

Volker Aschmann, Mathias Effenberger und Andreas Gronauer

Kohlenwasserstoffverbindungen im Abgas biogasbetriebener Blockheizkraftwerke

Verschiedene biogasbetriebene Blockheizkraftwerke (BHKW) wurden vor Ort auf das Emissionsverhalten und die Höhe des elektrischen Wirkungsgrades hin untersucht. Eine Optimierung des Stickoxid (NO_x)-Gehaltes im Abgas führte ohne weitere Maßnahmen zu höheren Emissionen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen sowie einer Verringerung des elektrischen Wirkungsgrades. Auch zwischen der Konzentration von NO_x und Formaldehyd im Abgas wurde ein Zusammenhang ermittelt. Die geringsten Formaldehydemissionen wurden bei NO_x -Konzentrationen weit oberhalb der Grenzwerte gemessen. Der Einsatz eines Oxidationskatalysators war für CO und Formaldehyd im Abgas wirksam, jedoch nicht für die übrigen Kohlenwasserstoffe.

Schlüsselwörter

Emissionen, Kohlenwasserstoffe, Formaldehyd, Biogas, BHKW, elektrischer Wirkungsgrad

far above limit values. The use of a catalytic converter effectively reduced CO and formaldehyde levels in the exhaust gas, but showed little effect on remaining hydrocarbons.

Keywords

Exhaust emissions, hydrocarbons, formaldehyde, biogas, CHPU, electrical efficiency

Abstract

Aschmann, Volker; Effenberger, Mathias and Gronauer, Andreas

Hydrocarbons in the exhaust gas of biogas-driven combined heat and power units

Landtechnik 65 (2010), no. 5, pp. 338-341, 4 figures, 1 table, 7 references

To determine exhaust gas emissions and electrical efficiency, several biogas driven co-generation units (CGU) were measured on site. If only the concentrations of nitrogen oxides (NO_x) in the exhaust gas were to be minimized, this resulted in increased emissions of unburnt hydrocarbons and a lower electrical efficiency of the engines. Also, the exhaust gas concentrations of NO_x and formaldehyde were found to be interdependent. Lowest formaldehyde emissions were measured in conjunction with NO_x -values

Die Produktion von Strom soll möglichst nachhaltig und umweltverträglich sein. Deshalb ist neben der Effizienz der Verstromung auch ein erhöhtes Augenmerk auf die Schadstoffemissionen biogasbetriebener BHKW zu richten. Nur bei Kenntnis der Wechselwirkungen zwischen Maßnahmen können diese zur Steigerung der Effizienz und zugleich zur Reduktion von Schadgasen beitragen. Bisher wurde im Rahmen der Emissionsreduzierung vor allem die Entstehung und Menge der schadrelevanten Abgase NO_x , CO und SO_2 optimiert. Durch die Einstufung von Formaldehyd (HCHO) als krebserregende Substanz hat sich der Fokus bei der Verbrennung von Biogas auch auf die Kohlenwasserstoffe gerichtet, zu denen Formaldehyd gehört. Kohlenwasserstoffe im Abgas entstammen einer unvollständigen Verbrennung und können bei ungünstiger Motoreinstellung und -wartung recht erhebliche Konzentrationen erreichen [1]. Formaldehyd als Teilkomponente des Kohlenwasserstoffgehaltes im Abgas wird mittlerweile vom Bundesamt für Risikobewertung (BfR) als krebserregend eingestuft. Für die Höhe der Formaldehydemissionen nennt die Technische Anleitung für Luft [2] einen Grenzwert von $60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ für immissionsrechtlich zu genehmigende Anlagen mit einer Feuerungswärmeleistung von über 1 MW. Die Neuaufgabe des Erneuerbare Energien Gesetzes (EEG 2009) trägt der Einstufung von Formaldehyd als kanzerogenem und damit besonders überwachungsbedürftigem Schadgas Rechnung. Darin

wurde ein sogenannter „Luftreinhalte-Bonus“ von 1 ct je kWh_{el} eingespeistem Strom aufgenommen, der gewährt wird, wenn der Grenzwert von 40 mg • m⁻³ Formaldehyd im Abgas (LAI-Beschluss 2008) eingehalten wird. Des Weiteren sollte auch Methan als Hauptkohlenwasserstoffanteil im Abgas von (Bio-) Gasmotoren nicht außer Acht gelassen werden. Es beeinflusst unter Umständen mit einer 25-mal höheren Klimawirksamkeit als CO₂ die Klimabilanz der Stromproduktion aus Biogas ganz erheblich.

Grundlage der hier vorliegenden Arbeit sind Teilergebnisse aus einer Untersuchung zur Ermittlung durchschnittlicher elektrischer Wirkungsgrade einzelner BHKW-Leistungsklassen. Diese dienen als Grundlage für die wirtschaftliche Kalkulation von Biogasanlagen in der Praxis. Gleichzeitig wurden Emissionsmessungen (insbesondere Formaldehyd und Kohlenwasserstoffe) durchgeführt, um Wechselwirkungen zwischen Abgasemissionen und Wirkungsgrad der Verstromung aufzeigen zu können. Anhand dieser Ergebnisse lassen sich Aussagen über die Höhe der Kohlenwasserstoffkonzentrationen und über Einflussfaktoren zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen bei der Biogasverbrennung im BHKW treffen.

Material und Methoden

Die Messungen erfolgten an 10 BHKW unterschiedlicher Leistungsklassen von 30–530 kW elektrischer Leistung. Während einer jeweils vierstündigen Dauermessung wurden alle dem BHKW zugeführten Stoffströme (Gasmenge, -temperatur, -druck, -zusammensetzung sowie zugeführte Verbrennungsluft und Zündölmenge) und vom BHKW abgegebenen Stoffströme (Abgaszusammensetzung und elektrische Leistung) erfasst (**Tabelle 1**). Die Messung der Gesamtkohlenwasserstoffe erfolgte über einen Flammenionisationsdetektor (FID). Die Bestimmung der Formaldehydemissionen wurde gemäß der VDI 3862-2 (DNPH-Verfahren) durchgeführt.

Die Untersuchungen in diesem Projekt sind noch nicht abgeschlossen. Es lassen sich aber bereits einige Tendenzen erkennen. Konkrete Aussagen sind möglich über die Faktoren, die die Höhe der Emission unverbrannter Kohlenwasserstoffe, darunter auch Formaldehyd, beeinflussen. Des Weiteren wurde in diesem Zusammenhang auch die Effektivität eines Oxidationskatalysators (Oxi-Kat) untersucht.

Emissionen an Kohlenwasserstoffen (C_nH_m)

Die Kohlenwasserstoffe im Abgas eines BHKW bestehen in der Regel hauptsächlich aus Methan und werden daher häufig auch als „Methanschlupf“ bezeichnet. Verantwortlich hierfür zeichnen zum einen die konstruktionsbedingten Ventilüberschneidungen, die ein Durchschlüpfen des Methans begünstigen. Zum anderen ist eine unvollständige Verbrennung des Brennstoffes im Zylinder die Ursache, die begünstigt wird durch den hohen Sauerstoffanteil im Verbrennungsprozess. Der hohe Sauerstoffanteil bei der Verbrennung (Magermotorprinzip) ist erforderlich, um die NO_x-Bildung bei hohen Temperaturen zu reduzieren. Der Luftsauerstoff kühlt die Verbrennung, hat jedoch den Nachteil

Tab. 1

Messtechnische Ausrüstung
Table 1: Measuring equipment

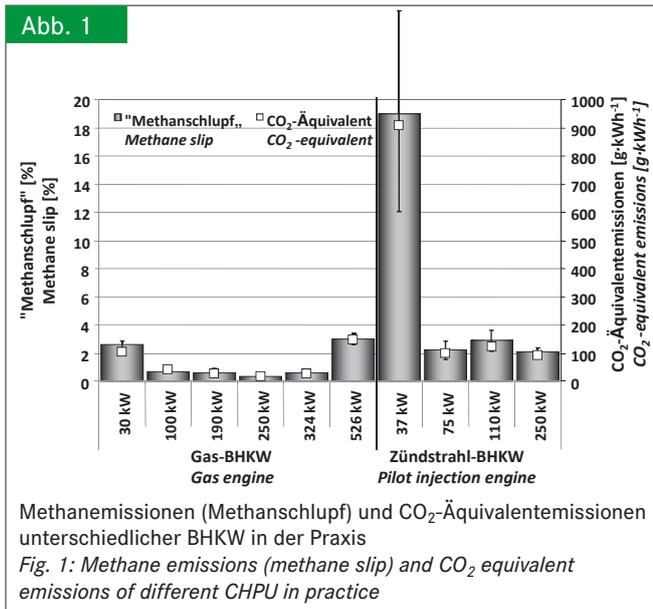
Messaufgabe <i>Measuring task</i>	Messgeräte <i>Measuring equipment</i>	Einheiten <i>Units</i>
Gaszusammensetzung (CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ , H ₂ S) <i>Gas composition</i>	AWITE	%, ppm
Gasdruck und -temperatur <i>Gas pressure and temperature</i>	Drucksensor, PT100 <i>Pressure sensor</i>	mbar, °C
Luftvolumen <i>Air volume</i>	Testovent 410, Messimpeller <i>Testovent 410, measuring impeller</i>	m ³ • h ⁻¹
Zündölverbrauch <i>Consumption of ignition oil</i>	Wägezelle <i>Load cell</i>	kg
Gesamt-Kohlenwasserstoffe <i>Total unburned hydrocarbons</i>	Flammenionisations- detektor (FID) <i>Flame ionization detector</i>	mg • m ⁻³
Abgaszusammensetzung (NO _x , CO, CO ₂ , O ₂ , Temperatur) <i>Exhaust gas composition</i>	Testo 350	mg • m ⁻³ %, °C
Formaldehyd <i>Formaldehyde</i>	DNPH-Verfahren nach VDI 3862-2 <i>DNPH proceeding according to VDI</i>	mg • m ⁻³
Strommenge <i>Amount of current</i>	KBR Multimes	kWh
Elektrischer Wirkungsgrad <i>Electrical efficiency</i>	Berechnung nach DIN 3046-1 <i>Calculation according to DIN</i>	%

eines energetisch ungünstigeren Luft-Kraftstoff-Verhältnisses. Dieses setzt die laminare Flammgeschwindigkeit herab, was sich in einer weniger vollkommenen Verbrennung und damit in einem erhöhten Kohlenwasserstoffausstoß niederschlägt.

Je nach BHKW und Verbrennungseinstellung können die Unterschiede zwischen den einzelnen Anlagen ganz erheblich sein. Zündstrahl-Aggregate haben in der Regel einen relativ hohen „Methanschlupf“ durch Ventilüberschneidungen, bedingt durch ihre höhere Brennstoffverdichtung im Zylinder. Um die Höhe der Emissionen an Kohlenwasserstoffen abzuschätzen, kann die Höhe des Energieverlustes bei der Verbrennung berechnet werden. Hierbei werden die gemessenen Kohlenwasserstoffgehalte als „Methanschlupf“ betrachtet und die gemessenen Verluste zum Energieinput in Beziehung gesetzt. Ebenso lassen sich die gemessenen Kohlenwasserstoffemissionen als Methan betrachtet in sogenannte CO₂-Äquivalentemissionen umrechnen und mit der erzeugten Energie (kWh) in Beziehung setzen, was eine Vergleichbarkeit mit anderen Stromgestehungsverfahren herstellt.

Abbildung 1 gibt die berechneten Werte des „Methanschlupfes“ und der CO₂-Äquivalentemissionen anhand der Emissionsmessungen an zehn unterschiedlichen Gas- und Zündstrahl-BHKW wieder. Die Gas-BHKW im Leistungsreich von 100–324 kW_{el} zeigen einen sehr geringen „Methan-

Abb. 1

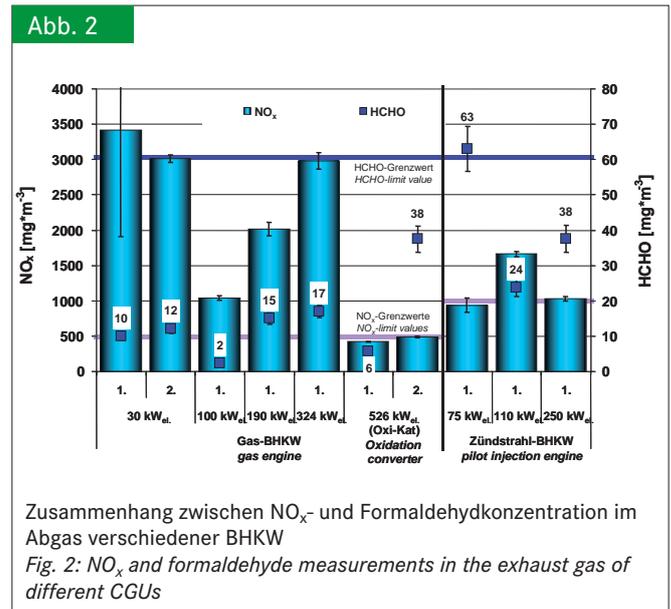


schlupf“ von 0,3-0,7 % der eingesetzten Energie. Dies wirkt sich auch positiv auf die CO₂-Bilanz der Stromproduktion aus, die mit Werten zwischen 17 und 41 g CO₂-Äq • kWh⁻¹ sehr gut ausfällt. Das 30 kW_{el.}- und das 526 kW_{el.}-Gas-BHKW liegen beide im Bereich von 2,5-3 % „Methanschlupf“ bzw. 100-150 g CO₂-Äq • kWh⁻¹. Die Erklärung hierfür liegt in der Konzeption der BHKW begründet. Das 30 kW_{el.}-Aggregat ist als sogenannter „Schnellläufer“ (3 000 U • min⁻¹) konzipiert und hat dadurch einen erhöhten Schlupf zu verzeichnen. Das 526 kW_{el.}-Aggregat hingegen wurde durch die Veränderung der Motorgeometrie für eine Betriebsweise mit erhöhter Kompression des Brennstoffes konzipiert. Sie steigert den elektrischen Wirkungsgrad des BHKW, gleichzeitig verursacht sie aber einen erhöhten Kohlenwasserstoffausstoß. Dieses Phänomen tritt auch bei den Zündstrahl-BHKW auf, da auch diese mit einer erhöhten Kompression betrieben werden und in etwa die gleichen Emissionswerte aufweisen. Ein Extrembeispiel ist in diesem Fall das 37 kW_{el.}-Zündstrahl-BHKW, das durch eine falsche Motoreinstellung etwa 19 % der eingesetzten Energie durch das Abgas wieder entweichen lässt (Abbildung 1). Dies führt im Extremfall zu einer CO₂-Äquivalentemission von über 900 g CO₂-Äq • kWh⁻¹, welche deutlich über den Emissionen der Stromgestehung aus dem deutschen Kraftwerksmix liegt.

Emissionen von Formaldehyd

Über die Höhe und die Einflussfaktoren der Formaldehydemissionen in der Praxis gibt es bis heute nur wenige fundierte Untersuchungen. Messungen der Technischen Universität München an zwei Forschungsmotoren unter Prüfstandbedingungen konnten einen Zusammenhang zwischen der Höhe der Stickoxid- und der Formaldehydemissionen aufzeigen [3]. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie [4] und das Bayerische Landesamt für Umwelt [5] bei Untersuchungen an Praxis-Bio-gasanlagen.

Abb. 2

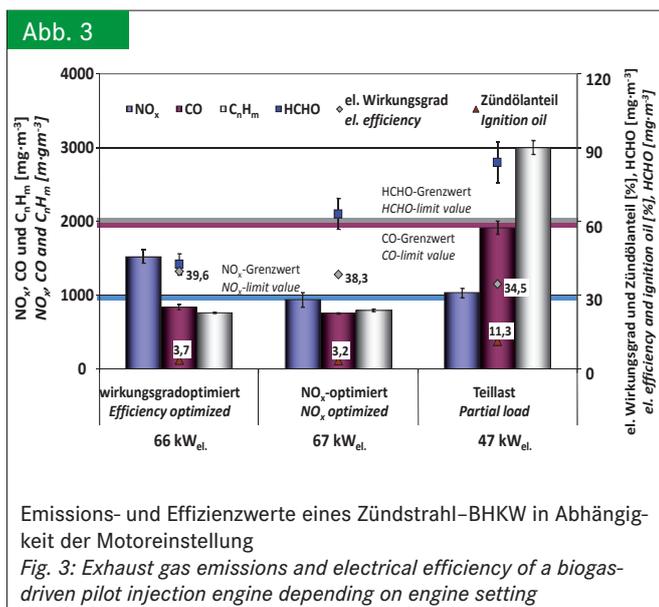


Die radikalische Verbrennung des Kraftstoffs im Motor zu Kohlendioxid und Wasser verläuft in verschiedenen Teilschritten, unter anderem über die Bildung von Formaldehyd. Wenn aber die Flammgeschwindigkeit auf Grund hoher Verbrennungsluftzufuhr zu gering wird, verläuft die Verbrennung unvollständig und das gebildete Formaldehyd kann nicht oxidiert werden. Dies gilt auch für bestimmte kleinströmige Zonen im Verbrennungsraum. So geht man davon aus, dass der Feuersteg (Raum zwischen Kolben und erstem Abstreifring) einen möglichen Entstehungsort für Formaldehyd bildet, da hier keine Verbrennung stattfindet [3].

Die in diesen Untersuchungen gemessenen Formaldehydkonzentrationen der einzelnen BHKW sind verglichen mit dem Grenzwert von 60 mg • m⁻³ (TA-Luft) eher als gering einzustufen (Abbildung 2). Betrachtet man jedoch die zugehörigen gemessenen NO_x-Konzentrationen, wird deutlich, dass die geringen Formaldehydwerte fast alle bei erheblicher Überschreitung der NO_x-Grenzwerte auftreten. Dies deutet auf einen erheblichen Einfluss der Motoreinstellung auf die Höhe der Formaldehydemissionen hin.

Weiterhin ist in Abbildung 2 auch der positive Effekt eines Oxidationskatalysators (Oxi-Kat) zu erkennen. Durch die Verwendung des Oxi-Kat konnte beim 526 kW_{el.}-Gas-BHKW der Formaldehydwert auf 6 mg • m⁻³ reduziert werden. Allerdings war bei der zweiten Messung bereits eine Schädigung des Oxi-Kat durch überhöhte H₂S-Gehalte im Verbrennungsgas festzustellen, sodass der Wert auf 38 mg • m⁻³ anstieg.

Um den Einfluss der Motoreinstellungen auf die Emissionswerte und die Effizienz der Verbrennung gezielt zu untersuchen, wurden im Rahmen einer Masterarbeit [6] einzelne BHKW in drei praxisrelevanten Betriebszuständen gemessen: „wirkungsgradoptimiert“, „NO_x-optimiert“ und „Teillast“. Hierbei war der Einfluss der Motoreinstellung deutlich zu erkennen (Abbildung 3).



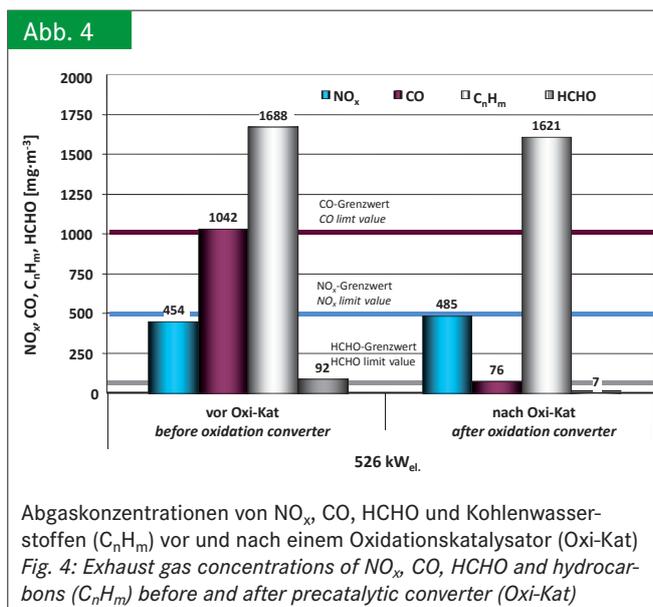
So konnte bei einem wirkungsgradoptimierten Betrieb der elektrische Wirkungsgrad – unter Inkaufnahme eines erhöhten NO_x-Gehaltes – gegenüber der NO_x-optimierten Einstellung um fast 1,5 %-Punkte angehoben werden. Die Konzentration von unverbrannten Kohlenwasserstoffen lag geringfügig unterhalb der NO_x-optimierten Einstellung. Demgegenüber überschritt der Formaldehydwert bei NO_x-optimierter Fahrweise bereits den Grenzwert der TA-Luft. Besonders auffällig zeigte sich das schlechte Abschneiden der Emissions- und Effizienzwerte beim Teillastbetrieb. Hier wurde ein sehr hoher Ausstoß an Kohlenwasserstoffen und eine Reduktion des elektrischen Wirkungsgrades um fast 4 %-Punkte ermittelt (**Abbildung 3**).

Oxidationskatalysator (Oxi-Kat)

Als kostengünstigste und einfachste Lösung, um Kohlenwasserstoffe und vor allem Formaldehyd aus dem Abgas zu entfernen, wird die Verwendung eines Oxi-Kat angesehen. Untersuchungen der Abgaswerte vor und nach einem Oxi-Kat, die im Laufe dieses Projektes an dem 526 kW_{el}-Gas-BHKW (**Abbildung 2**) durchgeführt wurden, ergaben jedoch einige interessante Ergebnisse. So wurde zwar eine Reduktion der CO-Konzentration und des Formaldehydwertes um über 90 %, jedoch keinerlei Reduktion von anderen Kohlenwasserstoffen festgestellt (**Abbildung 4**). Mit dem Oxi-Kat kann zwar der Formaldehyd- und CO-Ausstoß weitestgehend vermieden werden, jedoch bleibt der klimarelevante Methanausstoß unbeeinflusst. Dies bestätigen auch die Ergebnisse anderer Untersuchungen [7], wonach der Oxi-Kat kein Oxidationsvermögen für CH₄ als Bestandteil der C_nH_m-Emissionen besitzt.

Schlussfolgerungen

Die Kohlenwasserstoffgehalte im Abgas biogasbetriebener BHKW sind von mehreren Faktoren abhängig. Vor allem die Motoreinstellung spielt eine entscheidende Rolle. Neben dem stark in die Diskussion geratenen Formaldehyd sollten die



Methanemissionen (Methanschlupf) aus Verbrennungsmotor-BHKW nicht außer Acht gelassen werden, da diese die Treibhausgasbilanz der Stromproduktion aus Biogas in erheblichem Maße verschlechtern können.

Literatur

- [1] Aschmann, V.; Kissel, R.; Effenberger, M.; Eichler, R.; Gronauer, A. (2007): Effizienzsteigerung, Emissionsminderung und CO₂-Einsparung durch optimierte Motoreinstellung bei Biogas-Blockheizkraftwerken zur dezentralen Stromerzeugung. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. Hg. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg
- [2] TA-Luft (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft in der Fassung vom 24. Juli 2002. GMBI. Nr. 25-29/2002-29 S. 511, Seite 96-98
- [3] Bauer, M.; G. Wachtmeister (2008): Formaldehydbildung – Wirkmechanismen. Untersuchung der Wirkzusammenhänge zur innermotorischen Beeinflussung der Formaldehyd-Bildung und Darstellung der Einflussparameter. Bericht zum Forschungsvorhaben. Hg. Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e. V., Frankfurt a. Main
- [4] Neumann, T.; Hoffmann, U.; Zikorie, G. (2009): Formaldehydemissionen aus Biogas BHKW. Schriftenreihe des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Heft 8
- [5] Ebertsch, G. (2008): Fachgespräch über den Stand der Minderung von Formaldehyd-emissionen an mit Biogas betriebenen BHKW'S. Vortragsunterlagen, Leipzig, 09.12.2008
- [6] Jin, W. (2010): Emission and electrical efficiency of biogas driven CHPU influenced by different operating conditions. Master Thesis, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik, Freising, unveröffentlicht
- [7] Sklorz, M.; Schnelle-Kreis, J.; Gottlieb, A.; Kühnerl, N.; Schmid, B. (2004): Untersuchungen zum Einsatz von Oxidationskatalysatoren an landwirtschaftlichen Biogas-Verbrennungsmotoren. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. Hg. Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz, Materialien 182, München

Autoren

Dipl.-Ing. (FH) Volker Aschmann ist technischer Angestellter am Institut für Landtechnik und Tierhaltung (ILT) der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Vöttinger Str. 36, 85354 Freising, E-Mail: volker.aschmann@LfL.bayern.de

Dr. Mathias Effenberger ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am ILT

Dr. agr. Andreas Gronauer ist Arbeitsgruppenleiter am ILT

Danksagung

Die Arbeiten wurden finanziert durch das Bayerische Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (StMELF).