

Entzündbare Gasgemische in Biogasanlagen

Volkmar Schröder¹, Robert Pahl¹

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 2.1 „Gase, Gasanlagen“, Berlin

Die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland hat mit dem Ausbau regenerativer Energie stark zugenommen. In den Anlagen wird durch Zersetzung von organischem Material entzündbares Biogas gewonnen, das in seiner Zusammensetzung stark schwankt. Hauptbestandteile von Biogas sind Methan und Kohlendioxid aber auch je nach Prozessstufe Wasserdampf, Stickstoff, Sauerstoff und Verunreinigungen, die teilweise toxisch sein können. Zudem beginnt man in größeren Anlagen Biogas zu Biomethan aufzuarbeiten, um dann direkt ins Erdgasnetz einspeisen zu können. In der Entwicklung befinden sich zurzeit auch gekoppelte Biogas- und Elektrolyseanlagen. Mit Hilfe der Elektrolyse von Wasser können Überschüsse an elektrischer Energie aus Wind- und Solaranlagen zu Wasserstoff verarbeitet werden (Power-to-Gas-Technologie). Um zuverlässige Daten für den Explosionsschutz beim Umgang mit den in den Anlagen vorhandenen Gasgemischen zur Verfügung zu stellen, hat die BAM in den letzten Jahren Explosionsbereiche von Gemischen aus Methan, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Luft und Sauerstoff in Anlehnung an die Norm EN 1839 gemessen und als Eckdaten zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe dieser Daten lässt sich die Explosionsfähigkeit der Gasgemische in Biogasanlagen zuverlässig abschätzen. Auf dieser Grundlage können entsprechende Explosionsschutzmaßnahmen vorgenommen werden.

1 Einleitung

Biogas ist in Deutschland zu einer bedeutenden Quelle regenerativer Energie geworden. Es besteht in der Regel hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid mit geringen Anteilen von Stickstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und weiteren Spurengasen. Nach der europäischen Explosionsschutzrichtlinie 1999/92/EG und ihrer nationalen Umsetzung in Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) und Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) muss der Betreiber von Biogasanlagen eine Gefährdungsbeurteilung erstellen und Explosionsschutzmaßnahmen treffen, wie z. B. die Vermeidung von explosionsfähigen Gemischen (primärer Explosionsschutz). Grundlage für die Gefährdungsbeurteilung bilden die sicherheitstechnischen Kenngrößen der gefährlichen Stoffe. Im Fall von Biogasanlagen sind das u.a. die Explosionsgrenzen des Biogases im Gemisch mit Luft unter den jeweiligen Prozessbedingungen.

Biogas ist ein natürlich erzeugtes Gas, das bei der Zersetzung unterschiedlicher organischer Materialien in einer sauerstoffarmen Umgebung bei Gärprozessen entsteht. Die Zusammensetzung schwankt deshalb stark. Im Rohzustand besteht Biogas meist aus folgenden Komponenten [1]:

- Methan (45 Mol-% bis 75 Mol-%)
- Kohlendioxid (25 Mol-% bis 55 Mol-%)
- Wasserdampf (0 Mol-% bis 12 Mol-%)
- Stickstoff (0 Mol-% bis 5 Mol-%)
- Sauerstoff (0 Mol-% bis 2 Mol-%)
- Schwefelwasserstoff (0 Mol-% bis 0,5 Mol-%)

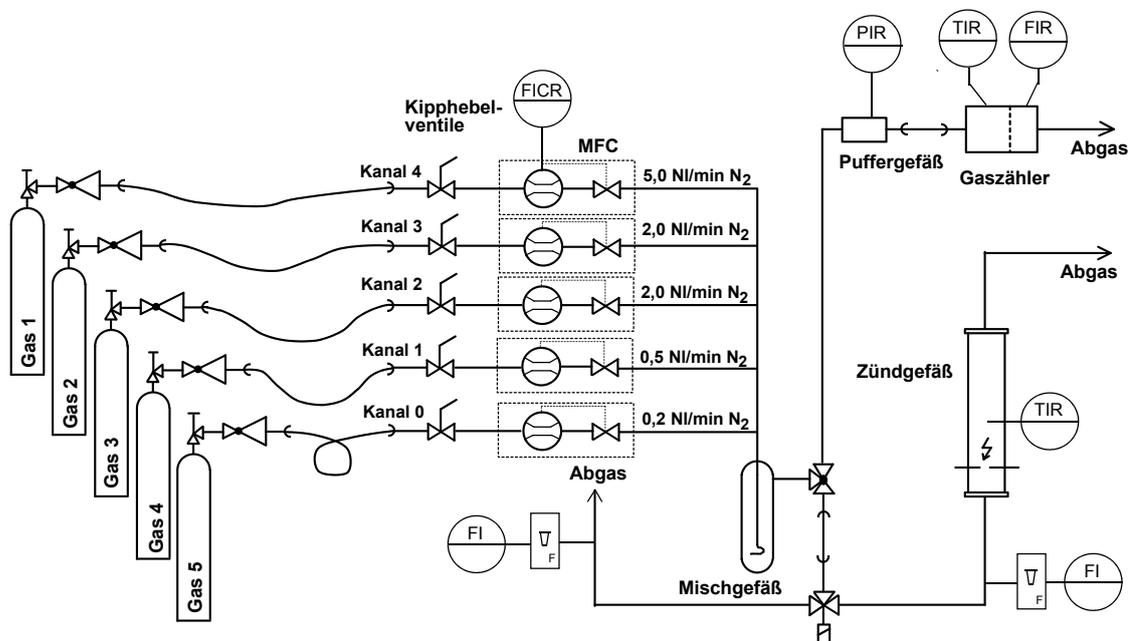
und Spuren von Ammoniak, Wasserstoff und höheren Kohlenwasserstoffen. Das Biogas wird in kleineren Anlagen meist direkt zur dezentralen Strom- und Wärmeenergieerzeugung genutzt. Dazu wird das Rohgas getrocknet, entschwefelt, einem Biogasmotor zugeführt und durch Kraft-Wärmekopplung Energie erzeugt, die ins Netz eingespeist werden kann. Einige größere Anlagen arbeiten Biogas zu Biomethan auf, das dann ins Erdgasnetz eingespeist

werden kann. In der Entwicklung befinden sich zurzeit gekoppelte Anlagen, die sowohl Biogas als auch durch Elektrolyse von Wasser Wasserstoff erzeugen können (Power to Gas) [2]. Der Zweck solcher Anlagen ist es, die Leistungsspitzen bei Wind- und Solaranlagen sinnvoll zu verwerten und dabei die Gasspeichertechnik und das Blockheizkraftwerk der Biogasanlage zu nutzen.

Die unterschiedlichen Prozesse erfordern im Hinblick auf den Explosionsschutz eine differenzierte Betrachtung der Explosionsgrenzen der auftretenden Gasgemische. In der BAM sind deshalb in den letzten Jahren die Explosionsbereiche von Gemischen aus Methan, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und Luft bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken als Eckdaten gemessen worden. Diese Messungen ermöglichen es nun, die Explosionsfähigkeit der Gasgemische in Biogasanlagen zuverlässig abzuschätzen.

2 Experimentelle Bestimmung der Explosionsgrenzen

Die europäische Norm zur Bestimmung von Explosionsgrenzen, EN 1839:2012 (Deutsche Fassung DIN EN 1839:2012-12 [3]), beinhaltet zwei Bestimmungsmethoden für Explosionsgrenzen, ein Rohrverfahren (T) und ein Bombenverfahren (B). Beide Verfahren werden in der Praxis für die experimentelle Bestimmung genutzt und liefern für die meisten brennbaren Gase und Dämpfe nur geringfügig abweichende Werte [4]. Die Verfahren sind in der Norm nur für Atmosphärendruck vorgesehen. Im Rohrverfahren wird ein offenes Zündgefäß (senkrecht Glasrohr) genutzt. Hier ist es konstruktionsbedingt nicht möglich bei höheren Anfangsdrücken zu messen. Beim Bombenverfahren werden die Explosionsversuche in einem geschlossenen Zündgefäß (Bombe) durchgeführt. Unter Beachtung der auftretenden Explosionsdrücke ist es hier prinzipiell möglich, Zündversuche bei hohen Anfangsdrücken durchzuführen. Zurzeit wird im Rahmen eines vom Bundeswirtschaftsministerium geförderten Projektes in der PTB und in der BAM an der Vorbereitung von Normen zur Ermittlung von Explosionskenngrößen bei nicht-atmosphärischen Bedingungen (Druck, Temperatur, andere Oxidationsmittel als Luft) gearbeitet.



Gemischerstellung: Kalibrierte Massendurchflussregler (MFC)

Zündgefäß: Heizbares, doppelwandiges Glasrohr, Höhe 300 mm, Durchmesser 80 mm,

Zündquelle: Induktionsfunken (15 kV, 30 mA, 0,5 s)

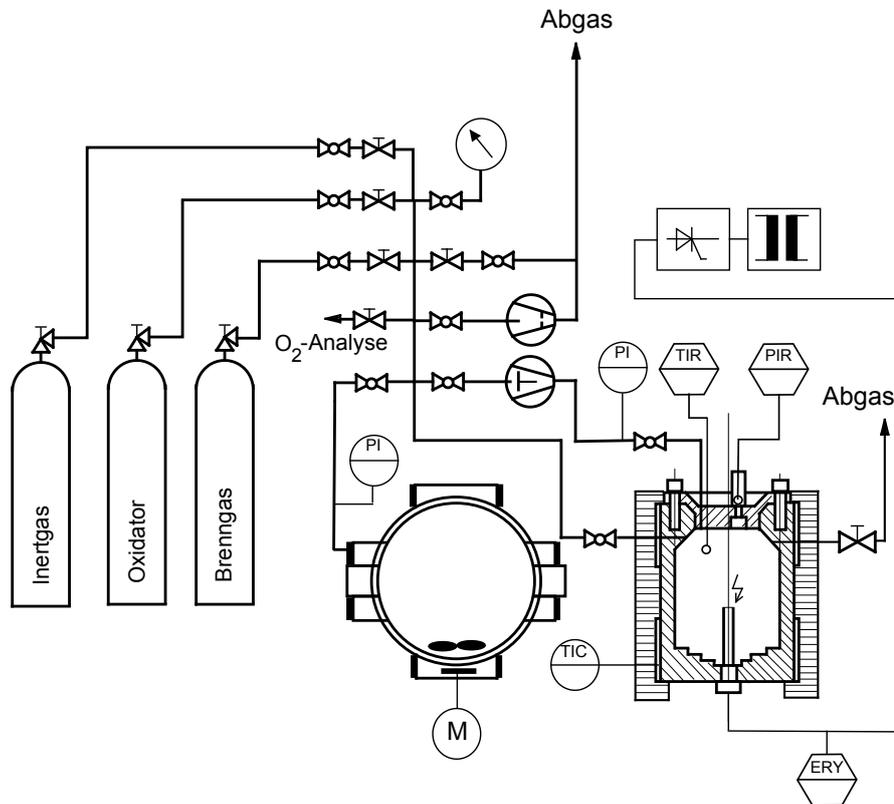
Zündkriterium: Flammenausbreitung um min. 100 mm

Abbildung 1: Rohrapparat der BAM nach EN 1839, Methode T

In Anlehnung an die EN 1839 sind für die Bestimmung der Explosionsbereiche die nachfolgend beschriebenen Apparaturen eingesetzt worden:

- Methan-Kohlendioxid-Gemische und Methan-Wasserdampf-Gemischen, Methode T,
- Methan-Kohlendioxid-Gemische und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische bei erhöhtem Anfangsdruck sowie Methan-Wasserstoff-Gemische, Methode B.

Die Apparaturen sind in den Abbildungen 1 und 2 schematisch beschrieben.



Gemischerstellung: Nach Partialdrücken der Komponenten im Mischgefäß

Zündgefäß: Heizbarer, druckfester, Autoklav aus Edelstahl, $V = 6,0$ bzw. $2,8 \text{ dm}^3$, $H/D = 1$

Zündquelle: Explodierender Draht, $E_z = 10 \text{ J} - 20 \text{ J}$

Zündkriterium: Drucksteigerung um $\geq 5 \%$

Abbildung 2: Bombenverfahren der BAM nach EN 1839, Methode B, modifiziert für hohe Anfangsdrücke

Zur Bestimmung der Explosionsgrenzen wurden die Brennstoffanteile bei Zündversuchen schrittweise solange variiert, bis gerade keine Reaktion mehr beobachtet werden konnte. Einige Untersuchungen sind mit einer Rohrapparatur nach Abbildung 1 an der Uni-GH-Paderborn durchgeführt worden [5]. Dort ist zur Vermeidung von Kondensation, z. B. bei Wasserdampfzusatz, das Zündgefäß in einem Wärmeschrank untergebracht worden.

3 Explosionsbereiche von Prozessgasen in Biogasanlagen

In Biogasanlagen findet man, je nach Prozessschritt, Gasgemische unterschiedlicher Zusammensetzung. Im Gärbehälter (Fermenter) sind bei Temperaturen von bis zu $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Biogase zu finden, die mit Wasserdampf gesättigt sind. Im Gasspeicher dagegen ist bei Umgebungstemperatur der Wasserdampfanteil deutlich geringer. Für die Entschwefelung vor der Verbrennung im Blockheizkraftwerk wird dem Biogas in der Regel etwas Luft zugesetzt und das Biogas wird verdichtet. Bei der Erzeugung und beim Einspeisen von Wasserstoff im Enertrag-Projekt [2] sind Explosionsbereiche von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei der Wasserelektrolyse und von Methan-Wasserstoff-Gemischen von Interesse.

3.1 Rohgas im Gasspeicher

Die Gasspeicher arbeiten in der Regel bei nur geringem Überdruck und Umgebungstemperatur. Für diesen Fall kann das Explosionsdiagramm von Methan/Kohlendioxid/Luft-Gemisch bei Atmosphärendruck zur Abschätzung der Explosionsgrenzen herangezogen werden. Die Anteile an Wasserdampf, Stickstoff und anderen Gasen sind vergleichsweise gering.

Die in Abb. 3 gezeichnete Linie entspricht einem Biogas mit einem Methananteil von 70 Mol-% und einem Kohlendioxidanteil von 30 Mol-%. Wird zu diesem Gemisch Luft zugegeben, bewegt man sich von der rechten Seite (kein Luftanteil) entlang der Linie durch den Explosionsbereich bis zur linken unteren Ecke (reine Luft).

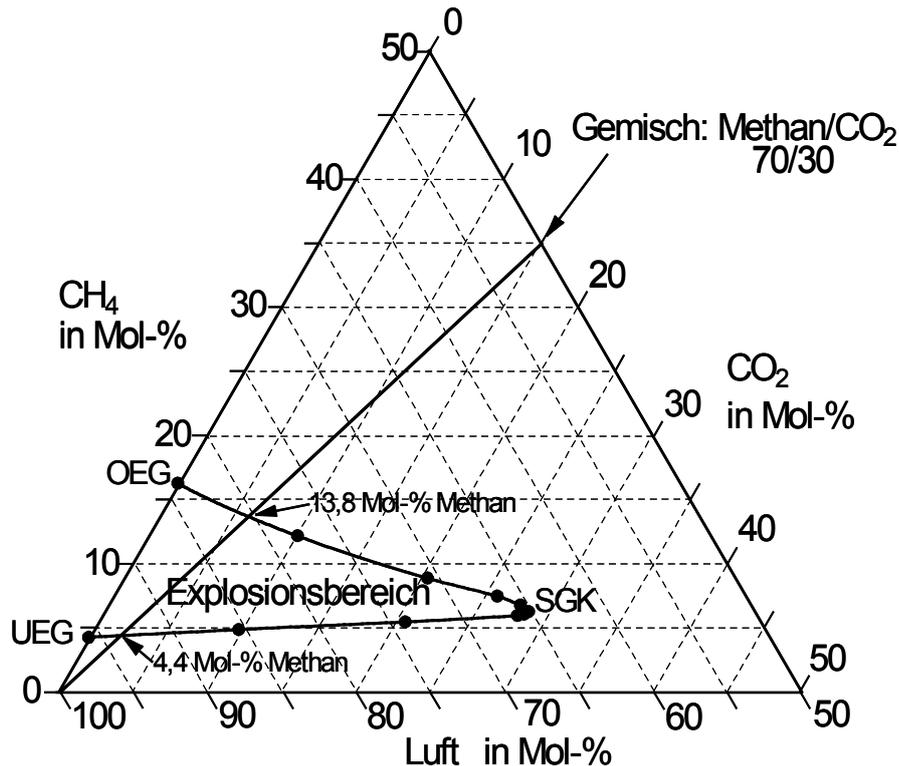


Abbildung 3: Explosionsbereich von Methan-Kohlendioxid-Luft-Gemischen [6], bei 20 °C und Atmosphärendruck. Die gemessenen Explosionsgrenzen sind als Punkte dargestellt worden.

Die Explosionsgrenzen des Biogases (70/30) kann man aus den Schnittpunkten der Linie mit dem Explosionsbereich berechnen, indem die jeweiligen Methan- und Kohlendioxidanteile addiert werden (siehe auch Abb. 4). Die Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 13,6 Mol-% (entspricht bei Atmosphärendruck den Volumenanteilen in Vol.-%).

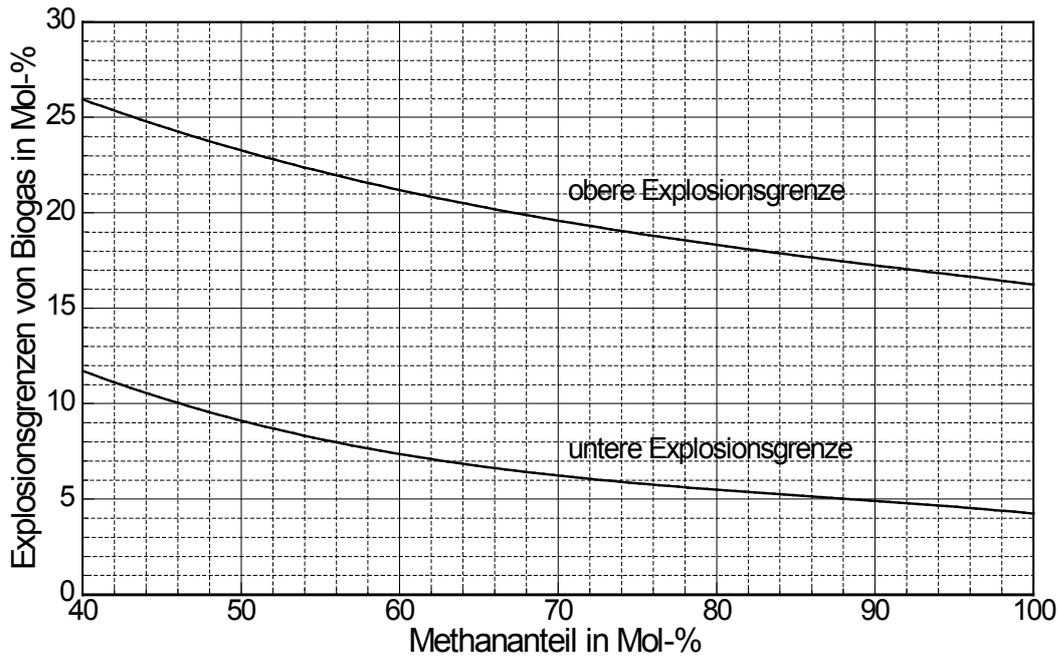


Abbildung 4: Explosionsgrenzen von Biogas im Gasspeicher bei bekanntem Methananteil

Für verschiedene Methananteile erhält man aus den Schnittpunkten mit dem Explosionsbereich das nachfolgende Diagramm, das die Explosionsgrenzen der Biogase unterschiedlicher Zusammensetzung wiedergibt (siehe Abb. 4). Deutlich sichtbar ist, dass die Explosionsgrenzen der Biogase mit steigendem Methananteil fallen. Dies gilt sowohl für die untere als auch für die obere Explosionsgrenze.

3.2 Rohgas im Gärbehälter (Fermenter)

Im Gärbehälter der Anlage ist Wasserdampf im Phasengleichgewicht zu berücksichtigen. Die Anteile im Gesamtgemisch entsprechen dem Wasserdampfdruck bei der entsprechenden Temperatur.

Tabelle 1: Dampfdruck des Wassers im Gärbehälter [7]

Temperatur in °C	Wasserdampfanteil in Mol-% (bei 101,3 kPa)
20	2,3
30	4,1
40	7,3
50	12,2
60	19,7

Sicherheitstechnisch relevante Wasserdampfanteile sind erst bei höheren Temperaturen vorhanden. Wenn in einem solchen Fall Luft in den Fermenter gelangt, kann man die Explosionsfähigkeit der Gasphase konservativ aus einem Explosionsdiagramm Methan-Wasserdampf-Luft abschätzen (siehe Abb. 5).

Dies ist zulässig, da der Wasserdampf eine etwas geringere molare Wärmekapazität als das Kohlendioxid hat. Man begeht somit sicherheitstechnisch keinen Fehler, wenn die Kohlendioxidanteile des Biogases dem Wasserdampfanteil zugeordnet werden. Der Explosionsbereich ist hier geringfügig größer als im Gasspeicher. Die Sauerstoffgrenzkonzentration beträgt 12,4 Mol-%.

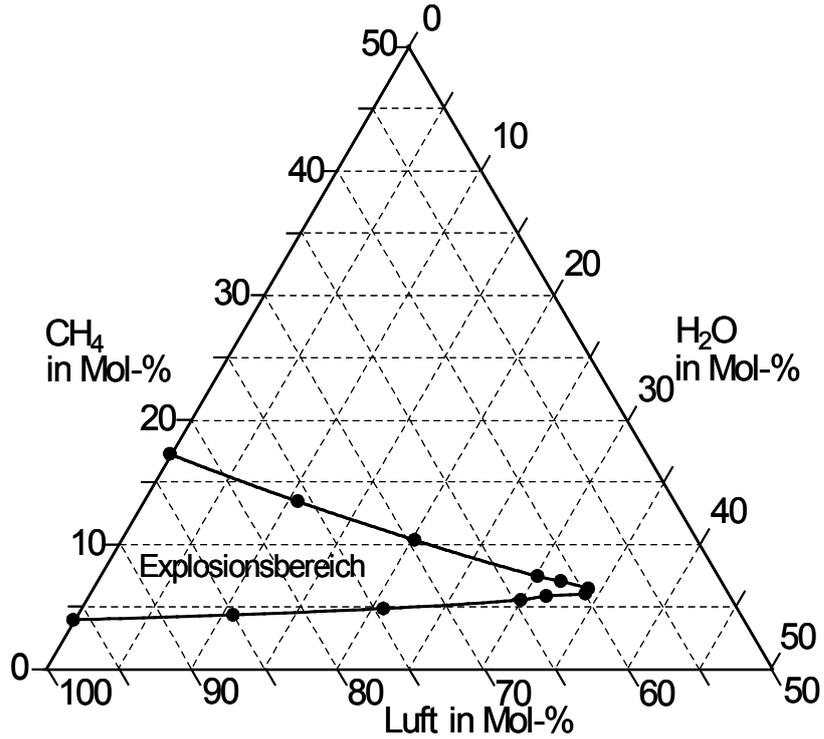


Abbildung 5: Explosionsbereich von Methan-Wasserdampf-Luft-Gemischen [6], bei 100 °C und Atmosphärendruck.

3.3 Biogas nach einer Verdichtung

Nach der Aufbereitung und Verdichtung für den Gasmotor verändern sich ebenfalls die Explosionsgrenzen (Abb. 6).

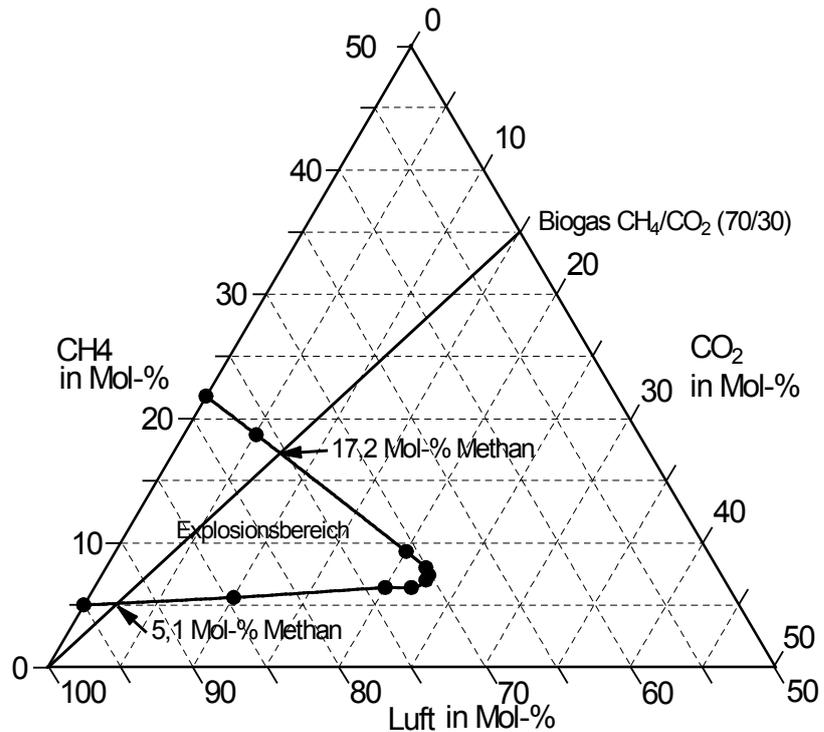


Abbildung 6: Explosionsbereich von Methan-Kohlendioxid-Luft-Gemischen [6], bei 20 °C und 10 bar(abs.)

Insbesondere der Bereich der oberen Explosionsgrenze weitet sich auf. Dieses Verhalten ist typisch für Kohlenwasserstoffgase. Nimmt man hier wieder einen Methananteil von 70 Mol-% an, so erhält man im Vergleich zum Atmosphärendruck eine höhere obere Explosionsgrenze.

3.4 Wasserstoff bei der Power-to-Gas-Technologie

Bei der Wasserelektrolyse mit dem Diaphragmaverfahren ist es energetisch vorteilhaft, Verfahren einzusetzen, die bei hohen Drücken arbeiten können. Dadurch wird einerseits Energie bei der Kompression des Wasserstoffs eingespart, zum anderen ist der elektrische Widerstand des Elektrolyten geringer [8]. Ursache ist das kleinere Volumen der Gasbläschen im flüssigen Elektrolyt bei hohen Drücken. Bei diesem Verfahren kommt es durch die Membranen zu Verunreinigungen des Wasserstoffs mit geringen Sauerstoffanteilen und umgekehrt. Sicherheitstechnisch ist daher die Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff im Gemisch mit Sauerstoff von Interesse (Abb. 7).

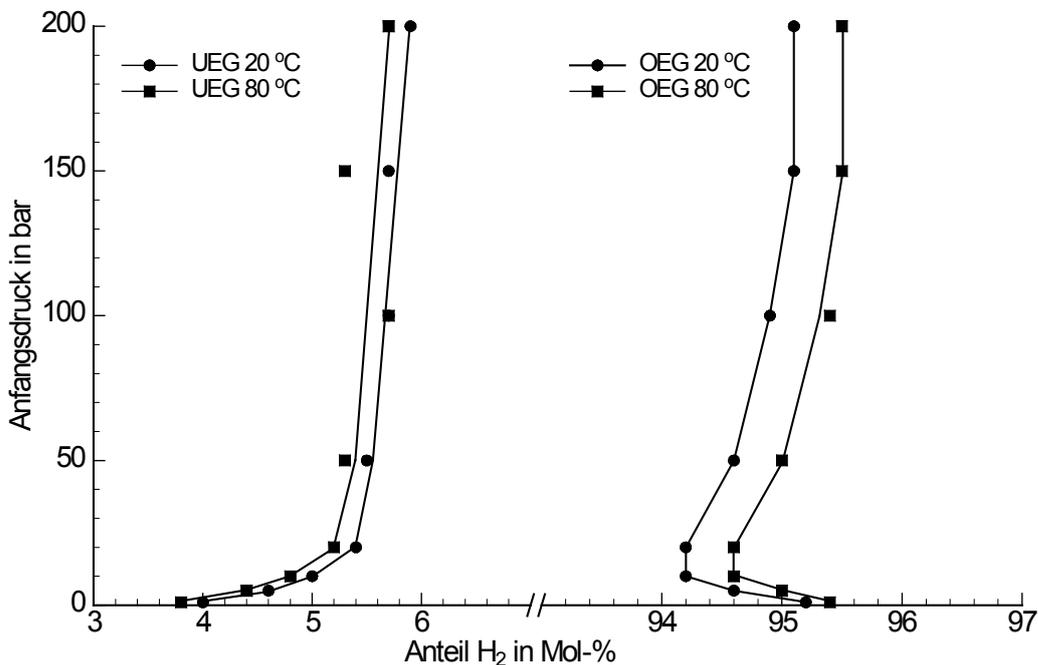


Abbildung 7: Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Sauerstoff [8]

Man erkennt, dass bei Atmosphärendruck die geringsten Verunreinigungen zulässig sind. Danach steigen die möglichen Wasserstoffanteile im Sauerstoff (UEG) wie auch die möglichen Anteile Sauerstoff im Wasserstoff (OEG) an. An der OEG wird das zulässige Maximum an Sauerstoff bei etwa 10 bar bis 20 bar erreicht.

3.5 Gemische aus Wasserstoff und Biomethan

Wenn Wasserstoff dem Erdgas oder Biomethan beigemischt wird, sind die Explosionsgrenzen solcher Wasserstoff-Methan-Gemische von Interesse. Vielfach werden in der Praxis die Explosionsgrenzen von Brenngasgemischen mit Hilfe des Ansatzes von Le Chatelier berechnet, wenn die Explosionsgrenzen der Einzelkomponenten bekannt sind.

$$EG_G = \frac{100}{\sum \frac{x_i \cdot 100}{EG_i}} \quad (1)$$

EG_G = Explosionsgrenze des Brenngasgemisches in Mol-%
 EG_i = Explosionsgrenze des Brenngases i in Mol-%
 x_i = Stoffmengenanteil des Brenngases i im Brenngasgemisch

Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass die Verbrennungsenthalpien der Komponenten addiert werden können und die Flammentemperaturen sowie molaren Wärmekapazitäten an den Explosionsgrenzen bei den Gemischen etwa gleich bleiben. In der Regel sind diese Voraussetzungen an der unteren Explosionsgrenze besser erfüllt als an der oberen Explosionsgrenze. Zudem darf die Verbrennungskinetik durch die jeweils andere Komponente nicht wesentlich beeinflusst werden. Dies ist oftmals bei chemisch ähnlichen Brennstoffen der Fall.

Für Gemische aus Wasserstoff und Methan sind die Explosionsbereiche in der BAM experimentell bestimmt worden. Abb. 8 zeigt die unteren Explosionsgrenzen der Gemische. Anders als bei den Brenngas-Inertgas-Luft-Diagrammen sind beide Brenngase im Dreiecksdiagramm dargestellt worden. In Abb. 8 (UEG) sind rechts der eingezeichneten Linien die Gemische explosionsfähig, in Abb. 9 (OEG) findet man links der Linien explosionsfähige Gemische. Die eingetragenen Geraden stellen die nach Le Chatelier berechneten Explosionsgrenzen der Gemische dar.

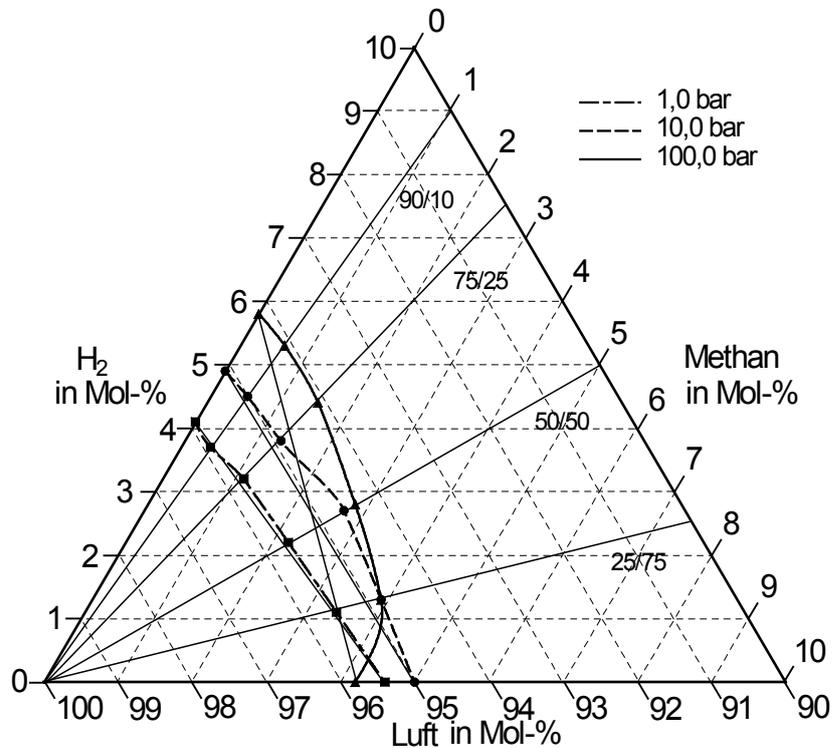


Abbildung 8: Untere Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Methan-Gemischen in Luft

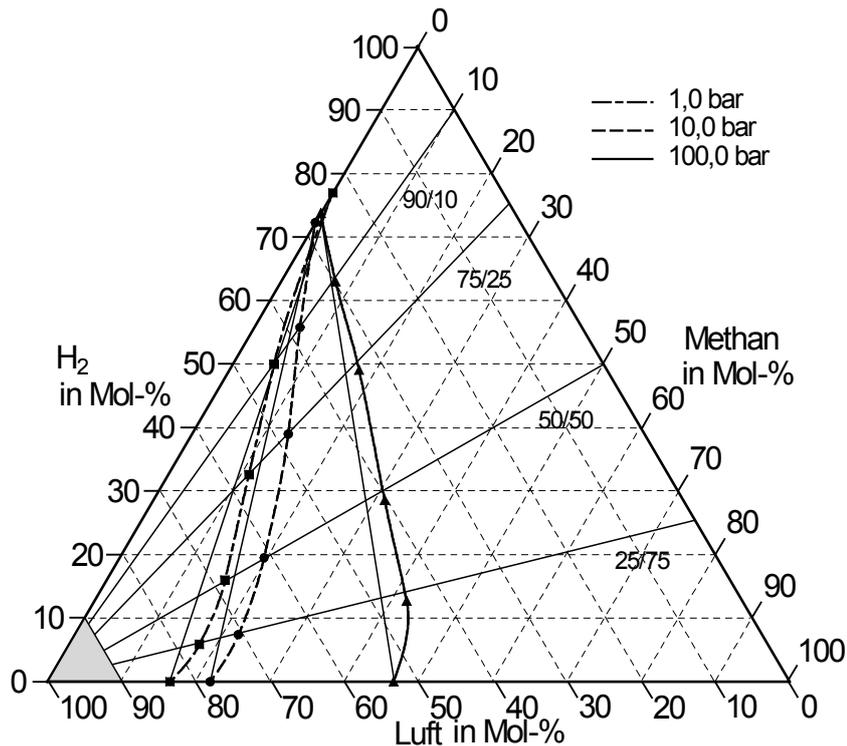


Abbildung 9: Obere Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Methan-Gemischen in Luft

In den Abbildungen ist sichtbar, dass es bei Gemischen aus Wasserstoff und Methan oftmals zu deutlich messbaren Abweichungen von der Regel nach Le Chatelier kommt. Die untere Explosionsgrenze von Gemischen bei Atmosphärendruck lässt sich noch in guter Übereinstimmung nach Le Chatelier berechnen. Bei Anfangsdrücken von 10 bar bzw. 100 bar werden die Differenzen zu den Messwerten bereits erheblich größer (siehe Abb. 8). Allerdings sind die berechneten Werte sicherheitstechnisch konservativ (kleinere UEGs).

An den oberen Explosionsgrenzen findet man bereits bei Atmosphärendruck deutliche Abweichungen. Zudem liegen die berechneten Werte hier bereits im Explosionsbereich (siehe Abb. 9).

4. Zusammenfassung

Um die sicherheitstechnische Datenbasis für den Betrieb von Biogasanlagen zu verbessern, sind in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung die Explosionsbereiche von Gemischen aus Methan, Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf experimentell bestimmt worden. Dazu sind Apparaturen nach EN 1839 in modifizierter Form verwendet worden. Mit Hilfe der gemessenen Explosionsdiagramme ist es möglich, die Explosionsfähigkeit von Rohgas in Biogasanlagen bei verschiedenen Prozessschritten genau zu bestimmen.

Zusätzlich ist für Anlagen mit Power-to-Gas-Technologie die Wasserelektrolyse sicherheitstechnisch betrachtet worden. Anhand der Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Sauerstoff können mit Hilfe des Diagramms in Abb. 7 maximal zulässige Verunreinigungen der Elektrolysegase festgelegt werden.

Für die Einspeisung von Wasserstoff in Biomethan waren die Explosionsgrenzen von Wasserstoff-Methan-Gemischen bei unterschiedlichem Anfangsdruck von Interesse. An den experimentellen Werten wird deutlich, dass für diese Brenngasgemische in vielen Fällen die experimentellen Daten von der Regel nach Le Chatelier (siehe Gleichung 1) abweichen. Für zuverlässige, genaue Aussagen müssen deshalb die experimentellen Werte herangezogen werden.

Die bei den Untersuchungen ermittelten Daten wurden in die von der DECHEMA e. V., der Physikalisch Technischen Bundesanstalt und der BAM herausgegebenen Datenbank „CHEMSAFE“ [10] eingespeist. Diese Datenbank enthält von Fachleuten bewertete sicherheitstechnische Kenngrößen von mehreren tausend Stoffen und Gemischen.

Literaturverzeichnis

- [1] KAS-12, Merkblatt „Sicherheit in Biogasanlagen“, Kommission für Anlagensicherheit beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2009
- [2] www.enertrag.com/projektentwicklung/hybridkraftwerk.html
- [3] DIN EN 1839:2012-12, Deutsche Fassung der EN 1839, Beuth-Verlag, Berlin, 2012
- [4] Schröder, V., Daubitz, R., Evaluation of Standard Test Methods for the Determination of Explosion Limits of Gases and Vapours, 11th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Praha, Czech Republic, 31 May – 3 June 2004
- [5] Stickling, J., Einfluss von Inertgasen auf die Explosionsgrenzen organischer Gase und Dämpfe homologer Reihen – Experimentelle Bestimmung und Simulation, Fortschr.-Berichte, VDI-Reihe 3, Nr. 663, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [6] Molnarne, M., Schendler, Th., Schröder, V., Safety Characteristic Data, Volume 2: Explosion Regions of Gas mixtures, NW-Verlag, Bremerhaven, 2008
- [7] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O’Connel, J. P., The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition, McGraw-Hill, New York 2001.
- [8] Janssen, H., Bringmann, J. C., Emonts, B., Schroeder, V., Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers, Int. J. of Hydrogen Energy, 29, 2004, S. 759-770
- [9] Le Chatelier, H. L., Note sur le dosage du grisou par les limites de inflammabilité, Annales des mines 19 (1891), S. 388 - 395
- [10] „CHEMSAFE“ Datenbank mit bewerteten sicherheitstechnischen Kenngrößen, DECHEMA, BAM und PTB, Frankfurt a. M., <http://www.dechema.de/chemsafe.html>

Terms of Use

Any party may pass on this Work by electronic means and make it available for download under the terms and conditions of the Digital Peer Publishing License (DPPL) Version 3.0. The text of the license may be accessed and retrieved via Internet at <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0009-dppl-v3-en8>.

Beyond the conditions of the DPPL, the data which is contained in this catalog May only be used by any party for signal processing if the data is inserted into the source code of the program together with a reference to the catalog and if the program documentation (if available) also contains a reference to this catalog.

Exclusion of Liability

Deviating from paragraphs 12 and 13 of the DPPL Version 3.0, a comprehensive exclusion of liability applies. This states: This catalog is made available without any special or implied guarantee, which – among others – includes the implicit guarantee of the use of the catalog for a certain purpose. Under no circumstances is PTB responsible for any direct or indirect damage, independent of how it arose, through the use of the catalog. This also applies to damage due to errors of the catalog, which were already known at the occurrence of the damage.