wärmeverkauf.

Tabelle 2 Datengrundlage zur Ermittlung des potentiellen Strom- und Nutzwärmeerlöses aus Glycerin in Abhängigkeit verschiedener BHKW-Laststufen

Substrat		Glycerin		
Gasbildung NL/kg OS		750		
durchschnittlicher Methangehalt		60%		
Energiegehalt Methan Hu	MJ/m ³	35,883		
	kWh/m ³	9,9675		
spez. Energiegehalt Biogas	kWh/m ³	5,981		
Wirkungsgrad BHKW, elektr.		36,6%	38,8%	39,9%
Spezifischer Ertrag an elektrischer Energie	kWh el / m ³ Biogas	2,19	2,32	2,39
	kWh el / Mg OS	1.641,6	1.740,3	1.789,7
Stromerlös bei 0,1 EUR/kWh el	EUR/Mg OS	164,16	174,03	178,97
Wirkungsgrad BHKW, therm.		29,5%	28,5%	26,3%
Stromkennzahl		1,24	1,36	1,52
Spezifischer Ertrag an thermischer Energie	kWh therm / m ³ Biogas	1,76	1,70	1,57
	kWh therm / Mg OS	1.320	1.275	1.177,5
20% Nutzwärmeverkauf durch Verkauf: 2,5 Ct/kWh und KWK-Bonus: 2,0 Ct/kWh	EUR/Mg OS	13,15	13,31	13,05

**Abbildung 5** Potentieller Stromerlös / Grenzkosten aus Glycerin in Abhängigkeit verschiedener BHKW-Laststufen

5 Zusammenfassung und Ausblick

In Laboruntersuchungen wurden die Gasbildungsraten der organischen Nebenprodukte Glycerin und Seifenwasser aus der Biodieselproduktion untersucht, um den Einsatz als energiereiches Co-Substrat im Vergärungsprozess bewerten zu können.

Der Anspruch der vergleichsweise hohen Energieausbeute bei hoher Verfügbarkeit infolge kurzer Abbauzeiten konnte bestätigt werden.

Die Ansätze der Vergärung der Mono-Substrate im Vergleich zu den Ansätzen der Substrate angeimpft, d.h. in Mischung mit einem puffernden Medium, zeigt, dass die Proben als Mono-Chargen geringere Gaserträge liefern und so das Substrat nicht ausgenutzt werden kann. Dieser Umstand ist beim Glycerin noch wesentlich deutlicher ausgeprägt als beim Seifenwasser (vgl. Abbildung 2). Die Ergebnissen der labortechnischen Untersuchungen liefern somit die Ausgangsgrößen zur Ermittlung der optimalen Dosierungsverhältnisse und der maximal dosierbaren Mengen in Abhängigkeit der Menge und Charakteristik der Haupt-Substrate im Anlagenbetrieb.

Zur optimalen Ausnutzung im Realbetrieb sind demzufolge die energiereichen Co-Substrate auf die mengenmäßig dominierenden, aber vergleichsweise einen geringeren organischen Anteil aufweisenden Hauptinputsubstrate abzustimmen. Dies wird im Rahmen des Betriebs der Vergärungsanlage im Rahmen der verschiedenen Optimierungsmaßnahmen umgesetzt, untersucht und insbesondere vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit bewertet.

Von besonderem Interesse ist dabei, durch die Dosierung einer energiereichen Mischung aus Glycerin und/oder Seifenwasser nicht nur den Gas- bzw. Energieertrag zu steigern, sondern bezüglich der Auslastung des BHKW den Sprung in einen höheren Auslastungsbereich mit einem höheren Wirkungsgrad zu erreichen und durch ein entsprechendes Dosierregime zu gewährleisten. Dies ermöglicht neben dem reinen Vorteil der Erhöhung der Gasausbeute auch über den höheren Wirkungsgrad des BHKW eine weitere Erhöhung der Energieproduktion in einer Größenordnung von 3 bis 6 % (abhängig von der technischen Spezifikation des jeweiligen BHKW). Der Anlagenbetrieb kann somit weiter optimiert werden, indem das energiereiche Co-Substrat in Abhängigkeit der jeweiligen prozessbiologischen Randbedingungen in der Menge eingesetzt wird, dass die Leistung des BHKW weiter gesteigert und ausgenutzt werden kann.

6 Literatur

- SDB Glycerin 2007 EG-Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Glycerin,
Stand: 22.05.2007

- | | | |
|------------------|------|--|
| SDB Seifenwasser | 2007 | EG-Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Seifenwasser, Stand 03.05.2007 |
| Amon et. al. | 2004 | Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Schreiner, M.: Untersuchungen zur Wirkung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomais, Körnermais, Rapspresskuchen und Schweinegülle, Ergebnisbericht. BOKU Wien 2004 |

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. Anke Bockreis
Technische Universität Darmstadt - University of Technology
Institut WAR, Fachgebiet Abfalltechnik
Petersenstr. 13, 64287 Darmstadt, Germany
a.bockreis@iwar.tu-darmstadt.de
www.abfalltechnik.net

Dr.-Ing. Iris Steinberg
NEHLSSEN CONTRACTING GmbH & Co. KG
Kap-Horn-Str. 3
28237 Bremen
iris.steinberg@nehlsen.com
www.nehlsen.com

Dipl.-Ing. Sebastian Meier
NEHLSSEN CONTRACTING GmbH & Co. KG
Kap-Horn-Str. 3
28237 Bremen
seit 01.11.07: ISAH Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Welfengarten 1
30167 Hannover
meier@isah.uni-hannover.de
www.isah.uni-hannover.de