

Schwefelwasserstoffelimination aus Biogas

Die sulfidbindenden Eigenschaften von Eisensalzen werden seit langem in der Abwasser- und Klärschlammbehandlung technisch genutzt. Dabei hat sich die Sulfidfällung im Bereich der Faulgasentschwefelung und die Schwefelwas-

serstoffentfernung aus Abwassersammlern mit Eisensalzen besonders bewährt [1, 2]. Diese Technologie wird seit vielen Jahren auch erfolgreich für die Entfernung von Schwefelwasserstoff in Biogasanlagen genutzt.



Abb. 1: Greengasanlage Rathenow, Brandenburg [3]

1. Die Schwefelwasserstoff-Problematisierung in Biogasanlagen

Beim anaeroben mikrobiellen Abbau organischer Stoffe in Biogasanlagen entsteht neben den Hauptbestandteilen Methan (CH₄) und Kohlendioxid (CO₂) auch Schwefelwasserstoff (H₂S). Die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ist unter anderem abhängig von den eingesetzten Substraten und kann von wenigen ppm bei NaWaRo*-Anlagen bis zu mehreren Tausend ppm bei der Vergärung von Gülle, Bioabfällen und Speiseabfällen betragen. [4]

Während die meisten Nebenbestandteile im Biogas unproblematisch sind, bereitet der enthaltene Schwefelwasserstoff diverse Probleme.

Schwefelwasserstoff stellt besondere Anforderungen an die Arbeitssicherheit. Es ist ein extrem giftiges Gas. Werden größere Mengen eingeatmet, so tritt wie bei der Blausäure eine „innere Erstickung“ auf. Luft mit einem Gehalt von nur 350 ppm H₂S wirkt bei längerer Exposition lebensgefährlich, ab Konzentrationen > 500 ppm kann Schwefelwasserstoff nicht mehr als Geruch wahrgenommen werden. Konzentrationen > 1000 ppm wirken innerhalb weniger Sekunden tödlich.

Ebenso wie **Schwefelwasserstoff als Zellgift** auf das menschliche Nervensystem toxisch wirkt, wirken Konzentrationen ab 50 mg/l gelöstem Schwefelwasserstoff im Gärsubstrat toxisch und hemmen die Methan bildenden Bakterien [5]. Zudem können hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen dazu führen, dass bestimmte Mikroorganismen Schwefel energetisch günstiger reduzieren als Methan bildende Bakterien CO₂ zu CH₄ reduzieren können. Dies führt ab einem Gehalt von ca. 2% gelöstem Schwefelwasserstoff zu einem Rückgang der Methankonzentration im Biogas [6].

Schwefelwasserstoff bildet außerdem **mit Spurenelementen schwerlösliche Metallsulfide**. Die Spurenelemente werden so den Methanbakterien entzogen. Dies führt zu einer Reduzierung der Abbaugeschwindigkeit und einer verringerten Methangasproduktion.

Schwefelwasserstoff ist Hauptverursacher bei der Korrosion der Bau- und Werkstoffe einer Biogasanlage. Bei der Verbrennung wird der Schwefelwasserstoffanteil oxidiert und es bildet sich saures Schwefeldioxid (SO₂):



Dieses Gas ist hoch korrosiv. Bei der Verbrennung im Gasmotor verursacht Schwefeldioxid eine schnelle Übersäuerung der Motoröle. Dies hat einen erhöhten Verschleiß, häufige Lagerschäden, erhöhte Betriebsmittelkosten und Anlagenausfallzeiten zur Folge.

Weiterhin führt Schwefelwasserstoff als Katalysatorgift zu einer **Inaktivierung von Oxidationskatalysatoren**, welche zur Einhaltung des Formaldehydgrenzwertes nach TA Luft**eingesetzt werden. Der im Verbrennungsabgas enthaltene Schwefel wird anstelle des Formaldehyds im Katalysator gebunden und blockiert dadurch die eigentlich stattfindenden Reaktionen.

Soll Biogas für die **Einspeisung in das Erdgasnetz** aufbereitet werden, muss neben einer Anreicherung der Methankonzentration und Kohlenstoffdioxidabtrennung vor allem auch der Schwefelwasserstoff aus dem Gas entfernt werden.

Nach DVGW*** Arbeitsblatt 260 ist die Schwefelwasserstoffkonzentration auf Werte < 5 mg/Nm³ Gas zu begrenzen.

Aus den genannten technischen und mikrobiologischen Gründen ist Biogas – im besten Fall schon im Fermenter durch die Bindung von Sulfiden – zu entschwefeln.

2. Biogasentschwefelung

2.1 Grobentschwefelung

2.1.1 Interne biologische Entschwefelung durch Luftzugabe

Eine häufige Methode der Entschwefelung von Biogas ist die biologische Oxidation durch Luftsauerstoff. Dazu wird Luft in den Gasraum des Fermenters oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche bzw. in den Nachgärbehälter eingeblasen. Mittels einer Pumpe wird dem erzeugten Biogasvolumenstrom i.d.R. 8 bis 12 Vol.-% Frischluft zugeführt [7]. Durch den Luftsauerstoff wird Schwefelwasserstoff durch Mikroorganismen, die auf Oberflächen im Gasraum wachsen, zu elementarem Schwefel oxidiert. Dieser akkumuliert sich auf den Oberflächen und gelangt letztlich wieder in das Substrat. Dort wird ein Teil wieder zu Schwefelwasserstoff umgesetzt [8], während der andere Teil mit dem Gärrest aus dem Fermenter ausgetragen wird.



Da eine Luftzugabe jedoch nicht genau an die produzierte Gasmenge und die jeweilige Schwefelwasserstoffkonzentration angepasst werden kann, ist der Wirkungsgrad dieses Verfahrens begrenzt.

Ein schwerwiegender Nachteil dieses Verfahrens ist die mögliche Bildung von Schwefelsäure. In Gegenwart von Luftsauerstoff können sich auf allen Oberflächen im Gasraum Schwefelbakterien ansiedeln, die den entstehenden Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxidieren. Diese biogene Schwefelsäure führt ebenfalls zu massiven Korrosionsschäden an allen Beton- und Metallwerkstoffen.

Für dieses Verfahren sind darüber hinaus folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Es ist bei Anlagen zur Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität nicht geeignet, da eine zu große Menge an Sauerstoff und Inertgas in das Biogas eingebracht werden muss und diese Gasbegleitstoffe wieder aus dem Biogas entfernt werden müssen.
- Die deutliche Reduzierung des Methangehaltes im Biogas bedeutet eine verminderte Leistung der Aggregate.
- Anforderungen der Blockheizkraftwerke (BHKW)-Hersteller von i.d.R. 100-500 ppm H₂S können nicht sicher eingehalten werden und Gewährleistungsansprüche können erlöschen.
- Keine sichere und konstante Gasqualität.

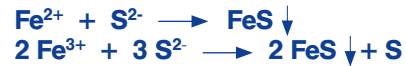
* Nachwachsende Rohstoffe

** Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft

*** Dt. Verein des Gas- u. Wasserfaches e.V.



Abb. 2a und b: Mögliche Eisensalz-Dosierstelle in die Substratleitung (oberes Bild) und direkt in den Fermenter (unteres Bild).



Nach der Ausbringung des Gärsubstrates wird das enthaltene Eisensulfid durch Luftsauerstoff leicht oxidiert. Es bildet sich lösliches Sulfat, welches direkt pflanzenverfügbar ist.

Grundsätzlich eignen sich sowohl zwei- als auch dreiwertige Eisensalze zur Fällung von Sulfiden. Die Dosierungen von Eisen-II-chlorid-Lösung und Eisenhydroxid haben sich als die beiden gängigsten Verfahren herausgestellt.

In der Praxis hat sich der Einsatz von KRONOFLOC Eisen-II-chlorid-Lösung als effektive und kostengünstige Lösung erwiesen.

Flüssige Eisensalzlösungen lassen sich recht einfach mit einer entsprechenden Dosieranlage zugeben. Bei der Wahl der Dosierstelle sind die guten lokalen Mischungsbedingungen (Turbulenzen) und die gute Zugänglichkeit bzw. Sichtbarkeit wichtig. In der Regel sollte die Dosierung der Eisensalze direkt in den Fermenter oder in eine Substratleitung erfolgen. (Abb 2a und b).

Dabei ist darauf zu achten, dass eine Benetzung von metallischen Bauteilen mit der unverdünnten Eisen-II-chlorid-Lösung ausgeschlossen werden kann, z.B. hinter der/den Substratpumpe(n) sowie in Fließrichtung hinter weiteren Einbauteilen wie Schieber oder Durchflussmesser.

Die Dosierpumpe sollte mit der Laufzeit der Substratpumpe verriegelt sein, so dass eine Dosierung immer nur in den laufenden Substratstrom erfolgt, um eine rasche Einmischung in das Substrat zu gewährleisten. Weiterhin kann die Dosierung auch in einen vorgelagerten Güllebehälter oder einen Anmisch-/Hydrolysebehälter erfolgen. Dabei ist auf eine ausreichende Vermischung der Eisen-II-chlorid-Lösung in das Substrat zu achten. Das Mischungsverhältnis ist dabei so zu wählen, dass sich das Substrat hinsichtlich pH-Wert und Chlorid-Konzentration noch im Rahmen der Toleranzen für den verwendeten Behälterwerkstoff bewegt. [9]

Für die Ermittlung der Dosiermengen, die für die sichere Entschwefelung einer Biogasanlage benötigt werden, hat sich in der Praxis folgende Vorgehensweise bewährt.

1. Eine erste Abschätzung der Dosiermengen kann über folgende Faktoren erfolgen:

- Ausgangswert der Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohbiogas
- Zielwert der Schwefelwasserstoffkonzentration
- Täglich produziertes Biogasvolumen.

2. Eine genaue Ermittlung der Dosiermengen und eine Optimierung erfolgt dann speziell für jede Biogasanlage in einem Betriebsversuch vor Ort. Üblicherweise liegen diese zwischen $100 - 220 \text{ g}_{\text{Eisen}}/\text{t}_{\text{Substrat}}$. Sie sind allerdings stark von den eingesetzten Substraten abhängig.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht eine selektive Elimination von Schwefelwasserstoff bei guten Abscheideraten und lässt sich leicht in den bestehenden Prozess integrieren, ohne zusätzliche Aggregate zur Entschwefelung zu benötigen.

2.1.2 Externe biologische Entschwefelung

Eine weitere Möglichkeit der biologischen Entschwefelung besteht durch die Verwendung sogenannter Entschwefelungskolonnen außerhalb des Fermenters. Die Luftzufuhr für die Entschwefelung kann hier genauer eingestellt werden, daher bietet dieses Verfahren eine größere Betriebssicherheit als die interne biologische Entschwefelung.

Für den optimalen Betrieb einer externen biologischen Entschwefelung müssen die Mikroorganismen mit Nährstoffen und Spurenelementen versorgt und eine Temperatur der Waschlösung von $28^\circ\text{C} - 32^\circ\text{C}$ eingehalten werden. Das kann vor allem im Winter bei niedrigen Außentemperaturen zu Problemen führen. Weiterhin besteht die Gefahr, dass die Entschwefelungskolonne durch das Oxidationsprodukt Schwefel verstopfen kann.

Durch den Eintrag von Luftsauerstoff ist dieses Verfahren bei Anlagen zur Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität ebenfalls ungeeignet.

2.1.3 Eisensalze

Bei der Verwendung von Eisensalzen erfolgt der Rückhalt von Schwefelwasserstoff bereits im Fermenter.

Der gebildete Schwefelwasserstoff wird noch in der Flüssigphase des Fermenters direkt als schwerlösliches Eisensulfid gebunden und mit dem Feststoffaustrag aus dem System entfernt.

2.2 Feinentschwefelung

Vor dem Hintergrund der Aufbereitung von Biogas zu Biomethan und dessen Einspeisung in das Erdgasnetz, sowie zum Schutz von Oxidationskatalysatoren zur Abgasreinigung, sind sehr niedrige Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Rohgas gefordert. Diese Konzentrationen sind zumeist nur durch eine zusätzliche Feinentschwefelung mittels Aktivkohle- oder Biofilterpellets mit Eisenoxidhydrat zu erreichen. Beim Einsatz von Aktivkohlefiltern, wird der Schwefelwasserstoff adsorptiv an die Aktivkohleoberfläche gebunden. Im Betrieb wird die Aktivkohle dauerhaft mit Biogas beschickt, so dass die Beladungskapazität irgendwann erreicht ist und die Aktivkohle ausgetauscht werden muss. Die beladene Aktivkohle muss entsorgt werden und ist je nach Abfallschlüssel als gefährlicher Abfall eingestuft.

Beim Einsatz von Biofilterpellets mit Eisenoxidhydrat, wird das Biogas über chemische Sorptionsprozesse im Filtermaterial gereinigt. Parallel zur Entschwefelung wird das Filtermaterial durch den Zusatz von Luftsauerstoff regeneriert. Dabei werden Schwefelverbindungen im Filtermaterial chemisch-biologisch abgebaut.

Zur Senkung der Betriebskosten und Erhöhung der Standzeiten solcher nachgeschalteter Verfahren der Feinentschwefelung, ist in vielen Fällen eine Kombination von Eisensalzen mit den Verfahren der Feinentschwefelung wirtschaftlich am sinnvollsten.

3. Alle Vorteile auf einen Blick

Ebenso wie die durch Schwefelwasserstoff verursachten Probleme sind auch die Anwendungen von Eisensalzen bei der Biogaserzeugung vielfältig.

Folgende Anwendungen haben sich bislang etabliert:

- Entschwefelung zum **Schutz der Motoren**, um geforderte Schwefelwasserstoffgrenzwerte einzuhalten. Weiterhin kann die Standzeit der Motorenöle verlängert werden.
- **Schutz der Oxidationskatalysatoren** zur Abgasreinigung.
- **Unterstützung der internen und externen biologischen Entschwefelung** durch eine Grundlastdosierung im Winterbetrieb oder bei Lastspitzen.
- Als einziges Verfahren ermöglicht die Verwendung von Eisensalzen die **Bindung von H₂S direkt im Fermenter**. Dies wirkt positiv auf die ablaufenden mikrobiologischen Prozesse und kann zu einer Steigerung der Methankonzentration führen.
- Dank der großen Reaktivität von Eisensalzen mit Sulfiden (kleinstes Löslichkeitsprodukt) bleiben Spurenstoffe in der Flüssigphase verfügbar, so lange freie Fe-Ionen vorhanden sind. **Die Spurenstoffe stehen** damit weiter-

hin **für Methan bildende Bakterien zur Verfügung** und werden nicht über die Bildung von Metallsulfiden dem System entzogen.

- **Kombination von Aktivkohle und Eisensalzen** zur Verlängerung der Aktivkohlestandzeiten und Senkung der Betriebskosten.
- Soll Biogas auf Erdgasqualität aufbereitet werden stellen Eisensalze verfahrenstechnisch einfache und zuverlässige Lösung zur Grobentschwefelung dar. Es wird kein zusätzlicher Sauerstoff oder Inertgas eingetragen und kann somit als optimale Ergänzung zur Feinentschwefelung gesehen werden.

4. Schlussbemerkung

Schwefelwasserstoff ist eine gefährliche und zerstörerische Biogaskomponente, die sich gleichermaßen negativ auf Mensch, Umwelt, Bau- und Werkstoffe auswirkt. Durch die Nutzung erneuerbarer Energien und den Einsatz von schwefelhaltigen Reststoffen in Biogasanlagen bestehen gravierende Probleme, so dass Maßnahmen zur Elimination von Schwefelwasserstoff von großer Bedeutung sind. Hier leisten Eisensalze einen entscheidenden Beitrag zum optimalen Betrieb einer Biogasanlage.

Literatur

- [1] KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Technische Information 3.07: Faulgasentschwefelung mit Eisensalzen, 2002
- [2] KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Technische Information 3.09: Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Abwassersammlern durch Einsatz von Eisensalzen, 2007
- [3] ALENSYS Engineering GmbH, Erkner
- [4] atz ENTWICKLUNGSZENTRUM: Ergebnisbericht zum Forschungsvorhaben „Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas, 2004
- [5] KAISER, F.: Wissenschaftliche Grundlagen für den biologischen Biomasseaufschluss, 6. Rottaler Biomasse Fachgespräche, 2007
- [6] SCHMELZ, K: Co-Vergärung von Klärschlamm und Bioabfällen, Rhombos Verlag Berlin, 2000
- [7] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE e.V.: Studie; Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, 3. Auflage, Leipzig, 2007
- [8] PREIBLER, D. et al.: Entstehung von Schwefelwasserstoff im Biogasprozess sowie Möglichkeiten zur chemischen Schwefelbindung mittels Eisensalzen, 9. Internationale Tagung „Bau, Technik und Umwelt in der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung“ Humboldt-Universität zu Berlin, September 2009.
- [9] LEITFADEN Korrosion metallischer Werkstoffe in Biogasanlagen. Projekt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Herausgeber: APMA Services GmbH.

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden. Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

KRONOS INTERNATIONAL, Inc.

KRONOS ecochem

Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen

Telefon +49 214 356-0 · Telefax +49 214 44117

E-Mail: kronos.ecochem@kronosww.com

www.kronosecochem.com

© KRONOS 2017

DS2389DE/417DE