

Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft

vertreten durch die

**Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft**

**Fachbereich Agrarökonomie, Ländlicher Raum**

**Abschlussbericht:**

Berichtszeitraum: 15.10.2005 – 28.02.2006  
Sonst. Anlagen: Daten und Bericht auf CD

**zum Forschungs- und Entwicklungsprojekt:**

**„Verbesserung von Entschwefelungsverfahren  
in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“**

**Autor:** Dipl.-Ing. Andreas Polster  
Dr.-Ing. Joachim Brummack

**Durchführende  
Institution:** Technische Universität Dresden  
Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

**Projektleiter:** Prof. Dr.-Ing. Norbert Mollekopf

Dresden, den 27.02.2005

Prof. Dr.-Ing. Norbert Mollekopf



## **Inhalt**

Inhalt.....	1
Formelzeichen / Indizes / Abkürzungen.....	3
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>5</b>
1.1 Problemstellung.....	5
1.2 Zielstellung des Forschungsprojekts .....	5
1.3 Methodische Umsetzung.....	5
<b>2 Schwefelwasserstoff im Biogas – Grundlagen und Stand des Wissens .....</b>	<b>7</b>
2.1 Entstehung .....	7
2.2 Physikalisches Verhalten .....	10
2.3 Biologische Aspekte .....	15
2.4 Schwefelwasserstoffentfernung durch Luftentschwefelung.....	16
2.4.1 Verfahrensprinzip .....	16
2.4.2 Verfahrensparameter „Sauerstoffzufuhr“ .....	17
2.4.3 Besiedlungsflächen .....	20
2.4.4 Nährstoffzufuhr zu den entschwefelnden Mikroorganismen.....	24
2.4.5 Verweilzeit des Sauerstoffs in der Entschwefelungszone .....	25
2.5 Eisensalzenschwefelung .....	26
2.6 Entschwefelung im Biowäscher.....	28
2.7 Entschwefelung mit Aktivkohle .....	34
2.8 Kapitelzusammenfassung .....	36
<b>3 Schwefelwasserstoff im Biogas – Situation im Freistaat Sachsen.....</b>	<b>38</b>
3.1 Vorbemerkungen.....	38
3.2 Auswirkungen des Schwefelwasserstoffs.....	38
3.3 Überblick über die eingesetzten Entschwefelungsverfahren .....	40
3.4 Luftentschwefelung in der Praxis .....	42
3.5 Kombinierte Eisensalz- und Luftentschwefelung in der Praxis .....	46
3.6 Biologische Gaswäsche und Luftentschwefelung in der Praxis.....	49
3.7 Kombinierte Aktivkohle- und Luftentschwefelung in der Praxis.....	50
3.8 Kapitelzusammenfassung .....	51
<b>4 Schwefelwasserstoff im Biogas – Analysen an Praxisanlagen.....</b>	<b>53</b>
4.1 Vorbemerkungen.....	53
4.1.1 Untersuchungsgegenstand .....	53
4.1.2 Analysemethoden / Analysetechnik .....	53



4.2	Anlagen mit Luftentschwefelung (LE).....	54
4.2.1	Anlage LE1.....	54
4.2.2	Anlage LE2.....	57
4.3	Anlage mit kombinierter Eisensalz- / Luftentschwefelung LEE.....	67
4.4	Anlage mit kombinierte Aktivkohle- / Luftentschwefelung LAE.....	71
4.5	Auswertung von Substratanalysen.....	74
4.5.1	Vorbemerkungen.....	74
4.5.2	Modell zur Berechnung der Schwefelwasserstoffkonzentration.....	74
4.5.3	Überprüfung des Modells in der Praxis.....	78
4.6	Kapitelzusammenfassung.....	80
5	Schwefelwasserstoff im Biogas – Maßnahmen zur Vermeidung.....	82
5.1	Vorbemerkungen.....	82
5.2	Gasanalysen in Biogasanlagen – Was gilt es zu beachten.....	82
5.2.1	Nullpunktnahme und Kalibrierung von Messgeräten.....	82
5.2.2	Messintervalle.....	84
5.2.3	Prüfung von Messwerten auf Plausibilität.....	87
5.3	Strategie zur Verbesserung der Luftentschwefelung.....	93
5.3.1	Vorbemerkungen.....	93
5.3.2	Entscheidungskette und Verbesserungsmaßnahmen.....	95
5.4	Strategie für einen verbesserten Einsatz der Eisensalz- und Aktivkohleentschwefelung.....	102
6	Zusammenfassung.....	104
7	Literatur.....	106
Anhang 1	.....	108



## Formelzeichen / Indizes / Abkürzungen

A	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
A <sub>O</sub>	[m <sup>2</sup> ]/[m <sup>2</sup> /ppm]	Oberfläche
B	[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *h)]	Berieselungsdichte Biowäscher
d	[m]	Durchmesser
D	[m <sup>3</sup> /(m <sup>3</sup> *d)]	täglicher, auf das Fermentervolumen bezogener Substratdurchsatz
Fe	[g/d]	Eisensalzbedarf
f <sub>H<sub>2</sub>S(aq)</sub>	[%]	H <sub>2</sub> S-Anteil der Flüssigphase
f <sub>HS<sup>-</sup></sub>	[%]	HS <sup>-</sup> -Anteil der Flüssigphase
f <sub>S<sup>2-</sup></sub>	[%]	S <sup>2-</sup> -Anteil der Flüssigphase
H <sup>+</sup>	[mol/l]	H <sup>+</sup> -Ionenkonzentration
H <sub>2</sub> S(aq-ges)	[g/l]	Gesamtsulfid der Flüssigphase
H <sub>2</sub> S(aq)	[g/l]	H <sub>2</sub> S-Konzentration der Flüssigphase
H <sub>2</sub> S (g)	[ppm]	H <sub>2</sub> S-Konzentration der Gasphase
HS <sup>-</sup>	[g/l]	HS <sup>-</sup> -Konzentration der Flüssigphase
ΔH <sub>2</sub> S	[ppm]	zu entfernender Schwefelwasserstoff
K	[kg/kg]	Beladungskapazität
LE		Luftentschwefelung
LEE		Luft- / Eisensaltentschwefelung
LAE		Luft- / Aktivkohleentschwefelung
M	[g/mol]	Molare Masse
m	[g]/[kg]	Masse
$\dot{m}$	[g/h]/[kg/h]	Massestrom
S <sup>2-</sup>	[g/l]	S <sup>2-</sup> -Konzentration der Flüssigphase
K <sub>H-H<sub>2</sub>S</sub>	[g/(l*bar)]	HENRY'sche Konstante H <sub>2</sub> S
K <sub>H-O<sub>2</sub></sub>	[g/(l*bar)]	HENRY'sche Konstante O <sub>2</sub>
K <sub>M</sub>	[g/m <sup>3</sup> ]	Michaelis-Menten-Konstante
K <sub>I</sub>	[mmol/l]	Inhibierungskonstante für Sulfatreduzenten
K <sub>s</sub>	[g/l]	Substratkonzentration, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate erreicht wird
K <sub>s1</sub>	[mol/l]	Dissoziationskonstante von H <sub>2</sub> S(aq)
K <sub>s2</sub>	[mol/l]	Dissoziationskonstante von HS <sup>-</sup>
k <sub>s</sub>	[mmol/g]	Ertrag der mikrobiellen H <sub>2</sub> S-Produktion
k <sub>x</sub>	[g/(m <sup>3</sup> *h)]	mikrobieller Schwefelwasserstoffabbau
k <sub>1</sub>	[-]	Effizienz des mikrobiellen Trockensubstanzabbaus
k <sub>2</sub>	[mmol/g]	Ertrag der mikrobielle Sulfatfreisetzung
k <sub>3</sub>	[mmol/g]	Effizienz der mikrobiellen Sulfatreduktion
O <sub>2</sub> (aq)	[g/l]	O <sub>2</sub> -Konzentration der Flüssigphase
O <sub>2</sub> (g)	[ppm]/[%]	O <sub>2</sub> -Konzentration der Gasphase
p <sub>ges</sub>	[Pa]/[bar]	Gesamtdruck
p <sub>0</sub>	[Pa]/[bar]	Normdruck: 101325 Pa bzw. 1,01 bar



$p_{\ddot{u}}$	[Pa]/[bar]	Überdruck im Gasraum des Fermenters (in der Regel ca. 20 mbar = 2000Pa)
pH	[-]	pH-Wert
q	[mmol/(l*d)]	molarer Gasertrag
R	[J/(mol*K)]	allgemeine Gaskonstante = 8,3145 J/(mol*K)
r	[-]	Verhältnis
S	[m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ]/[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	spezifische Oberfläche
S <sub>1</sub>	[g/l]	Trockensubstanzgehalt des Substrats [g/l]
S <sub>s</sub>	[g/l]	Schwefelgehalt des Substrats [g/l]
T	[K]	Temperatur in Kelvin
t	[°C]	Temperatur Grad Celsius 0 °C = 273,15 K / Δ 1 °C = Δ 1 K
t <sub>v</sub>	[h]	Verweilzeit
x	[m]	Eindringtiefe
X <sub>1</sub>	[g/l]	Konzentration fermentativer Bakterien
X <sub>s</sub>	[g/l]	Konzentration schwefelwasserstoffproduzierender Bakterien
$\dot{V}$	[l/min]/[m <sup>3</sup> /h]	Volumenstrom
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
α	[-]	Anteil Bakterien in der Flüssigphase
β	[-]	Faktor für die Überdosierung β=1,7-2,3 [8]
ε	[-]	Lückenvolumen im Reaktor
Δ	[-]	Änderung
η	[ppm/h]	Entschwefelungsgeschwindigkeit
μ	[1/d]	mikrobielle Wachstumsrate
ρ	[kg/m <sup>3</sup> ]/[g/l]/[mg/ml]	Dichte



## **1 Einleitung**

### **1.1 Problemstellung**

Schwefel ist für die Ernährung von Organismen ein unentbehrliches Element und befindet sich in der Natur in einem stetigen Kreislauf. Zwangsläufig gelangt er dadurch mit dem Substrat in Form von Sulfaten und Sulfiden in den Gärreaktor von Biogasanlagen. Die Gesamtheit der anaeroben biologischen Abbauvorgänge beinhaltet auch die teilweise Umwandlung der gebundenen Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ).

Besonders bei der Vergärung eiweißreicher Substanzen wird ein erheblicher Anteil Schwefelwasserstoff im Gärreaktor gebildet. Bei der Verbrennung entsteht daraus Schwefeldioxid ( $SO_2$ ). Schwefeldioxid ist ein Umweltgift. Des Weiteren führen  $H_2S$  und  $SO_2$  zu Korrosionserscheinungen an Armaturen und Motorbauteilen und tragen zu einer beschleunigten Motorölversäuerung bei. Die unmittelbaren ökonomischen Folgen für die Betreiber (Reparatur-, Motorenöl-, Ausfallkosten) begründen nachhaltig die Notwendigkeit einer effektiven und preisgünstigen Biogasentschwefelung.

Noch eine weitaus wichtigere Rolle spielt die Entschwefelung beim zukünftigen Einsatz von Brennstoffzellen, da  $H_2S$  direkt schädigend auf wichtige Bestandteile der Zelle wirkt. Dasselbe gilt für den Fall, wenn Biogas in bestehende Leitungsnetze eingespeist werden soll.

### **1.2 Zielstellung des Forschungsprojekts**

Die Zielstellung des Forschungsvorhabens besteht in der Erarbeitung von kurzfristig realisierbaren Lösungsansätzen zur Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration in Biogas. Die in der Praxis im Freistaat Sachsen angewendeten Entschwefelungsverfahren sind dafür zu erfassen und als Grundlage zur Bewertung geeigneter Lösungsansätze heranzuziehen. Des Weiteren sind die Entstehung und das Verhalten von Schwefelwasserstoff im Fermenter zu untersuchen und in die Auswertung mit einzubeziehen.

### **1.3 Methodische Umsetzung**

Die Umsetzung des Forschungsprojektes gliedert sich in 3 Hauptbestandteile:

- Erfassung und Analyse der angewendeten Entschwefelungsverfahren im Freistaat Sachsen
- Untersuchung der Entstehung von Schwefelwasserstoff



- Untersuchung des Verhaltens von Schwefelwasserstoff im Fermenter an geeigneten großtechnischen Anlagen

Die Erfassung und Analyse der in der Biogaspraxis im Freistaat Sachsen eingesetzten Verfahren zur Schwefelwasserstoffentfernung erfolgt durch eine Betreiberumfrage. In einem speziell auf die Problematik ausgerichteten Fragebogen werden die relevanten Daten abgefragt und analysiert.

Darauf aufbauend werden geeignete Anlagen zur Analyse ausgewählt. Die Analysen beinhalten die messtechnische Erfassung der Biogaszusammensetzung sowie Substratanalysen bezüglich des Gehalts an Trockensubstanz und Schwefel.

Die Auswertung der Analysen führt auf die Beschreibung der für die Problematik Schwefelwasserstoff im Biogas relevanten Parameter. Insbesondere die den Entschwefelungsprozess beeinflussenden Größen werden hinsichtlich ihres praktisch nutzbaren Optimierungspotenzials charakterisiert. Daraus werden geeignete Maßnahmen zur Verfahrensoptimierung abgeleitet.

Den Schwerpunkt bei der methodischen Umsetzung des Forschungsprojektes bildet die Problematik Schwefelwasserstoff im Biogas – Entstehung, Verhalten und Entfernung. Die Ergebnisse der Substrat- und Gasanalysen werden mit dem Ziel der Vorhersage der Schwefelwasserstoffproduktion ausgewertet. Dem Grundsatz der Praxisnähe folgend werden nur Modelle mit wenigen und leicht bestimmbareren Eingangsgrößen ausgewählt. Anlagenbetreibern soll damit die Möglichkeit gegeben werden auf Änderungen im Betriebsverhalten der Anlage schnell und richtig zu reagieren.

## 2 Schwefelwasserstoff im Biogas – Grundlagen und Stand des Wissens

### 2.1 Entstehung

Bei der Vergärung von Biomasse durch anaerobe Mikroorganismen entsteht aus organischem Material Biogas. Die Überführung der Biomasse in die Gasphase geschieht im Wesentlichen in vier Phasen (Abbildung 2-1):

- Aufspaltung des organischen Materials in der *Hydrolysephase*
- Versäuerung in der Versäuerungsphase
- Umwandlung von komplexen organischen Molekülen in methanogene Substanzen in der *Phase der Essigsäurebildung*
- Methan-, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxidproduktion in der *Phase der Methanbildung*

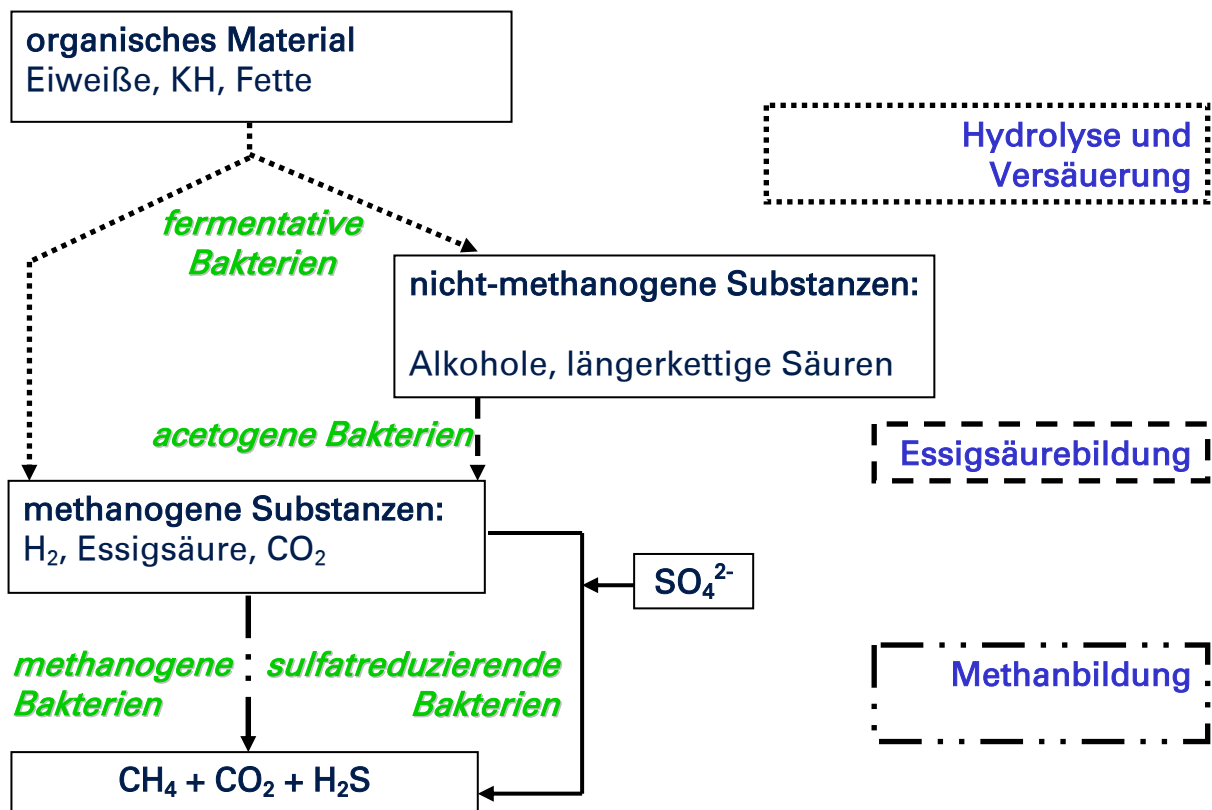


Abbildung 2-1: Phasen des anaeroben Biomasseabbaus





Schwefelwasserstoff entsteht in der Phase der Methanbildung der anaeroben Vergärung. Ein Eingriff in den Abbauprozess ist an dieser Stelle nicht möglich. Eine Unterdrückung der Schwefelwasserstoffproduktion würde gleichzeitig zu einer Unterdrückung der Methanproduktion führen. Aus diesem Grund ist die Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas nur durch die Entfernung aus der Flüssigphase des Fermenters bzw. dem Gasstrom möglich.

Die Konzentration von Schwefelwasserstoff im Biogas ist überwiegend abhängig vom Substrat. Typische Konzentrationen bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Reststoffen liegen zwischen 500 und 3000 ppm (0,05 – 0,3 Vol%). Das Ausgangsprodukt für Schwefelwasserstoff ist der in den Fermenter eingetragene Schwefel. Dieser kann sowohl in organisch als auch in anorganisch gebundener Form im Substrat vorliegen.

Organisch gebundener Schwefel ist vor allem in Eiweißstoffen in Form von Mercaptogruppen enthalten. Die Freisetzung als Schwefelwasserstoff erfolgt unter anaeroben Bedingungen durch mikrobielle Mineralisation mittels Desulfurasen (Desulfuration). Im Mittel bestehen Eiweißstoffe zu etwa 1% aus Schwefel [1], eine vollständige Freisetzung als Schwefelwasserstoff in die Gasphase tritt jedoch nicht auf [2]. Ein Teil des organischen Schwefels wird gar nicht umgesetzt oder verbleibt in neu gebildeter Biomasse (Mikroorganismen).

Die überwiegende Menge des Schwefelwasserstoffs entsteht durch die mikrobielle Reduktion von anorganischem Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Die dissimilatorische Sulfatreduktion erfolgt durch Desulfurikanten, dazu gehören die Bakterien der Gattung „Desulfovibrio“ und „Desulfotomaculum“, die vorwiegend im Faulschlamm in Konzentrationen von etwa  $10^7$  Desulfurikanten/ml enthalten sind [3].

Desulfurikanten gewinnen die benötigte Stoffwechselenergie durch Elektronentransportphosphorylierung unter anaeroben Bedingungen. Sie besitzen die Fähigkeit Wasserstoff auf Sulfat als terminalen Elektronenakzeptor zu übertragen. Dabei wird Sulfat zu Sulfid reduziert. Diese Art der Sulfatreduktion ist der Atmung mit Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor formal ähnlich und wird deshalb auch als „Sulfat-Atmung“ oder „dissimilatorische Sulfatreduktion“ bezeichnet (Abbildung 2-2). Das Hauptprodukt bei dieser Form der mikrobiellen Stoffwechselenergieerzeugung ist Schwefelwasserstoff:

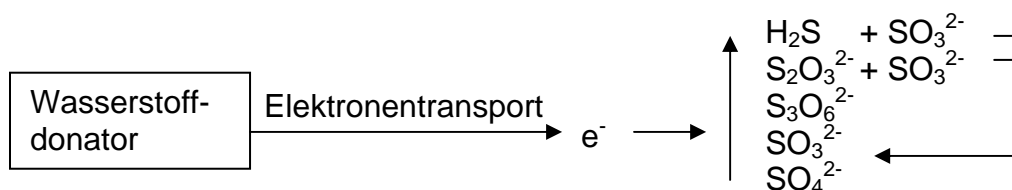
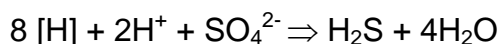


Abbildung 2-2: Sulfat-Atmung beim anaeroben Ab- und Umbau von Biomasse



Der Hauptteil des gebildeten Schwefelwasserstoffs im Biogas entstammt dieser Reaktion [1], [3]. Dabei entsteht zwischen sulfatreduzierenden und methanbildenden Bakterien eine Konkurrenz um den verfügbaren Wasserstoff. Die Reihenfolge der Reduktion anorganischer Wasserstoffakzeptoren ist elektrochemisch bedingt. Der am wenigsten elektronegative Reaktand wird bevorzugt mit Elektronen besetzt, wodurch sich die charakteristische Reihenfolge Nitrat, Sulfat und Kohlendioxid ergibt – Abbildung 2-3:

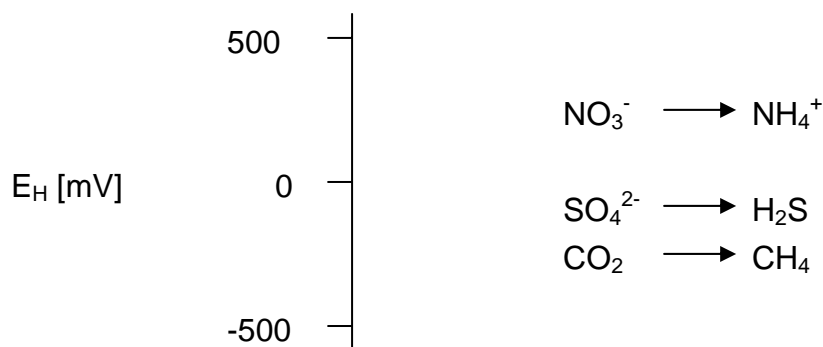
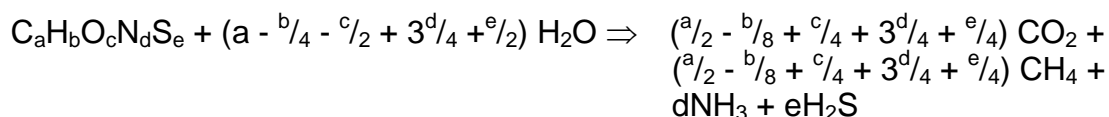


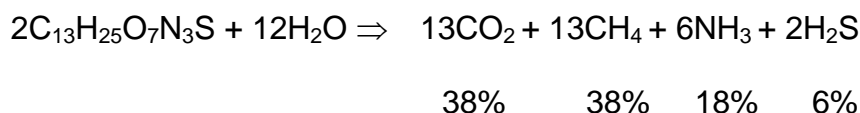
Abbildung 2-3: Reihenfolge der Reduktion anorganischer Wasserstoffakzeptoren [4]

Trotz der Bevorzugung von Desulfurikanten und Denitrifikanten bei Vorliegen geeigneter Elektronenakzeptoren gegenüber der Reduktion von Kohlendioxid durch die methanogenen Bakterien, hat dieser Vorgang für den anaeroben Abbau organischen Materials nur untergeordnete Bedeutung [4].

Die Freisetzung des in den Reaktor eingetragenen organisch gebundenen Schwefels geschieht nach folgender Reaktion:



z.B. Mittelwert für Eiweiße:



Entstände Biogas zu gleichen Anteilen aus Kohlenhydraten, Fetten und Eiweißen, so ergäbe sich folgende Zusammensetzung:

CH<sub>4</sub>: 53%    CO<sub>2</sub>: 39%    NH<sub>3</sub>: 6%    H<sub>2</sub>S: 2%

Die normale Zusammensetzung beträgt allerdings (Standardbedingungen, 0°C, Wasserdampf kondensiert):

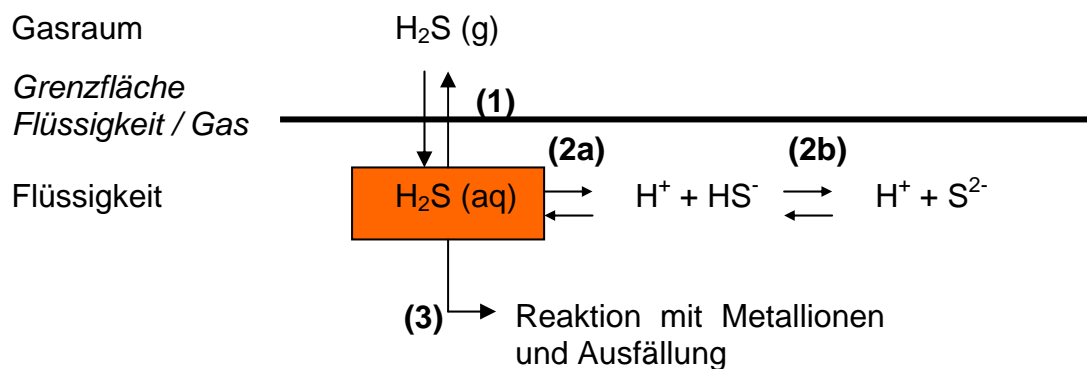
CH<sub>4</sub>: 55-70%    CO<sub>2</sub>: 30-45%    Spuren von NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>.

Der relativ hohe Methangehalt weist darauf hin, dass Fette neben Kohlenhydraten und Eiweißen bevorzugt im Reaktor abgebaut werden. Die geringen Anteile von Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind hauptsächlich durch die hohe Löslichkeit dieser Gase in der schwach alkalischen Faulflüssigkeit gegeben.

## 2.2 Physikalisches Verhalten

Das durch Sulfatreduktion entstandene Sulfid liegt im Reaktor in folgenden Formen vor (Abbildung 2-4):

- als Schwefelwasserstoff im Gas
- als Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit
- in dissoziierter Form ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) in der Flüssigkeit
- in fest gebundener Form (mit Schwermetallionen oder in neuer Biomasse)



**Abbildung 2-4: Schwefelwasserstoffverteilung zwischen Gas- und Flüssigphase im Fermenter**

In der Flüssigphase steht das undissoziierte  $\text{H}_2\text{S}$  im Gleichgewicht mit  $\text{HS}^-$  (Gleichgewicht 2a) und  $\text{S}^{2-}$  (Gleichgewicht 2b). Im üblichen pH Bereich zwischen 6 und 8 spielt jedoch die  $\text{S}^{2-}$  Konzentration eine unwesentliche Rolle, so dass diese in guter Näherung vernachlässigt werden kann [5], [7]. Je nach pH-Wert steht also die  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration der Flüssigphase mit der  $\text{HS}^-$  Konzentration im Gleichgewicht. Diese nahezu lineare Abhängigkeit ist in Abbildung 2-5 dargestellt, je geringer der pH-Wert, desto mehr  $\text{H}_2\text{S}$  befindet sich in der Flüssigphase. Die Gleichgewichtsbeziehung ist aus der Literatur nach zwei unterschiedlichen Methoden berechnet ([5], [7], Berechnungsalgorithmus in Anhang 1) Die Temperaturabhängigkeit dieses Dissoziationsgleichgewichts ist in Abbildung 2-6 dargestellt. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Dissoziation in Richtung  $\text{HS}^-$ .

Der übliche pH-Wert der anaeroben Vergärung liegt bei 7,2. Laut Abbildung 2-5 liegen bei diesem Wert 40% des gelösten Schwefelwasserstoffs molekular als  $\text{H}_2\text{S}$  vor. Veränderungen im Betrieb des Gärreaktors, die Schwankungen des pH-Wertes hervorrufen, beeinflussen daher auch den  $\text{H}_2\text{S}$  – Gehalt im Biogas.

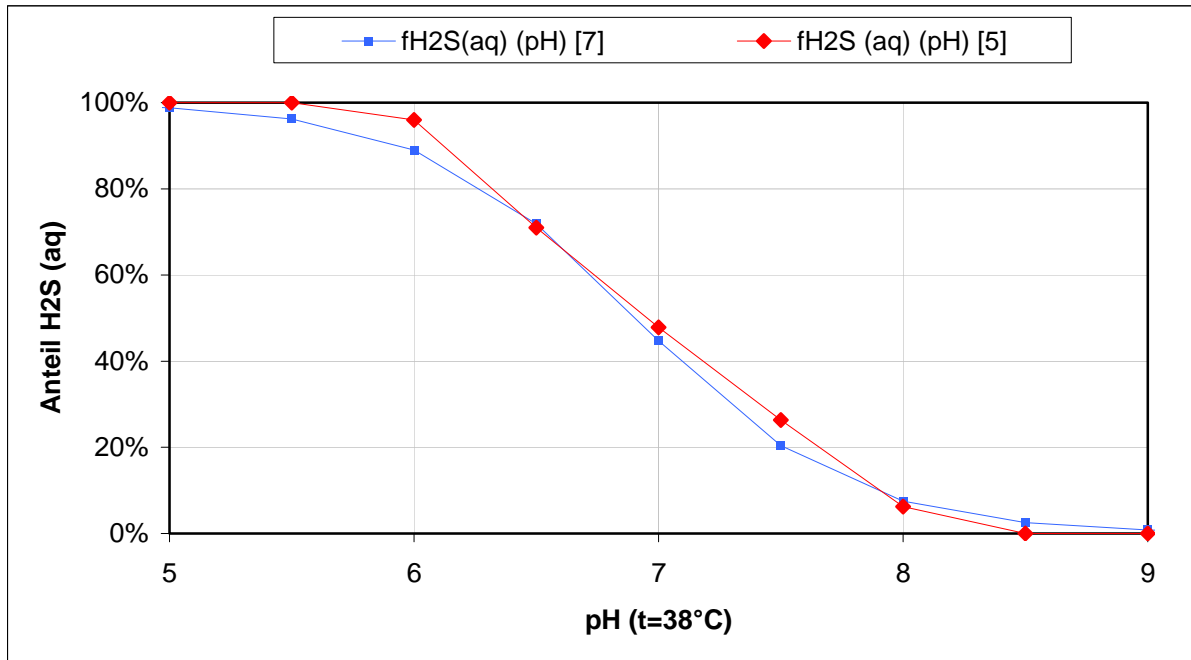


Abbildung 2-5: Anteil von  $H_2S$  an dem in der Flüssigphase gelösten Gesamtsulfid in Abhängigkeit des pH-Werts ( $T=38^\circ C$ ) (Gleichgewicht 2a – Abbildung 2-4), berechnet nach [5] und [7]

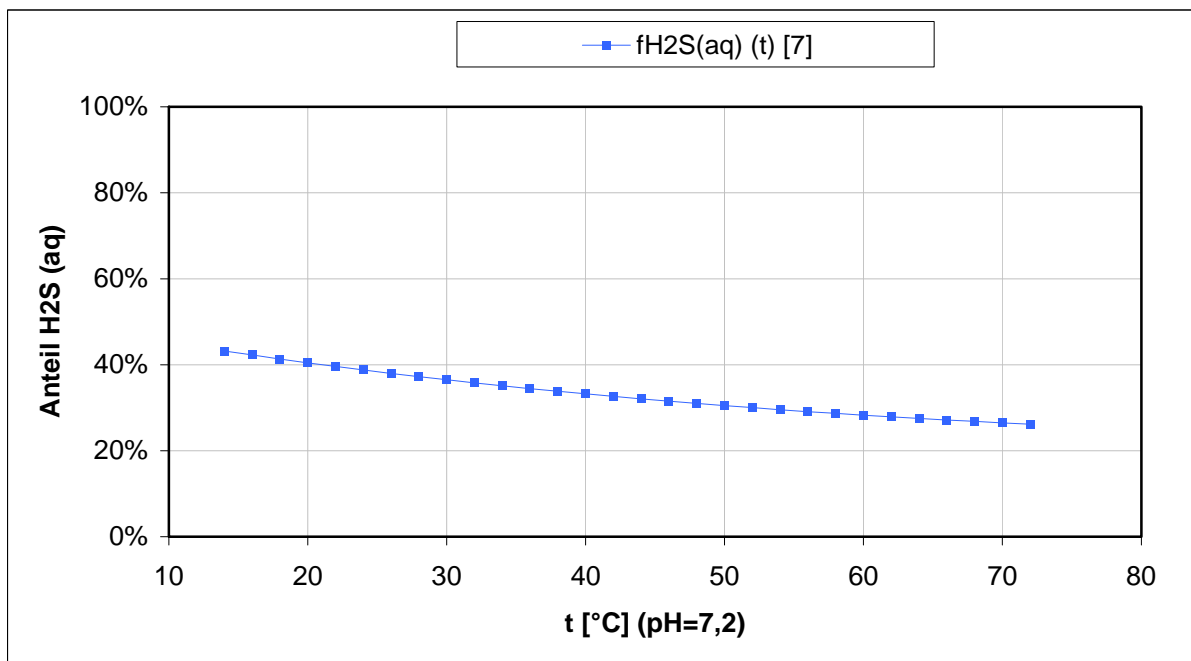


Abbildung 2-6: Anteil von  $H_2S$  an dem in der Flüssigphase gelösten Gesamtsulfid in Abhängigkeit der Temperatur ( $pH=7,2$ ) (Gleichgewicht 2a – Abbildung 2-4), berechnet nach [7]

Die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase des Gärreaktors ( $H_2S(g)$ ) steht mit dem undissoziierten  $H_2S$  in der Flüssigphase ( $H_2S(aq)$ ) im Gleichgewicht (Gleichgewicht (1) in Abbildung 2-4). Dieses Gleichgewicht ist physikalischer Natur und stellt sich in Abhängigkeit der vorherrschenden Konzentrations-, Temperatur- und Druckverhältnisse ein.

Üblicherweise erfolgt in der Literatur die quantitative Beschreibung der Gasphasenkonzentration ( $H_2S(g)$ ) aus der Flüssigphasenkonzentration ( $H_2S(aq)$ ) mit Hilfe des HENRY'schen Gesetzes:

$$H_2S(g) = \frac{H_2S(aq)[g/l]}{K_{H-H_2S}} \quad [bar] \quad \text{Gl 2-1}$$

$K_{H-H_2S}$  ist die HENRY'sche-Konstante (Berechnungsgleichung in Anhang 1), eine temperaturabhängige Größe die das Phasengleichgewicht charakterisiert. Abbildung 2-7 zeigt die Abhängigkeit der HENRY'schen-Konstante von der Temperatur,  $K_H$  ist indirekt proportional zu  $t$ . Für den in Gleichung 2-1 beschriebenen Zusammenhang zwischen  $H_2S(g)$  und  $H_2S(aq)$  bedeutet dies, dass bei hoher Temperatur mehr Schwefelwasserstoff in die Gasphase übergeht als bei geringer Temperatur. Die Sättigungskonzentration in der Flüssigphase sinkt und das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung Gasphase.

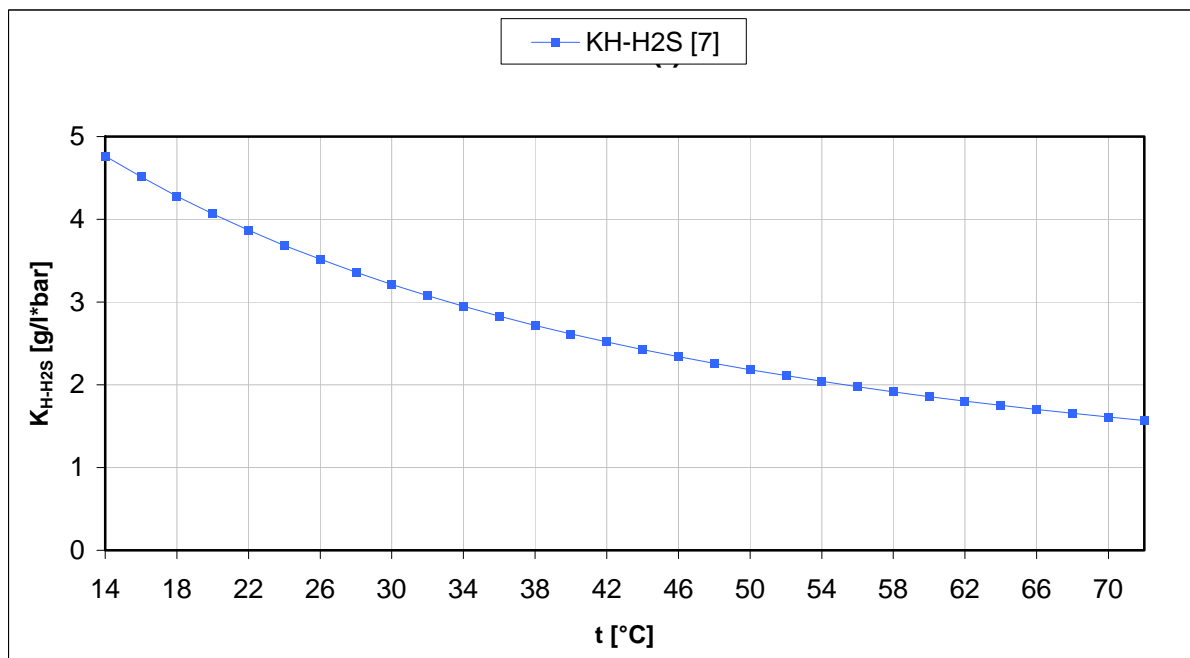


Abbildung 2-7: Temperaturabhängigkeit der HENRY-Konstante  $K_H$  für  $H_2S$ , berechnet nach [7]

Werden alle Betrachtungen auf die Gesamtproblematik angewendet, entstehen die in Abbildung 2-8 und 2-9 dargestellten Verläufe für die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase.

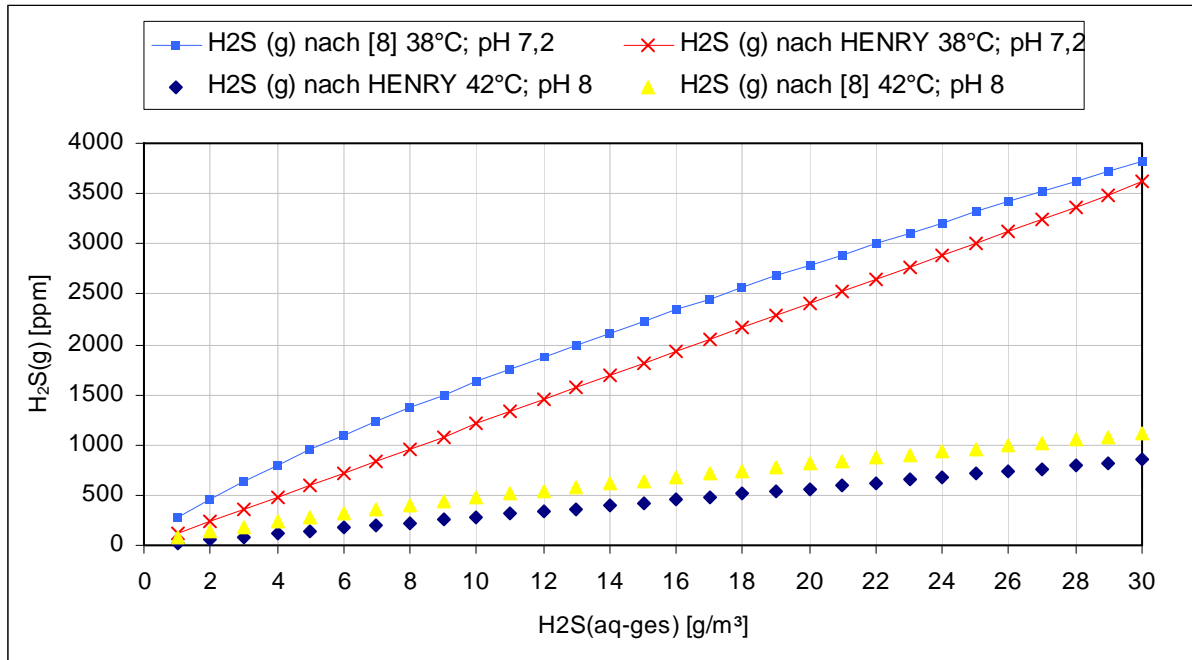


Abbildung 2-8: H<sub>2</sub>S Gasphasenkonzentration in Abhängigkeit der Gesamt-H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Flüssigphase – Mesophil

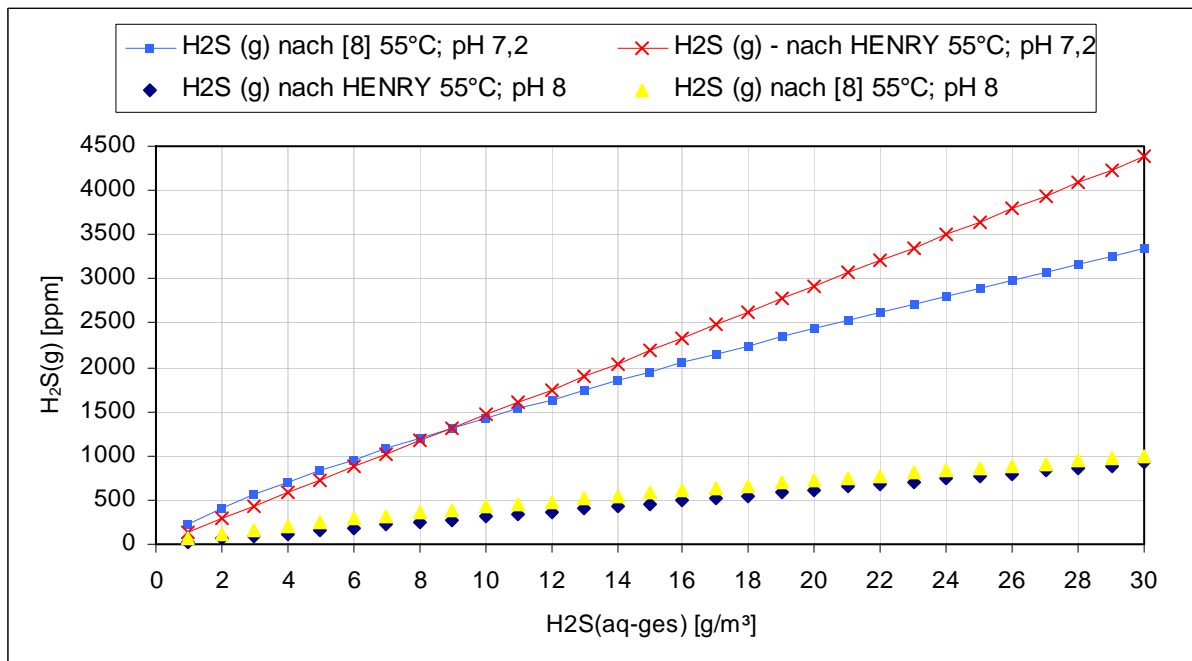
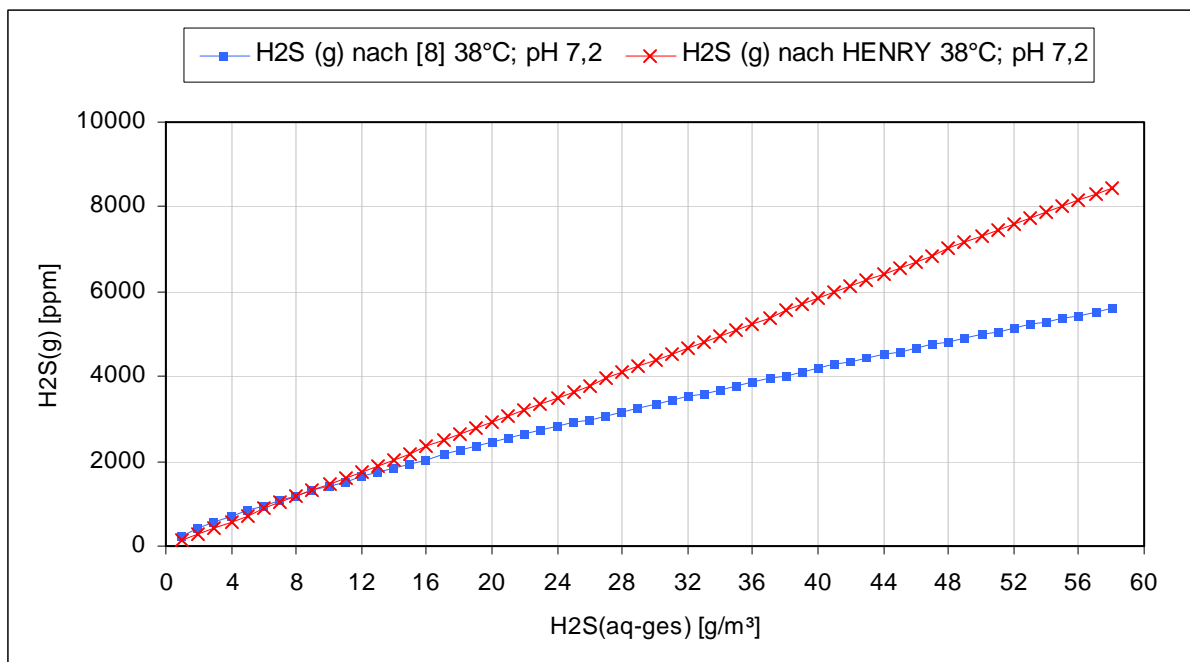


Abbildung 2-9: H<sub>2</sub>S Gasphasenkonzentration in Abhängigkeit der Gesamt-H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Flüssigphase – Thermophil

Die in [8] beschriebenen experimentellen Ergebnisse bezüglich der  $H_2S$  Gasphasenkonzentration sind in den Diagrammen 2-8 und 2-9 integriert. Sie stimmen im Wesentlichen mit den nach HENRY berechneten Werten überein. Die Formeln zur Berechnung der  $H_2S$ -Gasphasenkonzentration aus der  $H_2S$ -Konzentration in der Flüssigphase sind in Anhang 1 zusammengestellt.

Im Gegensatz zu den nach Gl 2-1 berechneten Werten zeigen die in [8] experimentell gewonnenen Werte eine Abflachung des Anstiegs bei hohen Konzentrationen. Eine gedankliche Extrapolation der Zusammenhänge in Abbildung 2-8 und 2-9 führt bei hohen Flüssigphasenkonzentrationen auf große Abweichungen zwischen den Verläufen (Abbildung 2-10).



**Abbildung 2-10:  $H_2S$  Gasphasenkonzentration in Abhängigkeit der Gesamt- $H_2S$ -Konzentration in der Flüssigphase – Extrapoliert**

Der Grund für die Abweichung sind die spezifischen Gastransportbedingungen im Faulraum. Das HENRY'sche Gesetz beschreibt lediglich die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in reinem Wasser und ist somit nur bedingt auf die Bedingungen im Fermenter übertragbar. Aufgrund von Schlammpartikeln und einer höheren Viskosität des Substrats gegenüber Wasser, besteht an der Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit unter realen Bedingungen ein nicht zu vernachlässigender Stoffübergangswiderstand. Es wird angenommen, dass der Transport des  $H_2S$  vom Schlamm in die Gasphase durch die Adsorption an aufsteigende  $CH_4$  – und  $CO_2$  – Gasblasen bestimmt wird [8]. Dementsprechend wäre der Transport von  $H_2S$  in die Gasphase bei gleicher Sulfidkonzentration im Fermenter von der insgesamt produzierten Gasmenge abhängig. Auch in [5] wird auf die Abhängigkeit der  $H_2S$  – Konzentration von der Gesamtgasproduktion hingewiesen.



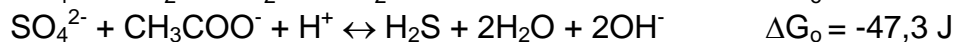
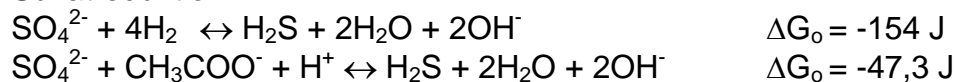
Folglich hängt bei konstanter Gasproduktion und hoher Sulfidkonzentration in der Flüssigphase ( $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ) der Stoffübergang des  $\text{H}_2\text{S}$  in die Gasphase von der Transportkapazität des austretenden  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  ab. Solange die maximale Transportkapazität nicht erreicht ist, gilt das HENRY'sche Gesetz (Gl 2-1) und  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  ist proportional  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . Ist die Transportkapazität des austretenden Gesamtgasstroms erreicht, würde  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  unabhängig vom weiter steigenden  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  bei gleich bleibender Gesamtgasproduktion einen Grenzwert erreichen. Die Folge wäre eine maximale Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 2-10 qualitativ durch die nach [8] berechnete Abhängigkeit beschrieben. Welche maximale  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  Konzentration in Abhängigkeit der Gesamtgasproduktion zu erwarten ist, ist bisher unter Praxisbedingungen in der Literatur nicht untersucht worden.

### 2.3 Biologische Aspekte

Durch die Schwefelwasserstoffbildung bei der mikrobiellen anaeroben Sulfatreduktion wird der Faulprozess im Reaktor in zweifacher Hinsicht gestört. Einmal wird zur Sulfatreduktion Wasserstoff verbraucht, welcher der Methanbildung entzogen wird und zum anderen wirkt das gebildete  $\text{H}_2\text{S}$  direkt giftig auf die Methanbakterien.

Methanbakterien leben in Symbiose mit acetogenen Bakterien in der Flüssigphase, letztere bilden die für Methanbakterien verwertbaren Stoffe Wasserstoff und Essigsäure. Der Umbau von Säuren durch acetogene Bakterien ist nur möglich, wenn der dabei anfallende molekulare Wasserstoff ständig durch die Methanbakterien entfernt wird. Insofern sind diese beiden Gruppen aufeinander angewiesen. In Gegenwart von Sulfatreduzenten kommt es zu einer Störung dieses Gleichgewichtes, da diese auch molekularen Wasserstoff zur Sulfatreduktion nutzen. Acetat wird von den Sulfatreduzenten zum Aufbau neuer Zellsubstanz genutzt. Nachfolgend die wichtigsten Reaktionen:

Sulfatreduktion:



Methanbildung



Hinsichtlich der Wasserstoff-, als auch der Acetatnutzung, sind die von den Sulfatreduzenten durchgeführten Reaktionen energetisch günstiger. Aus diesem Grunde entsteht eine Konkurrenzsituation, hauptsächlich um den verfügbaren molekularen Wasserstoff. Das Acetat wird von den Sulfatreduzenten nicht veratmet, sondern lediglich zum Zellaufbau verwendet [5].





Eine weitere Beeinträchtigung der biologischen Abbauvorgänge im Fermenter ergibt sich aus der Toxizität von hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen gegenüber Methanbakterien. Dabei ist der Gehalt an undissoziiertem  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  maßgebend [3]. Die Literaturangaben zur  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ -Grenzkonzentration, ab der eine Hemmung der Methanbakterien eintritt, umfassen einen sehr großen Bereich. Es werden Schwankungen zwischen 50 mg/l [5] und 300 mg/l [11] abgegeben. Diese Flüssigphasenkonzentrationen entsprechen Gasphasenkonzentrationen von 13.000 ppm bzw. 60.000 ppm. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass solch hohe Konzentrationen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen erreicht werden. In [6] sind weitere Daten zur Schwefelwasserstofftoxizität aus der Literatur zusammengetragen, die aber laut des Verfassers aufgrund ihrer Unschärfe nur bedingt verwertbar erscheinen.

## **2.4 Schwefelwasserstoffentfernung durch Luftentschwefelung**

### **2.4.1 Verfahrensprinzip**

Bei der Luftentschwefelung wird der Schwefelwasserstoff im Gasraum des Fermenters durch schwefeloxidierende Bakterien in Anwesenheit von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zu elementarem Schwefel (S) bzw. schwefeliger Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) oxidiert:



Der Elementarschwefel setzt sich als gelbe Schicht im Gasraum des Fermenters und auf der Flüssigphase ab. Die schwefelige Säure führt zu Korrosionsproblemen im Bereich der Phasengrenze zwischen Gasraum und Flüssigkeit.

Die Funktionalität der Luftentschwefelung hängt von den folgenden Parametern ab:

- ausreichende Sauerstoffzufuhr in die Bereiche, wo die Entschwefelung statt findet, insbesondere die Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gasraum im Fermenter
- ausreichend Besiedlungsfläche für die entschwefelnden Mikroorganismen
- Nährstoffzufuhr zu den entschwefelnden Mikroorganismen (Kontakt zum Substrat)
- ausreichende Verweilzeit des Sauerstoffs in der Entschwefelungszone

Nur wenn alle Parameter in den entsprechenden Größenordnungen eingehalten werden, kann das Verfahren zufrieden stellend funktionieren. Liegt nur ein Parameter außerhalb des optimalen Bereiches, wird das Biogas nur ungenügend entschwefelt.



## 2.4.2 Verfahrensparameter „Sauerstoffzufuhr“

Eine optimale Sauerstoffzufuhr ist Grundvoraussetzung für die korrekte Funktionsweise des Entschwefelungsverfahrens. Der Sauerstoff muss in ausreichender Menge an den Orten zu Verfügung stehen, an denen die entschwefelnden Mikroorganismen leben.

Der molare stöchiometrische Sauerstoffbedarf für die Luftentschwefelung beträgt je nach Art der biologischen Umwandlung 0,5 bzw. 1,5 mol Sauerstoff pro mol Schwefelwasserstoff (entsprechend Gleichung 2-2 bzw. 2-3):

$$r_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}} = \frac{1\text{mol}_{\text{O}_2}}{2\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}} \text{ bzw. } \frac{3\text{mol}_{\text{O}_2}}{2\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}} \quad \text{GI 2-4}$$

Das bedeutet, dass *mindestens* 0,5 – 1,5-mal soviel Sauerstoff zuzuführen ist, wie H<sub>2</sub>S umgewandelt werden soll. Da es in jedem Fall sinnvoll ist, für die Berechnung von dem höheren Wert von 1,5 auszugehen, ergibt sich ein Mindestsauerstoffbedarf von

$$r_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}} = 1,5 \frac{\text{ppm}_{\text{O}_2}}{\text{ppm}_{\text{H}_2\text{S}}} \quad \text{GI 2-5}$$

Pro ppm H<sub>2</sub>S, das im Biogas abzubauen ist, werden also 1,5 ppm Sauerstoff von den Mikroorganismen benötigt. Dies entspricht einer Menge von 0,0015 l Sauerstoff pro m<sup>3</sup> Biogas und ppm umgewandeltes H<sub>2</sub>S. Sollen z.B. 2000 ppm Schwefelwasserstoff aus dem Biogas entfernt werden, werden dafür 3 l<sub>O<sub>2</sub></sub>/m<sup>3</sup><sub>Gas</sub> bzw. 14,3 l<sub>Luft</sub>/m<sup>3</sup><sub>Gas</sub> (bei 21% Sauerstoffgehalt der Luft) benötigt (Abbildung 2-11). Die meisten landwirtschaftlichen Biogasanlagen produzieren zwischen 60 und 250 m<sup>3</sup>/h bzw. 1 und 4,17 m<sup>3</sup>/min Gas. Für eine vollständige Entschwefelung des Gases von 2000 ppm auf 0 ppm werden dann zwischen 3 und 12,5 l<sub>O<sub>2</sub></sub>/min bzw. 14,3 und 59,5 l<sub>Luft</sub>/min benötigt (Abbildung 2-12). Dies entspricht einem Luftgehalt im Biogas von 1,5% (Abbildung 2-13).

Zusammengefasst berechnet sich der minimale Luftbedarf für die Luftentschwefelung nach folgendem Algorithmus:

$$\text{Luft}_{\text{min}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{0,21} \cdot \Delta \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \quad [\text{m}^3_{\text{Luft}}/\text{h}] \quad \text{GI 2-6}$$

Dabei ist  $\Delta \text{H}_2\text{S}(\text{g})$  die zu entfernende Schwefelwasserstoffmenge aus dem Biogas in [ppm] und  $\dot{V}_{\text{Biogas}}$  der Biogasvolumenstrom in [m<sup>3</sup>/h].

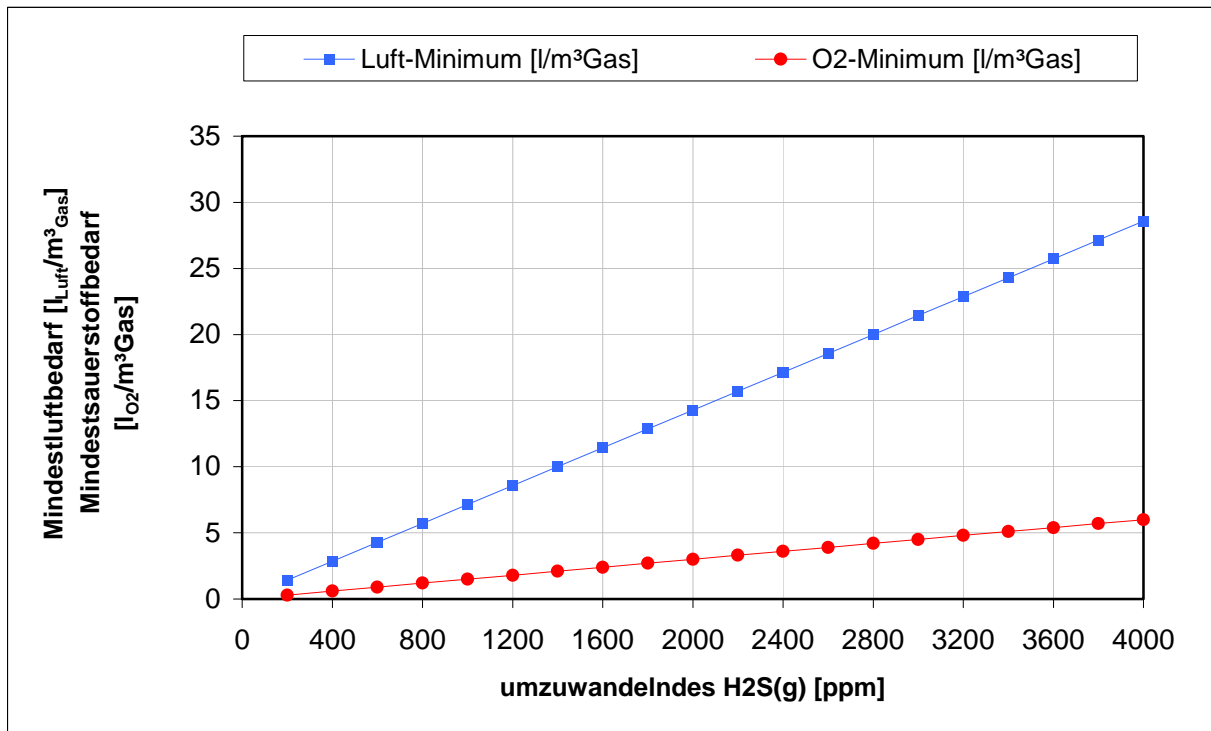


Abbildung 2-11: Mindestluft- und Mindestsauerstoffbedarf in Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffgehalts

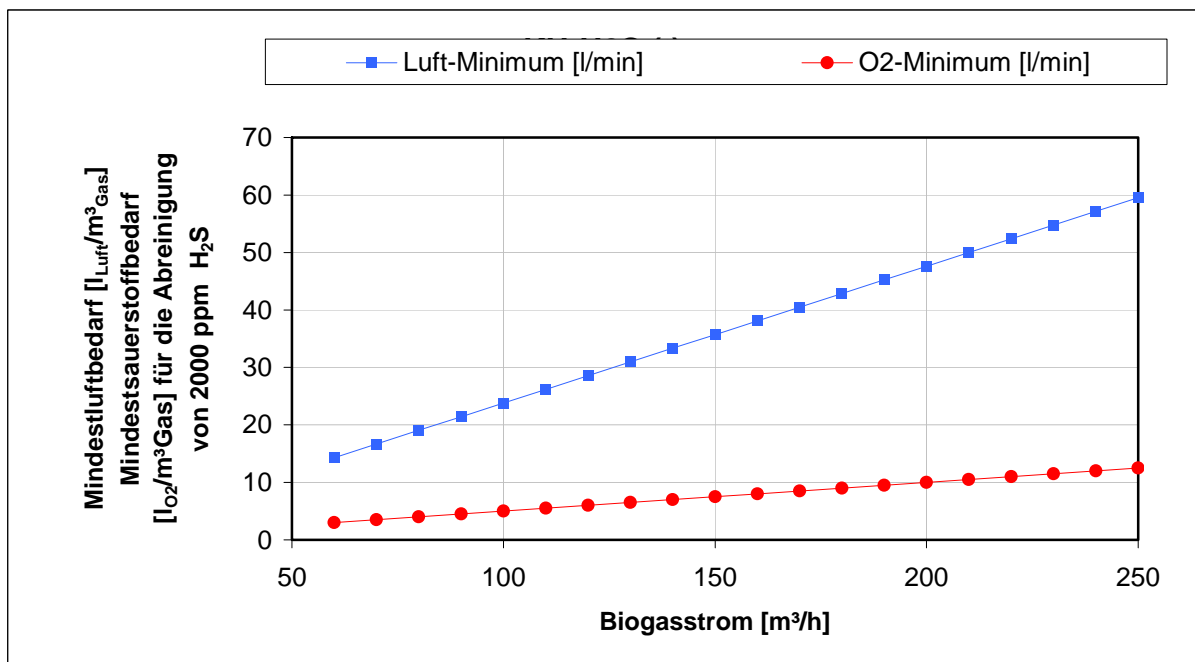
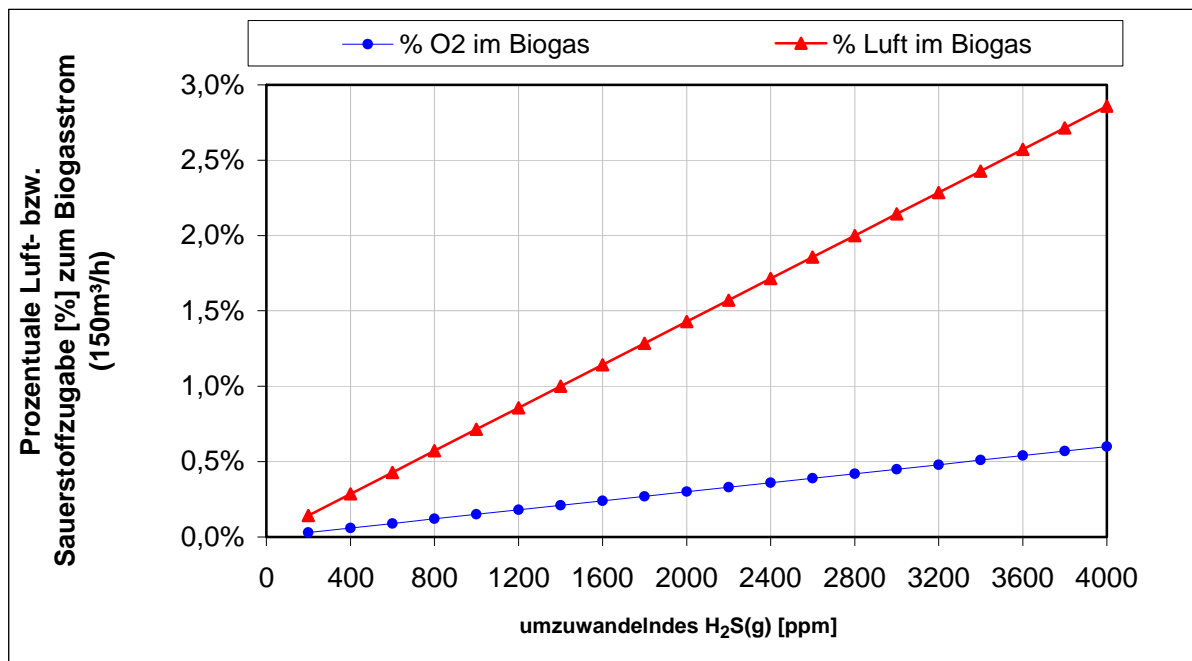


Abbildung 2-12: Mindestluft- und Mindestsauerstoffbedarf in Abhängigkeit des Biogasstroms für die Abreinigung von 2000 ppm H<sub>2</sub>S(g)



**Abbildung 2-13: Prozentuale Luftzugabe (Mindestwert) zum Biogasstrom (150 m<sup>3</sup>/h) in Abhängigkeit des zu entfernenden Schwefelwasserstoffs aus der Gasphase**

Mit Gleichung 2-6 lässt sich aus zwei Gründen lediglich ein minimaler Luftbedarf ermitteln.

1. Für eine optimale Luftzufuhr muss der in der Luft enthaltene Sauerstoff auch genau dorthin gelangen wo er benötigt wird, insbesondere an die Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase im Fermenter. Dort herrschen die besten Lebensbedingungen für die entschwefelnden Mikroorganismen. Erfolgt der Lufteintrag an einer ungünstigen Stelle, kommt unter Umständen nur ein Teil des zugeführten Luftsauerstoffs an den Stellen an, wo er benötigt wird. Ein optimaler Lufteintrag in den Fermenter erfolgt verteilt an mehreren Stellen so kurz wie möglich über dem Flüssigkeitsspiegel (Sicherheitsabstand wegen Blähschlambildung beachten).
2. Die entschwefelnden Mikroorganismen können Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Nährstoffe nur in gelöster Form aufnehmen. Der in den Fermenter eingetragene Sauerstoff muss in die Flüssigphase übergehen um für die Entschwefelung verfügbar zu sein. Dieser Phasenübergang kann analog zum Phasenübergang des Schwefelwasserstoffs (Gl2-1) mit dem HENRY'schen Gesetz beschrieben werden (Berechnung von  $K_{H-O_2}$  in Anhang 1):

$$O_2(aq) = O_2(g)[bar] \cdot K_{H-O_2} \quad [g_{O_2}/l_{Flüssigkeit}] \quad \text{Gl 2-7}$$

Im stationären Zustand geht genauso viel Luft in Lösung über wie in der Entschwefelung verbraucht wird. Auch in diesem Punkt wird deutlich, dass mit Glei-



chung 2-6 nur eine minimale Luftzufuhr berechnet wird, denn die Annahme, dass der eingetragene Luftsauerstoff ausschließlich für die Entschwefelung verbraucht wird ist nur zum Teil zutreffend. Ist die Umsatzgeschwindigkeit der entschwefelnden Mikroorganismen bekannt, lässt sich aus den obigen Betrachtungen in Abhängigkeit des Biogasstroms und der zu entfernenden Schwefelwasserstoffmenge das zur Luftentschwefelung notwendige Flüssigkeitsvolumen und damit eine Besiedlungsfläche abschätzen.

### **2.4.3 Besiedlungsflächen**

Eine Ursache für hohe Restsauerstoffkonzentrationen im Biogas stellt das Nichtvorhandensein einer ausreichenden Menge entschwefelnder Bakterien dar. Ist das Flüssigkeitsvolumen, in dem die entschwefelnden Mikroorganismen siedeln, zu gering, kann sich der eingetragene Luftsauerstoff nicht vollständig darin lösen und wird mit dem Gasstrom ausgetragen. Die entschwefelnden Mikroorganismen können nur dort ansiedeln wo gleichzeitig Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Nährstoffe vorhanden sind – hauptsächlich auf der Schwimmschicht im Fermenter. Können sich dort z.B. durch oft stattfindende Rührvorgänge keine festeren Strukturen ausbilden, auf denen die Entschwefelungsbakterien siedeln können, kann auch keine Entschwefelung stattfinden. Andererseits stellen zu große oder bereits verhärtete Schwimmschichten eine Gefahr für den Betrieb der Anlage dar. Es ist zusätzlich zu beachten, dass effektive bakterielle Stoffwechselleistungen nach optimalen Temperaturen von ca. 35 °C verlangen. In vielen Fällen kann die im Inneren des Fermenters / Nachgärbehälters freigesetzte Wärme allerdings nur durch Rühren an die Phasengrenzfläche zu den entschwefelnden Mikroorganismen gebracht werden. Es gibt also viele konstruktive Defizite an Biogasanlagen, die einem optimalen Ablauf der Luftentschwefelung entgegen wirken.

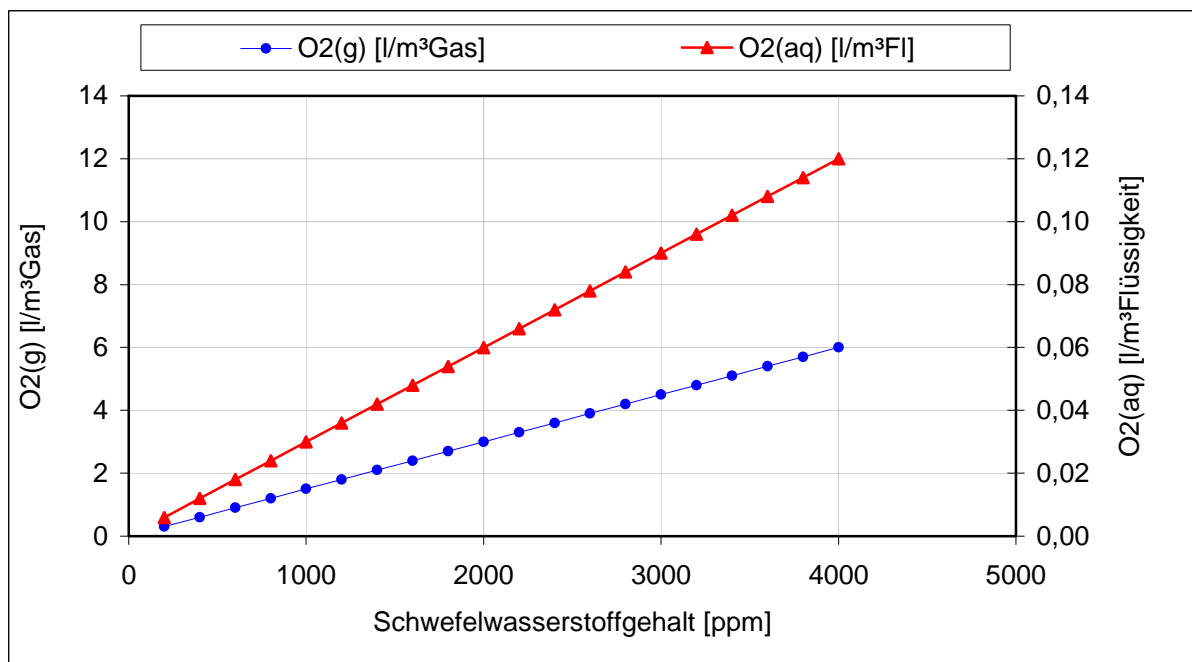
Biogasanlagen, die nur über einen Hauptfermenter verfügen, können verfahrensbedingt am schwersten optimale Bedingungen für die Luftentschwefelung realisieren. Auf eine gute Homogenisierung kann im Hauptfermenter nicht verzichtet werden, stabile Schichten an der Phasengrenzfläche sind dadurch nur schwer zu schaffen. Die entschwefelnden Mikroorganismen werden immer wieder untergerührt und vom Luftsauerstoff abgeschnitten. Es bleibt dem Geschick des Anlagenbedieners überlassen, die Rührwerkshöhen sowie die Mischungsintensität so zu regeln, dass ein anlagenspezifisch vernünftiger Mittelweg zwischen den Anforderungen der Luftentschwefelung und der Biogasproduktion beschritten wird. Das Verfahren kann in diesen Anlagen in den meisten Fällen nur zur Vorreinigung eingesetzt werden.

In den Biogasanlagentypen, in denen die Luftentschwefelung im Nachgärbehälter stattfindet, ist es einfacher optimale Lebensbedingungen für die entschwefelnden Mikroorganismen zu schaffen. Eine Reduktion der Mischungsintensität im Nachgärbehälter ist wesentlich unkritischer als eine Reduktion der Mischungsintensität im Hauptfermenter. Des Weiteren ist es im Nachgärbehälter einfacher möglich, die Be-

siedlungsflächen durch Einbauten bzw. Oberflächenschaffung zu vergrößern. Dabei ist zu beachten, dass eine ausreichende Nährstoffzufuhr auf den Flächen gewährleistet ist.

Unter Beachtung der im letzten Kapitel getroffenen Aussagen, ist die Angabe von Besiedlungsflächen vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus falsch. Für die Luftentschwefelung wird ein ausreichendes Flüssigkeitsvolumen benötigt, in dem sich die entschwefelnden Mikroorganismen ansiedeln können und der eingetragene Sauerstoff löst. Für einen optimalen Verfahrensablauf sind große Oberflächen für den Stoffaustausch erforderlich, aus diesem Grund wird in der Praxis von Besiedlungsflächen gesprochen. Um die Verständlichkeit der folgenden Aussagen nicht zu beeinträchtigen wird der Begriff „Besiedlungsflächen“ in diesem Zusammenhang weiter verwendet.

Die Abschätzung der für die Luftentschwefelung benötigten Besiedlungsfläche erfolgt auf Basis der Gleichungen 2-6 und 2-7. Zunächst ist zu berechnen, wieviel Sauerstoff in Lösung gehen und dort für die Entschwefelung zur Verfügung stehen muss (Abbildung 2-14):



**Abbildung 2-14:** In Abhängigkeit des Schwefelwasserstoffs zuzuführender Sauerstoff und dessen Verteilung zwischen Gas- und Flüssigphase ( $t=35^{\circ}\text{C}$ ,  $p=103125\text{ Pa}$  (20 mbar Überdruck))

Der in Lösung gehende Sauerstoff ist proportional zum Sauerstoffgehalt in der Gasphase. Der benötigte Sauerstoffgehalt in der Gasphase ergibt sich entsprechend der Schwefelwasserstoffkonzentration. Dann ist das zur Entschwefelung bzw. zur Aufnahme des Sauerstoffs benötigte Flüssigkeitsvolumen entsprechend Gl-2-8:



$$\dot{V}_{\text{Flüssigkeit}} = \frac{1}{K_{\text{H-O}_2}} \cdot \frac{(p_0 + p_{\text{ü}}) \cdot M_{\text{O}_2}}{R \cdot T} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \quad [\text{m}^3/\text{h}] \quad \text{GI 2-8}$$

Unterstellt man dem Sauerstoff eine Eindringtiefe in ein Flüssigkeitsvolumen ( $x_{\text{O}_2}$ ) von 30 cm bzw. 0,3 m und wird die Schwefelwasserstoffabbaugeschwindigkeit  $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$  zu 300 ppm/h angenommen (ermittelt aus den Gasanalysen an Praxisanlagen (Kapitel 4)), so kann mit Gleichung 2-11 eine Besiedlungsfläche abgeschätzt werden:

$$A_{\text{Besiedlung}} = \frac{\dot{V}_{\text{Flüssigkeit}}}{x_{\text{O}_2} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{S}}} \quad [\text{m}^2_{\text{Besiedlungsfläche}}/\text{ppm}] \quad \text{GI 2-11}$$

Eine in dieser Art berechnete Besiedlungsfläche ist noch zu wenig aussagekräftig, da die Phasengrenzfläche zwischen Gasraum und Flüssigkeit im Fermenter keine Ebene Fläche darstellt. Folglich ist die Oberfläche auf der Phasengrenzfläche, die für die Bereitstellung von einem Quadratmeter Besiedlungsfläche notwendig ist, geringer. Der dieses Verhältnis charakterisierende Faktor ist die spezifische Oberfläche  $S$ , die für die weiteren Darstellungen zu  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$  angenommen wird:

$$A_0 = \frac{A_{\text{Besiedlung}}}{S} \quad [\text{m}^2_{\text{Oberfläche}}/\text{ppm}] \quad \text{GI 2-12}$$

Als Ergebnis wird eine für die Abreinigung von 1 ppm benötigte Oberfläche erhalten, die ständig in Kontakt zum Luftsauerstoff stehen muss (Abbildung 2-15). In die Berechnung sind die prozentscheidenden Größen Biogasvolumenstrom, zu entfernende Schwefelwasserstoffmenge, Temperatur und Druck integriert. Vor diesem Hintergrund ist die von vielen Anlagenbauern verwendete Richtgröße für die Besiedlungsfläche von  $1 \text{ m}^2$  pro  $20 \text{ m}^3$  Biogas und Tag [10] als sehr kritisch zu betrachten, zumal Angaben über die entfernten Mengen Schwefelwasserstoff fehlen.

Mit den Gleichungen 2-8 – 2-12 lässt sich in Abhängigkeit des Biogasvolumenstroms und des Fermenterdurchmessers die umwandelbare Schwefelwasserstoffmenge berechnen (Abbildung 2-16).

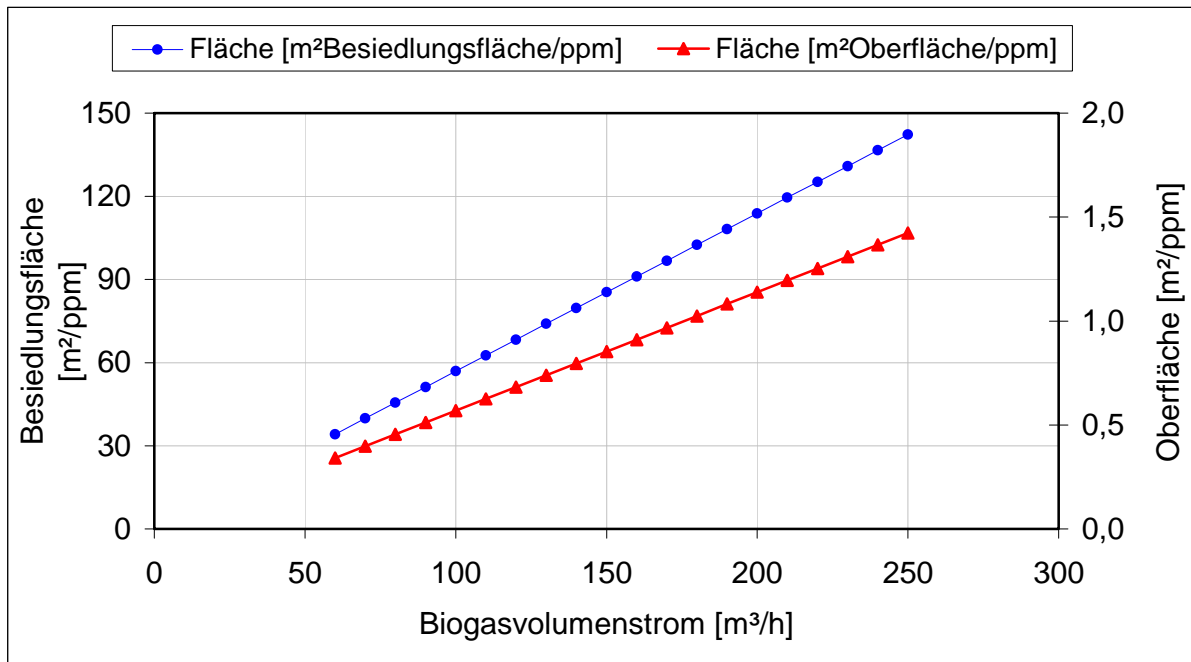


Abbildung 2-15: Benötigte Besiedlungsfläche bzw. Oberfläche zur Abreinigung von 1 ppm Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit des Biogasvolumenstroms ( $t=35^{\circ}\text{C}$ ,  $p=103125\text{ Pa}$ )

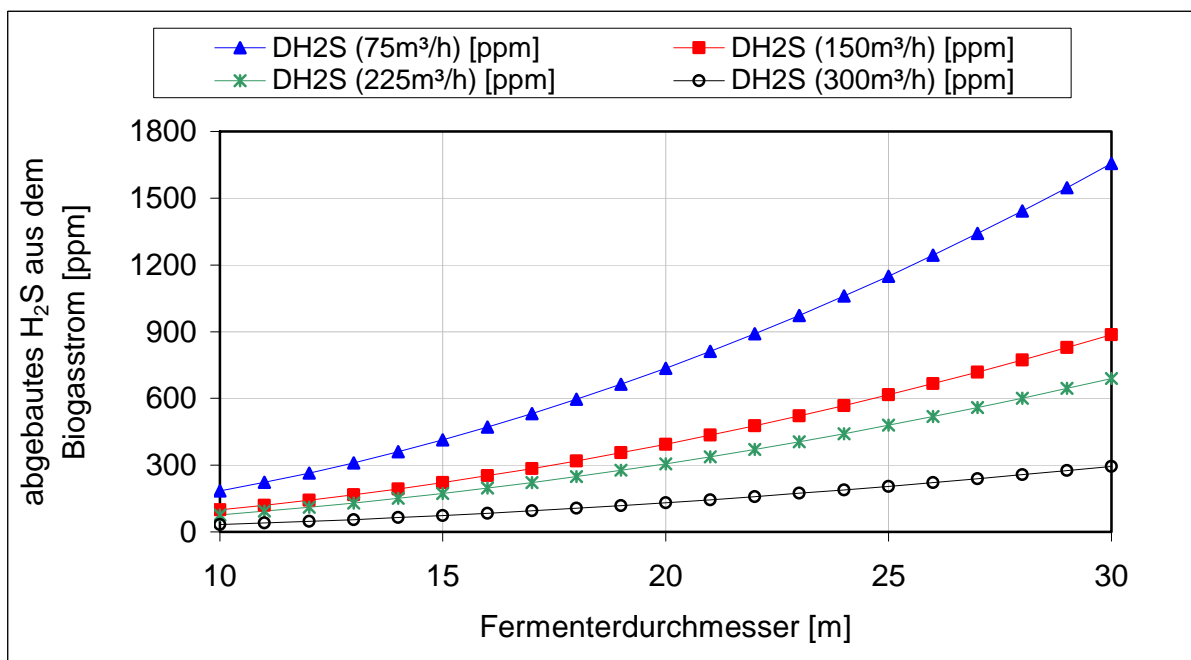


Abbildung 2-16: umgewandelter Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit des Fermenterdurchmessers und des Biogasvolumenstroms,  $t=35^{\circ}\text{C}$ ,  $p=103125\text{ Pa}$





#### 2.4.4 Nährstoffzufuhr zu den entschwefelnden Mikroorganismen

Die entschwefelnden Mikroorganismen benötigen in jedem Falle Schwefelwasserstoff und Sauerstoff sowie in Abhängigkeit der Lebensweise organischen (heterotrophe Mikroorganismen) bzw. anorganischen Kohlenstoff (autotrophe Mikroorganismen). Nur in den Zonen, in denen alle 3 essentiellen Nährstoffe gemeinsam auftreten, wird Biogas entschwefelt. Der limitierende Faktor ist in der Regel der Sauerstoff, erkennbar an den im Verhältnis zur Zugabemenge hohen Restsauerstoffkonzentrationen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.

Im Gasraum des Fermenters befinden sich im Wesentlichen die 5 charakteristischen Gase: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Die Dichten dieser Gase unterscheiden sich um bis zu 100% und können für das entsprechende Temperatur- und Druckniveau mit folgender Formel berechnet werden:

$$\rho_i = \frac{(p_o + p_{\ddot{u}})[Pa] \cdot M_i}{R \cdot T[K]} \quad [g/l] \quad \text{Gl 2-13}$$

mit  $M_{CH_4} = 16 \text{ g/mol}$       $p_{\ddot{u}}$  – Überdruck im Fermenter [Pa]  
 $M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$       $p_o$  – Normaldruck: 101325 Pa  
 $M_{H_2S} = 34 \text{ g/mol}$      T – Temperatur im Gasraum des Fermenters [K]  
 $M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$      R – allgemeine Gaskonstante: 8314,5 [J/(kmol\*K)]  
 $M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$

Bei 20 mbar (= 20 hPa = 2000 Pa) Überdruck ( $p_{\ddot{u}}$ ) und 35°C (= 273,15 K + 35) im Gasraum, ergeben sich folgende Gasdichten:

$$\begin{aligned} \rho_{CH_4} &= 0,645 \text{ g/l} & \rho_{CO_2} &= 1,774 \text{ g/l} & \rho_{H_2S} &= 1,371 \text{ g/l} \\ \rho_{N_2} &= 1,129 \text{ g/l} & \rho_{O_2} &= 1,29 \text{ g/l} & & \end{aligned}$$

Die schwereren Gase verdrängen die leichteren nach oben, es kommt zu einer Schichtung der einzelnen Gase im Gasraum, wobei sich Schwefelwasserstoff und Sauerstoff zwischen Kohlendioxid und Stickstoff bzw. Methan befinden. Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, ist es bei der Luftentschwefelung notwendig, dass der Sauerstoff in gelöster Form vorliegt. Voraussetzung dafür ist der Kontakt zur Flüssigphase. Wird der Luftsauerstoff zu weit oben in den Gasraum eingeblasen, kann dieser aufgrund der vergleichsweise geringen Dichte die Flüssigphase nicht erreichen.

In Anlagen mit mehreren Fermentern wird die Luft dem Biogasstrom zudosiert. Dadurch kommt es zu einer Verteilung im Gasraum durch Turbulenzen. In Anlagen mit nur einem Fermenter wird die Luft in der Regel an 1-3 Stellen in den Gasraum des Fermenters eingeblasen, eine Verteilung im Biogasstrom ist nicht möglich. Die Reali-



sierung der Luftzufuhr ist so zu gestalten, dass intensiver Kontakt zwischen Sauerstoff und Flüssigphase sowie eine ausreichende Verweilzeit des Sauerstoffs in der Entschwefelungszone erreicht werden. Unter Beachtung der vorangestellten Aussagen, erscheint die Luftzugabe an nur einer Stelle, bei üblichen Fermenterdurchmessern > 10 m, als nicht ausreichend. Vorteilhafterweise erfolgt die Luftzugabe an vielen Stellen in nächster Nähe zum Flüssigkeitsspiegel.

### 2.4.5 Verweilzeit des Sauerstoffs in der Entschwefelungszone

Die Verweilzeit des Sauerstoffs in der Entschwefelungszone entspricht der Verweilzeit des Biogases. Anlagen mit externem (Folien-) Gasspeicher realisieren in der Regel kürzere Verweilzeiten im Gasraum (und damit in der Entschwefelungszone) als Anlagen mit internem Foliengasspeicher. Die Verweilzeit berechnet sich aus dem Gasvolumen im Gasraum des Fermenters sowie dem stündlichen Gasverbrauch:

$$t_v = \frac{V_{\text{Gasvolumen}}}{\dot{V}_{\text{Gasverbrauch}}} \rightarrow \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3/\text{h}} \right] \rightarrow [\text{h}] \quad t_v: \text{Verweilzeit [h]} \quad \text{Gl 2-14}$$

Z.B. beträgt die Verweilzeit des Gases in einer Anlage mit 500m<sup>3</sup> internem Foliengasspeicher und einem Verbrauch von 150 m<sup>3</sup>/h bei vollem Gasspeicher 3 Stunden und 20 Minuten. Ist der Gasspeicher nur teilweise, z.B. lediglich zur Hälfte gefüllt, reduziert sich die Verweilzeit auf 1 Stunde und 40 Minuten. An vielen Anlagen wird der Füllstand des Gasspeichers durch das Prozessleitsystem angezeigt, ebenso der stündliche Verbrauch durch das BHKW. Eine Berechnung der Verweilzeit für die Anlagen mit internem Gasspeicher ist dann sehr einfach und genau durchzuführen. Bei Anlagen mit externem Gasspeicher ist für das benötigte Gasvolumen der Gasraum des Fermenters heranzuziehen, da dort die Entschwefelung stattfindet. Ergibt sich aus der fortlaufenden Berechnung, dass sich die Schwefelwasserstoffwerte stark mit schwankender Verweilzeit ändern, ist der Parameter nicht im optimalen Bereich. In diesem Fall ist bei Anlagen mit internem Foliengasspeicher auf einen ausreichenden Füllstand durch angepasstes Motorlastmanagement zu achten. Bei Anlagen mit externem Gasspeicher würde diese Vorgehensweise nichts bewirken, da die Verweilzeit in der Entschwefelungszone entscheidend ist. Hier kann nur eine Optimierung der Verfahrensparameter Sauerstoffzufuhr und Besiedlungsflächen (ausreichend Nährstoffversorgt) weiter helfen.

Wird bei einer Erhöhung der Verweilzeit (z.B. durch gesunkene Gasproduktion) keine Veränderung der Schwefelwasserstoffkonzentration festgestellt, ist die Sauerstoffzufuhr unzureichend gestaltet (vgl. Kap. 2.4.4). In diesem Fall hat die Verweilzeit des Sauerstoffs in der Entschwefelungszone keinen Einfluss, da dieser nicht in Kontakt zur Flüssigphase kommt. Zur Eingrenzung des Problems ist im ersten Schritt die Luftzugabe zu erhöhen. Erfolgt keine Verbesserung der Entschwefelungsleistung, ist die Luftzufuhr konstruktiv zu verbessern (siehe auch Kapitel 4 und 5).



## 2.5 Eisensalzentschwefelung

Die stabilen Bindungen zwischen Sulfid- und Eisenionen können gezielt zur Reduktion des Schwefelwasserstoffgehaltes in der Flüssigphase eingesetzt werden:



Die Wechselwirkungen der Eisenionen mit der Faulflüssigkeit sind komplex, von besonderem Interesse für die Anwendung des Verfahrens in landwirtschaftlichen Biogasanlagen ist die Reihenfolge der Eisensalzbildung:

1. Sulfidbildung  $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$
2. Phosphatbildung  $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$
3. Karbonatbildung  $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeCO}_3$

Die Reihenfolge der Eisensalzbildung ist abhängig vom pH-Wert. Im relevanten Bereich zwischen 6 und 9 wird auch bei geringen Sulfidkonzentrationen ( $\text{HS}^-$  und  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ) zunächst Eisensulfid gebildet. Erst bei steigender Konzentration an gelöstem Eisen fallen Phosphate und Karbonate aus [8], [11]. Ein weiterer, über den eigentlichen Bedarf hinausgehender Eisensalzbedarf ist aufgrund von Verteilungsproblemen im Fermenter zu erwarten [8]. Ein Bemessungsansatz für die Eisendosierung ist in [8] entwickelt und parametrisiert worden:

$$\text{Fe} = \beta \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{S}}} \cdot \left( \frac{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}{f_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \dot{V}_{\text{Substrat}} + \frac{\Delta\text{H}_2\text{S}(\text{g})}{1000} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \right) \quad [\text{g/d}] \quad \text{Gl 2-16}$$

Fe	[g/d]	Eisenbedarf [g/d]
$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	[g/m <sup>3</sup> ]	gelöstes Gesamtsulfid ( $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ - Berechnung mit Gl 2-1, wobei für $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ die $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration ohne Entschwefelung einzusetzen ist)
$f_{\text{H}_2\text{S}}$	[-]	Anteil $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ am Gesamtsulfid (Abbildung 2-5/Anhang 1)
$\Delta\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	[ppm]	zu entfernende Schwefelwasserstoffmenge aus dem Biogas
$\dot{V}_{\text{Substrat}}$	[m <sup>3</sup> /d]	Substratzulauf
$\dot{V}_{\text{Biogas}}$	[m <sup>3</sup> /d]	Gasertrag
$\rho_{\text{H}_2\text{S}}$	[g/l]	Dichte $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ entsprechend Gl 2-13
$M_{\text{Fe}}$	[g/mol]	55,85
$M_{\text{S}}$	[g/mol]	32
$\beta$	[-]	Faktor für die Überdosierung: $\beta = 1,7-2,3$ [8] $\beta = 3-5$ [19]



Bei der Anwendung von Gleichung 2-16 zur Berechnung des Bedarfs an Eisenionen ist der Faktor  $\beta$  als Maß für die Überdosierung die entscheidende Größe. In der Literatur herrscht diesbezüglich Uneinigkeit. Der in [8] angegebene  $\beta$ -Wert wurde im praktischen Betrieb von anaeroben Abwasserbehandlungsanlagen bestimmt, der in [19] publizierte  $\beta$ -Wert wurde im praktischen Betrieb von Biogasanlagen ermittelt. Insofern erscheint ein in der Biogaspraxis einzustellender  $\beta$ -Wert von 3-5 als realistischer.

Mit Gleichung 2-16 wird der Bedarf an *Eisenionen* abgeschätzt. Handelsübliche Bezugsquellen für Eisen (Kronofloc, FerroSorp<sup>®</sup> DG) besitzen lediglich einen betimten Anteil an Eisen. Die Zugabemenge dieser Produkte ist entsprechend des Nichteisenteils zu erhöhen:

$$\dot{m}_{\text{Zugabe}} = \text{Fe} \cdot \frac{100\%}{\text{Eisenanteil}[\%]} \quad [\text{g/d}] \quad \text{Gl 2-17}$$

Der Eisengehalt von Kronofloc beträgt laut Herstellerangaben 8,7 % [12], der des FerroSorpDG 40 % [13]. Entsprechend Gleichung 2-17 ist Kronofloc in der 11,5-fachen Menge und FerroSorp<sup>®</sup> DG in der 2,5-fachen Menge des benötigten Eisenbedarfs zuzuführen.

In [10] ist ein Eisenverbrauch von  $\text{Fe} = 33 \text{ g}_{\text{Fe}}/\text{m}^3_{\text{Substrat}}$  zur Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas auf  $< 200 \text{ ppm}$  angegeben. Diese Größenordnung für die Eisenzugabe wird nach Gl 2-16 ab einer angenommenen Sulfidkonzentration  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq-ges})$  von  $27 \text{ g}/\text{m}^3$ , einem Substratvolumenstrom von  $100 \text{ m}^3/\text{d}$  und einem Biogasstrom von  $120 \text{ m}^3/\text{h}$  bei  $\beta=2$  erreicht. Die Sulfidkonzentration wurde dabei als sehr Hoch angenommen (vgl. Abbildung 2-8 und 2-9). Damit stellt dieser Wert einen guten Richtwert für die Eisenzugabe für die Entschwefelung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen dar. Für eine anlagenspezifische Auslegung des Verfahrens ist es aber unerlässlich eine Abschätzung entsprechend Gl 2-16 und 2-17 vorzunehmen.





jedoch konstant). Diese hohe Sauerstoffmenge ist nötig um in allen Bereichen der Kolonne die folgende Abbaureaktion zu ermöglichen:



Die mit Gl 2-2 und 2-3 beschriebenen Reaktionen bei der Luftentschwefelung sind im Biowäscher unerwünscht, da sich sonst elementarer Schwefel im Wäscher sammelt und die Transportwege verstopft. Je mehr Sauerstoff zugeführt wird, desto weiter wird der Schwefelwasserstoff oxidiert. Der molare stöchiometrische Sauerstoffbedarf (Minimalwert) ist für einen Biowäscher entsprechend Gl 2-18 anzusetzen:

$$r_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}} = 2 \frac{\text{mol}_{\text{O}_2}}{\text{mol}_{\text{H}_2\text{S}}} \quad \text{Gl 2-19}$$

Innerhalb des Wäschers wird eine Mikroorganismensuspension stetig im Kreislauf gefördert, so dass der im Biogas befindliche Schwefelwasserstoff sowie der zugeführte Luftsauerstoff im Gegenstromverfahren in die Flüssigphase überführt werden. Dort erfolgt die mikrobiologische Oxidation zu elementarem Schwefel und Schwefelsäure. Die Einstellung der für die Mikroorganismen optimalen Lebensbedingungen erfolgt über Temperatur- und pH Wert sowie die Zugabe eines Nährmediums (Faulschlamm, Abwasser oder Flüssigdünger N,P,K 8,8,6). Überschüssiger Dünger und die mikrobiell erzeugten Schwefelprodukte werden mit der Auskreisung dem Endlager und damit dem Boden zugeführt (geschlossener Stoffkreislauf).

Sauerstoff hat in Wasser eine geringere Löslichkeit als Schwefelwasserstoff. Damit kann im Wäscher immer nur soviel Schwefelwasserstoff abgebaut werden, wie Sauerstoff in gelöster Form zur Verfügung steht. Je nach Zugabemenge der Luft zum Biogasstrom wird sich das Phasengleichgewicht nach dem HENRY'schen Gesetz (Gl 2-7) einstellen (Abbildung 2-18).

Je höher die Temperatur im Wäscher ist, desto geringer ist die Löslichkeit des Sauerstoffs (Abbildung 2-19). Um den mikrobiellen Abbau des gelösten Schwefelwasserstoffs nicht zu hemmen, sollte die Temperatur der Waschlösung auf genau 35°C eingestellt werden.

Unter der Annahme, dass der Sauerstoff der limitierende Faktor der mikrobiellen Abbaureaktionen darstellt, lässt sich mit Gl. 2-19 der Schwefelwasserstoffabbau aus der Gelöstsauerstoffkonzentration berechnen (Abbildung 2-20). Im Arbeitsbereich des Wäschers (8-10 Vol% Luft im Biogas) können demnach zwischen 300 und 400 ppm H<sub>2</sub>S pro m<sup>3</sup> Waschlösung abgebaut werden. Dieser Wert ist allerdings nur zutreffend, wenn die Aktivität der Mikroorganismen im optimalen Bereich liegt und der zugeführte Sauerstoff auch vollständig umgesetzt wird.

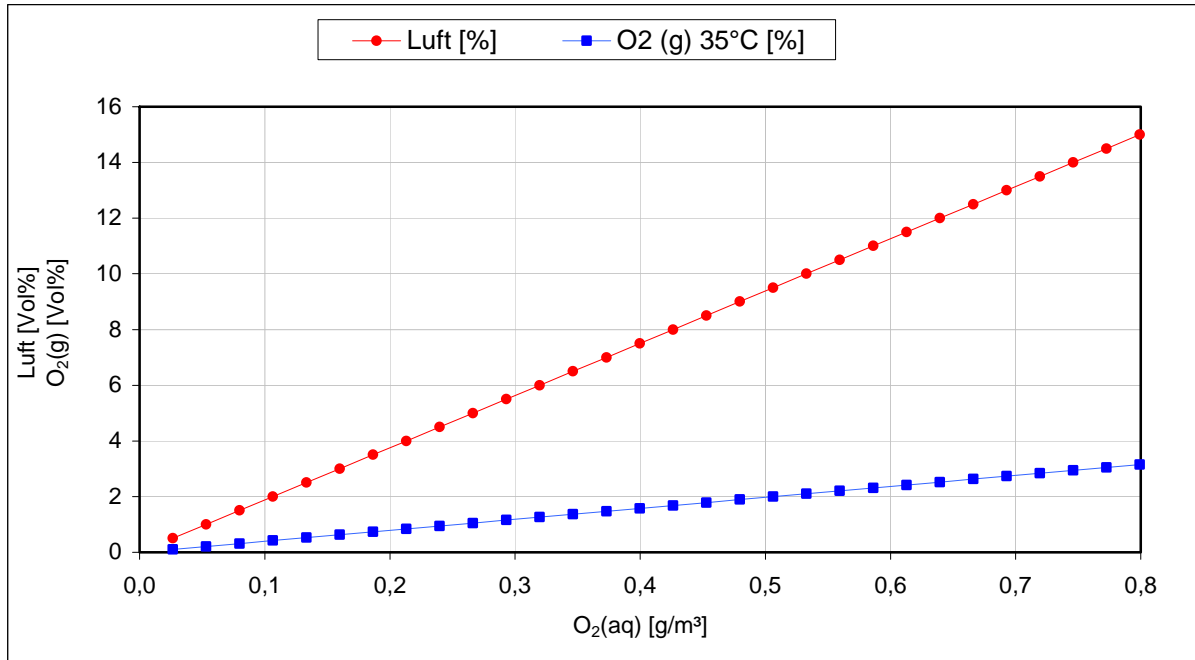


Abbildung 2-18: Phasengleichgewicht des Sauerstoffs im Biowäscher nach dem HENRY'schen Gesetz

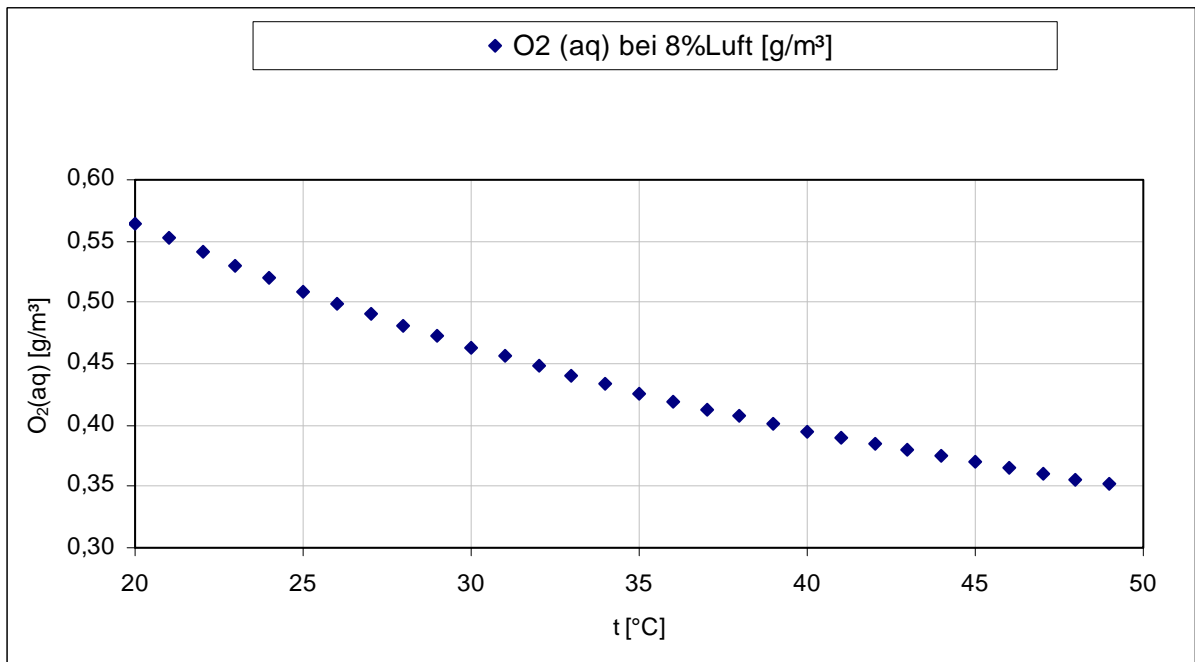
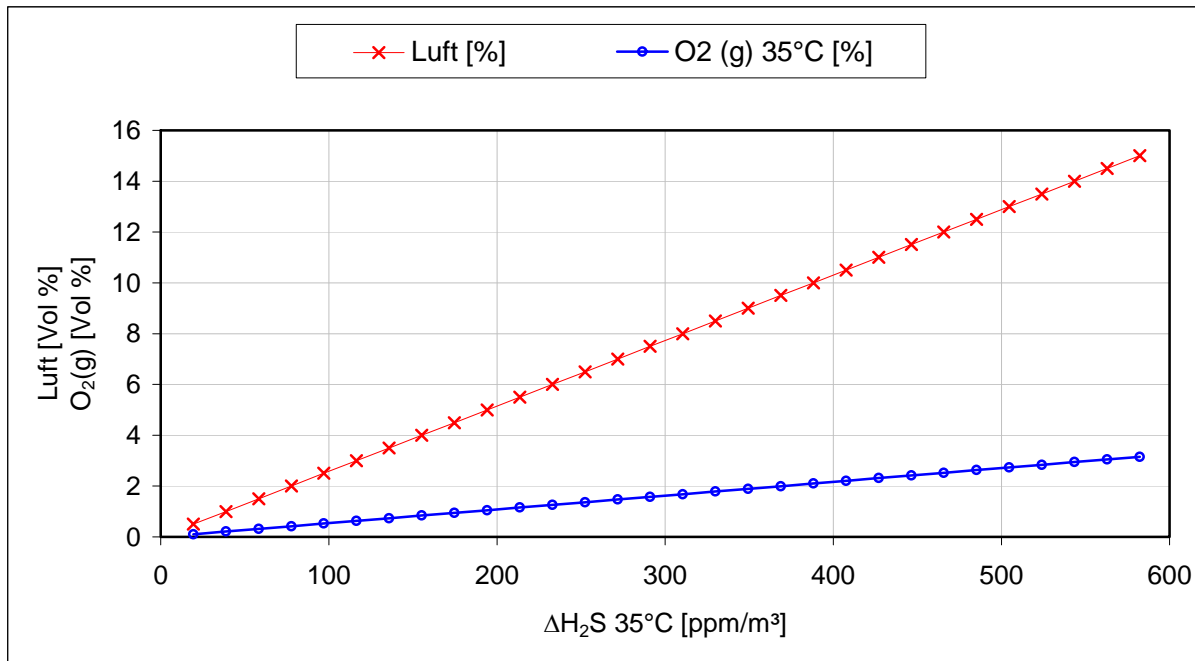


Abbildung 2-19: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser



**Abbildung 2-20: Schwefelwasserstoffabbau pro m<sup>3</sup> Waschlösung bei 35 °C in Abhängigkeit der Luftzufuhr**

Bei der Abschätzung des Stoffüberganges sowie des biologischen Abbaus im Biowäscher haben die Apparateparameter großen Einfluss. Der Wäscher wird entsprechend der zu leistenden Reinigungsaufgabe dimensioniert. Die Grundlagen zur Auslegung und Nachrechnung eines Biowäschers sind in der Literatur ausführlich dargestellt, u.a. in [14], [15], [16], [17] und [18]. An dieser Stelle sollen nur die wichtigsten Auslegungsparameter erläutert werden, mit denen der Arbeitsbereich eines Biowäschers nachgerechnet werden kann.

Das Volumen des Wäschers berechnet sich nach [15]:

$$V_{\text{Biowäscher}} = \dot{V}_{\text{Gas}} \cdot \frac{H_2S(g)_E \cdot (p_0 + p_{\ddot{u}}) - K_{H_2S} \cdot K_M \cdot \ln\left(\frac{H_2S(g)_A}{H_2S(g)_E}\right) - H_2S(g)_A \cdot (p_0 + p_{\ddot{u}})}{k_x \cdot \varepsilon \cdot (p_0 + p_{\ddot{u}})} \quad \text{Gl 2-20}$$

dabei sind die Schwefelwasserstoffkonzentrationen am Eingang (E) und am Ausgang (A) in g/m<sup>3</sup> einzusetzen. Die Umrechnung von H<sub>2</sub>S(g) [ppm] zu H<sub>2</sub>S(g) [g/m<sup>3</sup>] erfolgt mit der Dichte von Schwefelwasserstoff (Gl. 2-13):

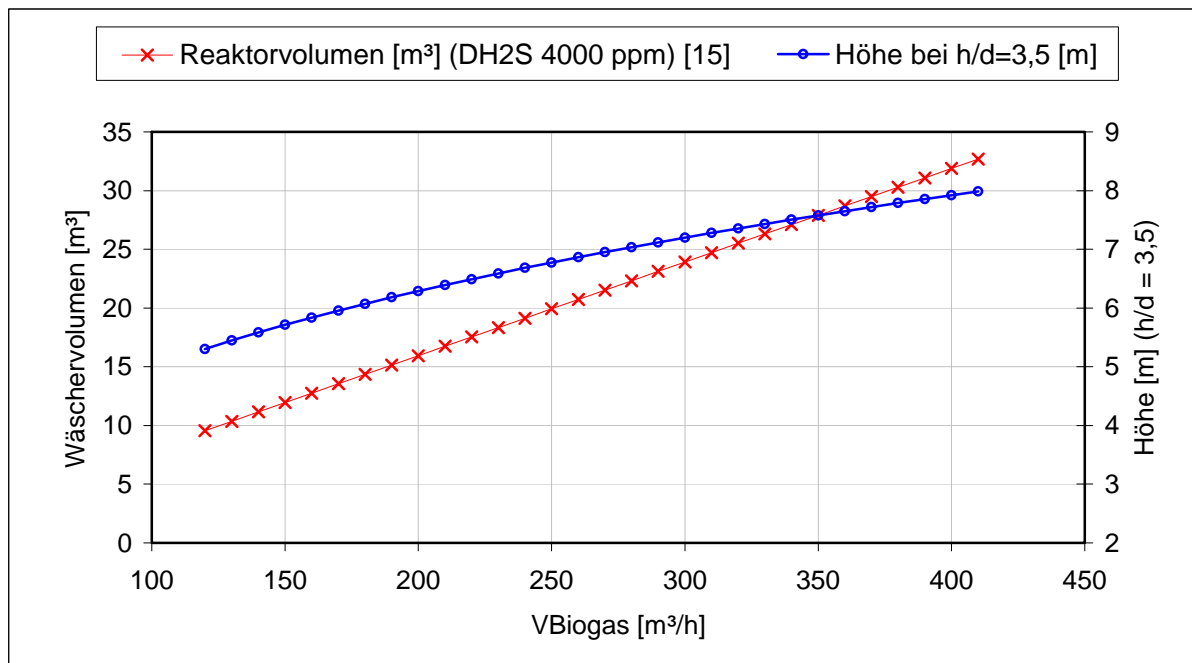
$$H_2S(g) [g/m^3] = \frac{H_2S(g) \left[ \text{ppm} = \frac{\text{ml}}{\text{m}^3} \right] \cdot \rho_{H_2S} \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} = \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right]}{1000}$$



Die anderen Parameter haben die folgenden Werte [15]:

$k_x = 83$	[g/(m <sup>3</sup> *h)]	mikrobieller Schwefelwasserstoffabbau
$\varepsilon = 0,95$	[-]	Lückenvolumen im Reaktor
$K_M = 1$	[g/m <sup>3</sup> ]	Michaelis-Menten-Konstante

Die graphische Darstellung des mit Gl 2-21 beschriebenen Zusammenhangs zwischen Biowäschervolumen, Biogasstrom und umzuwandelndem Schwefelwasserstoff erfolgt in Abbildung 2-20. Dabei wurde die aus der Gasphase zu entfernende Schwefelwasserstoffkonzentration zu 4000 ppm angenommen:



**Abbildung 2-21: Volumen eines Biowäschers in Abhängigkeit des Biogasdurchsatzes bei Verminderung der H<sub>2</sub>S Konzentration in der Gasphase um 4000 ppm.**

Bei einem angenommenen Verhältnis von Höhe zu Durchmesser (h/d) von 3,5 (in der Regel 3-4) ergeben sich die in Abbildung 2-21 dargestellten Höhen für den Biowäscher. Diese sind als Richtwerte zu betrachten, eine genaue Auslegung erfolgt durch die hydrodynamische Bilanzierung der im konkreten Anwendungsfall durchgesetzten Ströme.

Der Volumenstrom der umlaufenden Waschflüssigkeit  $\dot{V}_{\text{Waschflüssigkeit}}$  wird mit der Berieselungsdichte B abgeschätzt. In der Praxis liegt B zwischen 0,5 und 1,5 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*h). In Abhängigkeit des Wäschervolumens  $V_{\text{Biowäscher}}$  (Gl 2-20) und der spezifischen Oberfläche S der Füllkörperschüttung ist der zu realisierende Waschflüssigkeitsstrom zu berechnen. Die spezifische Oberfläche von Füllkörpern liegt in der Regel im Be-

reich zwischen 100 und 150 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Im Fall eines biologischen Wäschers ist der Maximalwert anzusetzen, da auf den Oberflächen siedelnde Mikroorganismen im Betrieb zu einer Erhöhung führen.

$$\dot{V}_{\text{Waschflüssigkeit}} = \frac{B \cdot V_{\text{Biowäscher}}}{S_{\text{Füllkörper}}}$$

GI 2-21

Werden die in den Abbildungen 2-18 – 2-20 dargestellten Zusammenhänge bezüglich der Sauerstoffkonzentration sowie der H<sub>2</sub>S-Entfernung in der Flüssigphase auf die umlaufende Waschflüssigkeitsmenge bezogen, kann unter Annahme einer Restsauerstoffkonzentration am Austritt des Wäschers die Austrittsschwefelwasserstoffkonzentration berechnet werden (Abbildung 2-22 – Annahmen: Schwefelwasserstoff im Rohgas 4000 ppm, Restsauerstoffkonzentration im Reingas 1 Vol%):

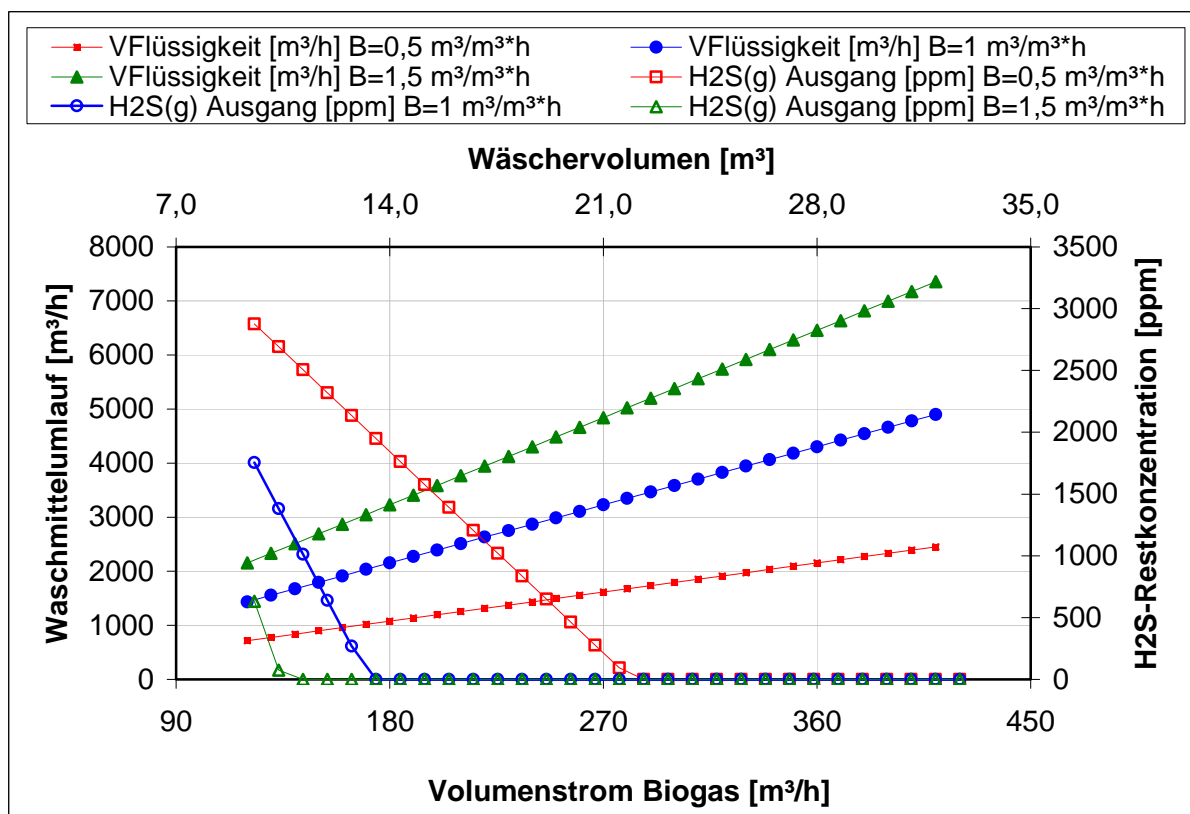


Abbildung 2-22: H<sub>2</sub>S Konzentration am Ausgang in Abhängigkeit der umlaufenden Waschmittelmenge, des Wäschervolumens und des Gasvolumenstroms – Annahmen: H<sub>2</sub>S Eintrittskonzentration 4000 ppm, Restsauerstoffkonzentration 1 Vol %



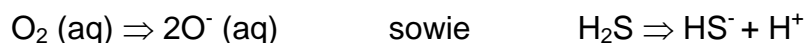
Abbildung 2-22 verdeutlicht, dass durch die Erhöhung der umlaufenden Waschmittelmenge die Entschwefelung verbessert wird. Es wird mehr Sauerstoff in die Flüssigphase überführt und der biologische Abbau wird erhöht. Die umlaufende Waschflüssigkeitsmenge sollte insbesondere bei kleineren Biowäschern mindestens  $1,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  betragen. Auch verbessert sich die Entschwefelung mit steigendem Biogasstrom. Durch die proportionale Luftdosierung wird bei höheren Biogasströmen dem Biowäscher mehr Luft zugeführt.

Schlussfolgernd ist festzustellen, dass in ungenügend funktionierenden Biowäschern in einem ersten Optimierungsschritt die umlaufende Waschflüssigkeitsmenge zu erhöhen ist. Ist dies nicht möglich kann alternativ eine Erhöhung der Luftzugabe erfolgen. Der Erfolg der Maßnahmen lässt sich anhand des Sauerstoffverbrauchs im Biowäscher überwachen. Kann dadurch keine Verbesserung der Reinigungsleistung erzielt werden, ist der biologische Abbau des Schwefelwasserstoffs der limitierende Faktor. In diesem Fall sind die Lebensbedingungen der Mikroorganismen genau zu analysieren, insbesondere die Temperatur im Vorlagebehälter / Sammelraum der Waschflüssigkeit sowie die Nährstoffzugabe. Abweichungen des pH-Werts in der Waschflüssigkeit haben einen vergleichsweise unbedeutenden Einfluss, da die Mikroorganismen zwischen  $1 < \text{pH} < 5$  optimale Lebensbedingungen vorfinden.

In der Praxis treten häufig Probleme durch biologischen Rasen auf den Füllkörperschüttungen auf. Dadurch kommt es zu Verstopfungen der Strömungskanäle und der Gasaustausch wird beeinträchtigt. Auch hier kann die Erhöhung der umlaufenden Waschmittelmenge unter Umständen zu einer Verbesserung führen, denn dadurch erhöhen sich die Scheerkräfte auf den Füllkörperoberflächen.

## **2.7 Entschwefelung mit Aktivkohle**

Schwefelwasserstoff und Sauerstoff adsorbieren an den Oberflächen von Aktivkohle. Die katalytischen Eigenschaften der Aktivkohle bewirken ein Aufspalten der einzelnen Moleküle:



Kommt der dissoziierte Schwefelwasserstoff mit einem  $\text{O}^-$  Ion in Kontakt, entsteht Wasser und elementarer Schwefel:



Der elementare Schwefel wird in die Aktivkohle eingelagert.

Die Aktivkohle kann maximal mit einem Kilogramm Schwefel pro Kilogramm Aktivkohle beladen werden. In der Praxis werden Beladungen zwischen 0,2 und 0,5



$\text{kg}_{\text{Schwefel}}/\text{kg}_{\text{Aktivkohle}}$  erreicht, da mit zunehmendem Schwefelgehalt die katalytische Aktivität der Aktivkohle sinkt [20]. Nach Erreichen dieser Beladung muss die Aktivkohle ausgetauscht werden. Ein großer Vorteil der Aktivkohleentschwefelung ist, dass gleichzeitig auch Siloxane und Halogenverbindungen aus dem Biogas entfernt werden.

Durch die begrenzte Beladungskapazität der Aktivkohle ( $K_{\text{Aktivkohle}}$ ), ist eine effektive Vorreinigung des Biogases von entscheidender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Entschwefelungsverfahrens. Je geringer die zu entfernende Schwefelwasserstoffmenge aus dem Biogas ist, desto geringer ist der Verbrauch an Aktivkohle. Aus diesem Grund empfiehlt sich eine ständige rechnerische Überprüfung des Aktivkohleverbrauchs ( $\dot{m}_{\text{Aktivkohle}}$ ) nach Gl 2-22. Ist das Vorlagevolumen  $m_{\text{Vorlage}}$  bekannt (in der Regel 50 kg/Motor), lässt sich die Standzeit bis zum nächsten Austausch  $t_{\text{Standzeit}}$  nach Gl. 2-23 berechnen.

$$\dot{m}_{\text{Aktivkohle}} = \frac{24}{K_{\text{Aktivkohle}}} \cdot \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} \left( \Delta H_2\text{S}(\text{g}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \cdot 10^{-6} \right) \quad \text{Gl 2-22}$$

$\dot{m}_{\text{Aktivkohle}}$	[kg/Tag]	Aktivkohleverbrauch
$K_{\text{Aktivkohle}}$	[kg/kg <sub>Aktivkohle</sub> ]	Beladungskapazität Aktivkohle (=0,35 – 0,4)
$M_{\text{S}}$	[g/mol]	Molmasse Schwefel (=32)
$M_{\text{H}_2\text{S}}$	[g/mol]	Molmasse Schwefelwasserstoff (=34)
$\rho_{\text{H}_2\text{S}}$	[mg/ml]	Dichte Schwefelwasserstoff (Gl 2-13)
$\Delta H_2\text{S}(\text{g})$	[ppm]	entfernter Schwefelwasserstoff aus dem Biogas: H <sub>2</sub> S(g) vor dem Filter minus H <sub>2</sub> S(g) nach dem Filter
$\dot{V}_{\text{Biogas}}$	[m <sup>3</sup> /h]	Volumenstrom Biogas
$K_{\text{Aktivkohle}}$	[kg <sub>Schwefel</sub> /kg <sub>Aktivkohle</sub> ]	Beladungskapazität von Aktivkohle (0,2 – 0,5)

$$t_{\text{Standzeit}} = \frac{\dot{m}_{\text{Aktivkohle}}}{m_{\text{Vorlage}}} \quad [\text{Tage}] \quad \text{Gl 2-23}$$

Ein großer Nachteil des Entschwefelungsverfahrens ist, dass keine Einstellung einer tolerierten Schwefelwasserstoffkonzentration durch Variation der Einsatzmenge an Aktivkohle möglich ist. Es wird das gesamte durch den Filter geleitete Biogas weitestgehend entschwefelt, bis die Aktivkohle beladen ist. Danach findet keine Reinigung mehr statt und der Anwender ist zum Austausch gezwungen. Das Biogas wird entweder ganz entschwefelt oder gar nicht. Eine technische Möglichkeit zur Optimierung des Aktivkohleverbrauchs wäre eine Bypassführung mit Volumenstromregelung. In diesem Fall würde nur ein Teilstrom des Biogases entschwefelt. Aus technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist diese Option jedoch nur für den Einsatz vor Motoren mit hoher Schwefelwasserstofftoleranz (ab ca. 1000 ppm) anwendbar.



## 2.8 Kapitelzusammenfassung

Die mikrobielle Schwefelwasserstoffproduktion erfolgt parallel zur Methanproduktion in der methanogenen Phase des anaeroben Abbaus. Ein Eingriff in die biologischen Abbauvorgänge in dieser Phase des Prozesses führt auch zu einer Beeinträchtigung der Methanproduktion. Folglich kann die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas nur durch sekundäre Maßnahmen verringert werden.

Der produzierte Schwefelwasserstoff steht im Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase im Fermenter. Schwefelwasserstoff ist sehr gut in Wasser löslich, die sich einstellende Gasphasenkonzentration ist hauptsächlich abhängig vom pH-Wert der Lösung und der Temperatur. Die in landwirtschaftlichen Biogasanlagen auftretenden Flüssigphasenkonzentrationen beeinträchtigen Literaturangaben zufolge nicht die Methanproduktion.

Das in landwirtschaftlichen Biogasanlagen am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration ist die Luftentschwefelung. Der im Luftstrom zugeführte Sauerstoff wird zur biologischen Umwandlung des Schwefelwasserstoffs benötigt. Allerdings kann nur gelöster Sauerstoff von den entschwefelnden Mikroorganismen aufgenommen werden. Die Bilanzierung der Luftentschwefelung unter idealen Bedingungen ist im Kapitel 2.4 erläutert. Für die Parameter spezifische Oberfläche der Phasengrenzfläche  $S$  und Eindringtiefe des Sauerstoffs  $x$  wurden Werte angenommen, die in einer Versuchsanlage zu überprüfen sind. Im praktischen Anlagenbetrieb ist dies nicht möglich. Auch ist nicht geklärt, welcher Anteil des verbrauchten Sauerstoffs auf die entschwefelnden Mikroorganismen zurückgeführt werden kann, da sich in jedem Fermenter auch fakultativ anaerobe Bakterien ansiedeln. Nur in einer entsprechend ertüchtigten Versuchsanlage besteht die Möglichkeit die vorgestellten mathematischen Grundlagen zur Bilanzierung der Luftentschwefelung besser an die Realität anzupassen.

In der Praxis werden häufig von den Betreibern landwirtschaftlicher Biogasanlagen Eisensalze zur Unterstützung der Luftentschwefelung eingesetzt. Für die Bilanzierung des notwendigen Eisenzusatzes zur Einstellung der gewünschten Reinigungsleistung ist der Faktor  $\beta$  für die stöchiometrische Überdosierung zu berücksichtigen. In der Literatur werden Werte zwischen 1,7- und 5-facher Überdosierung als praktisch notwendig erachtet. Die Höhe des Faktors der Überdosierung wird insbesondere durch die Verteilung der Eisensalze im Fermenter beeinflusst und wird damit zu einer anlagenspezifischen Größe. Durch Variation der Zugabemenge sowie gleichzeitigen Veränderungen in der Durchmischungsintensität lässt sich der Wert bestimmen und optimieren.

Das Verfahrensprinzip der biologischen Gaswäsche entspricht dem der Luftentschwefelung, das Unterscheidungsmerkmal ist die Realisierung in einem separaten



Reaktor (Wäscher). Dadurch wird eine bessere Prozessführung durch genauere Einstellung der Verfahrensparameter ermöglicht. Erkennbar ist dies an der im Vergleich zur Luftentschwefelung höheren Luftzugabe (Gaswäsche 10-12 %, Luftentschwefelung 2-4 % des Biogasstroms) sowie dem sehr niedrigen pH-Wert der Waschlösung (ca. 1,5). Der apparative Aufwand ist prinzipbedingt um ein Vielfaches höher, so dass der Einsatz nur an größeren Anlagen mit hohen Durchsätzen wirtschaftlich sinnvoll ist.

Die Schwefelwasserstoffentfernung mit Aktivkohle ist ein sehr effektives Verfahren, es werden sehr gute Reinigungsleistungen erreicht. In der Literatur wird die Beladungskapazität mit  $0,2 - 0,5 \text{ kg}_{\text{Schwefel}}/\text{kg}_{\text{Aktivkohle}}$  angegeben. Bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Rohgas kann das Verfahren ohne eine effektive Vorreinigung nicht wirtschaftlich eingesetzt werden. Ein prinzipbedingter Nachteil des Verfahrens ist, dass die Einstellung einer gewünschten Schwefelwasserstoffkonzentration im Reingas mit vertretbarem Aufwand nicht möglich ist. Es wird entweder ganz entschwefelt oder gar nicht. Mit der in Kapitel 2-7 vorgestellten Möglichkeit der Verbrauchsbilanzierung, lassen sich die Austauschintervalle des Filtermaterials an wechselnde Schwefelwasserstoffdurchsätze anpassen.

### 3 Schwefelwasserstoff im Biogas – Situation im Freistaat Sachsen

#### 3.1 Vorbemerkungen

Zur Erfassung der Schwefelwasserstoffproblematik in landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Freistaat Sachsen wurde eine Betreiberumfrage durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Umfrage, im November 2005, waren 49 landwirtschaftliche Biogasanlagen in Betrieb. Für die Befragung wurden alle 49 Anlagenbetreiber angeschrieben, davon haben 24 Betreiber geantwortet. Damit liegt die Rücklaufquote bei 49 %, die Umfrageergebnisse sind repräsentativ. Die nachfolgenden Ausführungen und Darstellungen beziehen sich auf diejenigen Anlagen, die den Fragebogen ausgefüllt haben, Prozentangaben sind immer auf die 24 Anlagen bezogen.

#### 3.2 Auswirkungen des Schwefelwasserstoffs

Die mittlere Schwefelwasserstoffkonzentration *nach der Entschwefelung* zeigt Abbildung 3-1. Im Durchschnitt liegt die Reingaskonzentration in den sächsischen Anlagen bei 450 ppm.

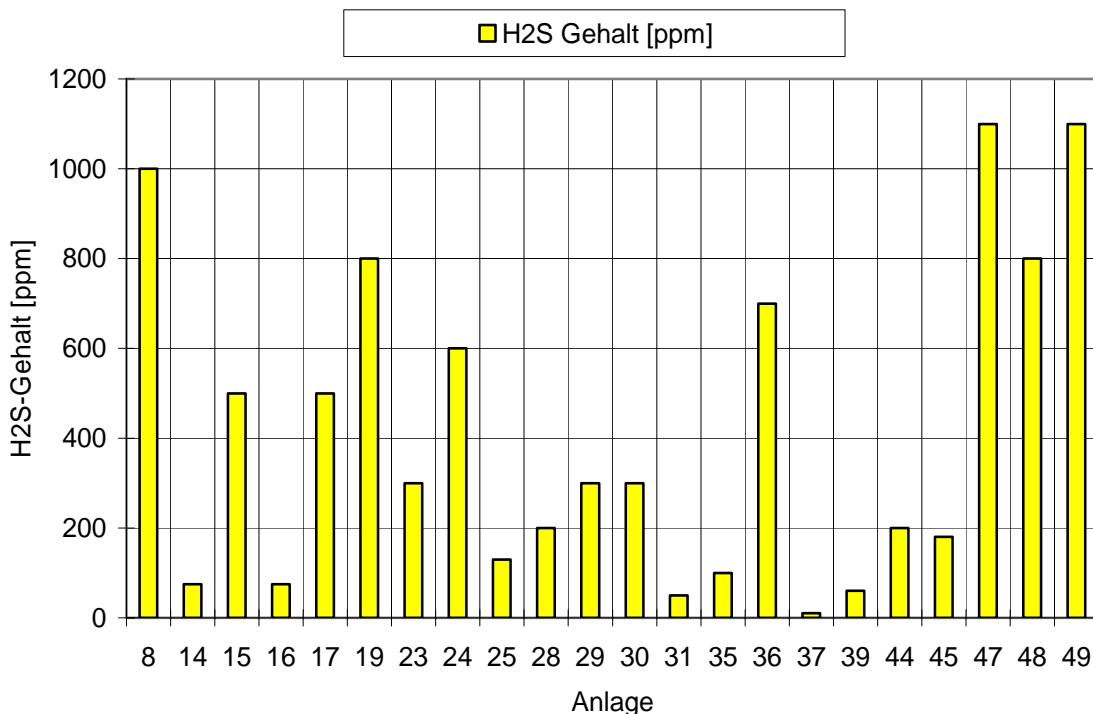


Abbildung 3-1: Schwefelwasserstoffkonzentrationen in sächsischen Anlagen nach der Entschwefelung

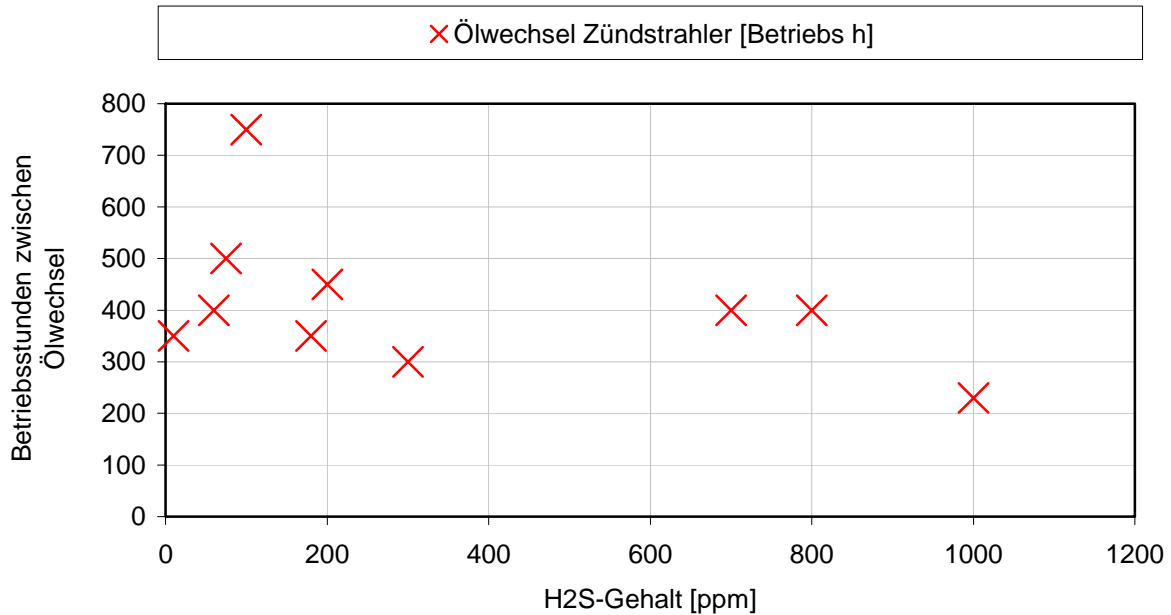


Abbildung 3-2: Betriebsstunden zwischen den Ölwechseln bei Zündstrahlmotoren in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>S-Gehalts im Reingas

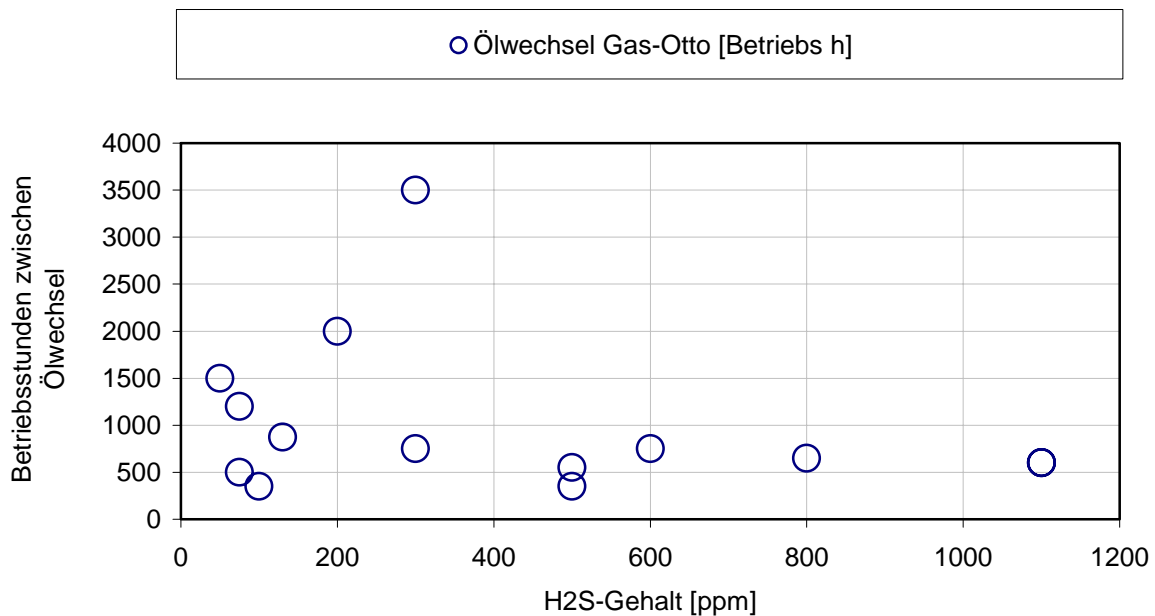


Abbildung 3-3: Betriebsstunden zwischen den Ölwechseln bei Gas-Otto-Motoren in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>S-Gehalts im Reingas





Hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas führen bei der energetischen Nutzung im BHKW zu erhöhten Verschleißerscheinungen des Motorenöls. In Abbildung 3-2 und 3-3 sind die Betriebsstunden zwischen den Ölwechseln in Abhängigkeit der Reingaskonzentration für Zündstrahl- sowie Gas-Otto-Motoren dargestellt. Ab 300 ppm verkürzen sich die Ölwechselintervalle.

In Auswertung der Betreiberumfrage wurde versucht, Abhängigkeiten zwischen den Betriebsparametern der Biogasanlagen und der Schwefelwasserstoffkonzentration zu finden. Dabei wurden die folgenden Betriebsparameter herangezogen:

- Gärtemperatur
- Substratzufuhr (spezifisch [ $\text{m}^3_{\text{Substrat}}/(\text{m}^3_{\text{Reaktorvolumen}} \cdot \text{d})$ ] und absolut [ $\text{m}^3/\text{d}$ ])
- Verweilzeit des Substrats
- Gasproduktion (spezifisch [ $\text{m}^3_{\text{Gas}}/(\text{m}^3_{\text{Reaktorvolumen}} \cdot \text{d})$ ] und absolut [ $\text{m}^3/\text{h}$ ])
- Homogenisierungsintervalle
- Anteil an zugegebenen Co-Fermenten

In keinem Fall konnte ein eindeutiger Zusammenhang zur Schwefelwasserstoffkonzentration hergestellt werden. Dies ist insofern plausibel, als das in der Gesamtheit der sächsischen Biogasanlagen eine Vielzahl von verfahrenstechnischen Betriebszuständen und Anlagenkonfigurationen realisiert ist.

### **3.3 Überblick über die eingesetzten Entschwefelungsverfahren**

Alle landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Freistaat Sachsen verfügen über eine Entschwefelung. Die folgenden Verfahren werden eingesetzt:

- Einblasen von Luft in den Gasraum des Fermenters (Luftentschwefelung)
- Zugabe von Eisensalzen (Eisensalzentschwefelung) in Verbindung mit der Luftentschwefelung
- Entschwefelung an Aktivkohle in Verbindung mit der Luftentschwefelung
- nasse Gaswäsche im biologischen Wäscher (Biowäscher), teilweise auch in Verbindung mit der Luftentschwefelung

In Abbildung 3-4 sind die Häufigkeit der Verfahren sowie die zugehörigen Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Mittelwert, Maximalwert, Minimalwert) dargestellt. An 96% der Anlagen ist die Luftentschwefelung installiert, vielfach in Kombination mit der Eisensalz- (37,5%) und Aktivkohleentschwefelung (12,5%). Selbst von den 4 Anlagen, die die biologische Gaswäsche einsetzen, verfügen zwei über die Luftentschwefelung. Die Optimierung der Luftentschwefelung hat demzufolge das größte Potenzial für eine kurzfristige Verbesserung der Schwefelwasserstoffproblematik. Das Verfahren ist an der überwiegenden Mehrzahl der Anlagen im Freistaat Sachsen

installiert und die durchsatzabhängigen Kosten nachfolgender Reinigungsschritte lassen sich durch eine gute Vorreinigung entscheidend verringern.

Der Wirksamkeit von Eisensalzen zur Biogasentschwefelung ist abhängig von der zudosierten Menge (Abbildung 3-5). Nur durch eine hohe Eisensalzzufuhr wird eine wirksame Reduktion des H<sub>2</sub>S Gehalts erreicht. Die Tatsache, dass die Eisensalzent- schwefelung immer in Verbindung mit der Luftentschwefelung angewendet wird, lässt in diesem Zusammenhang auf große Defizite bei der Luftentschwefelung schließen. Gleiches gilt für den Einsatz von Aktivkohle. Die Schwefelwasserstoffkonzentration vor dem Aktivkohlefilter ist mit 700-800 ppm an den sächsischen Anlagen überdurchschnittlich hoch (Abbildung 3-4).

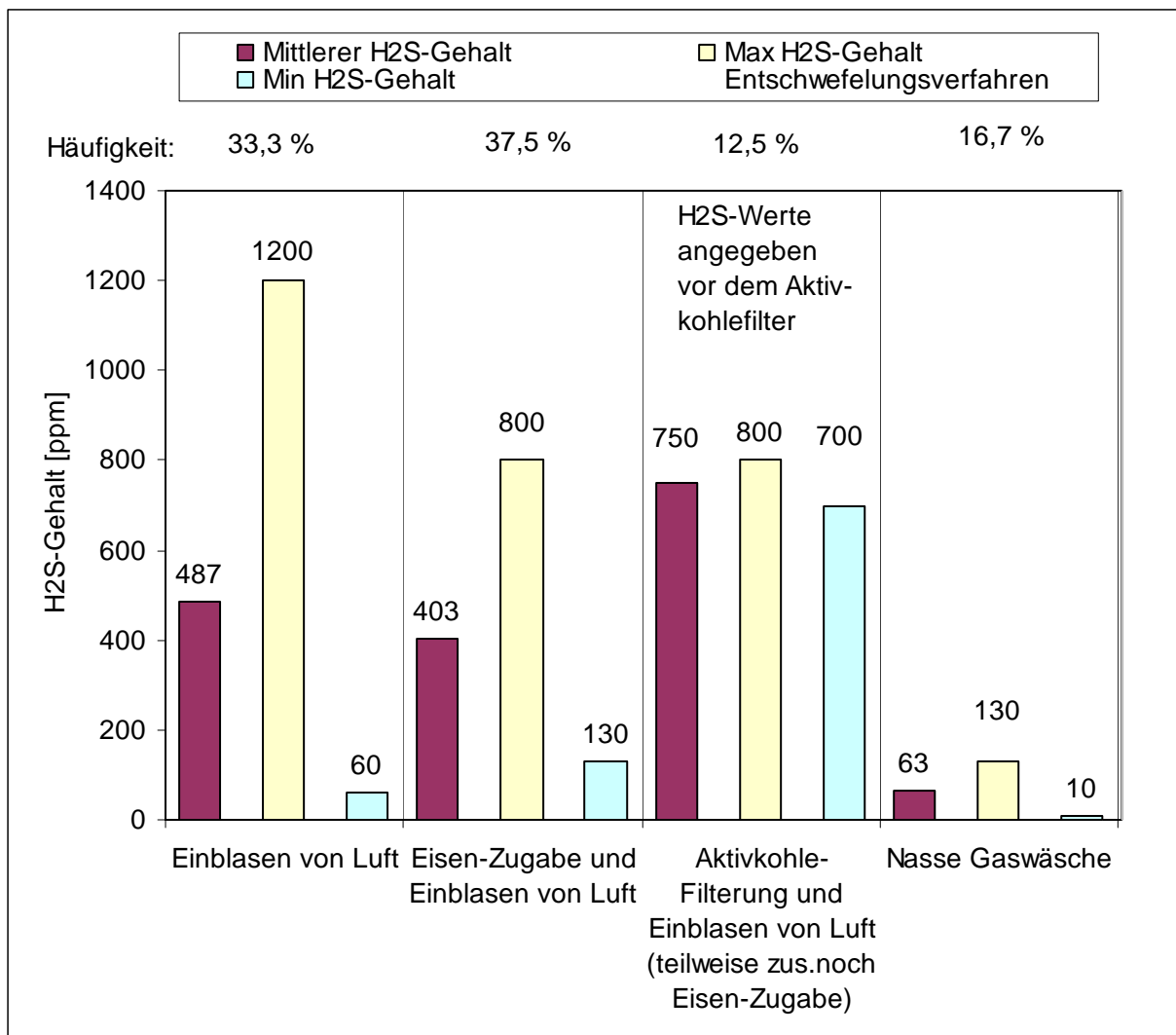


Abbildung 3-4: Schwefelwasserstoffkonzentrationen in Abhängigkeit des Entschwefelungsverfahrens

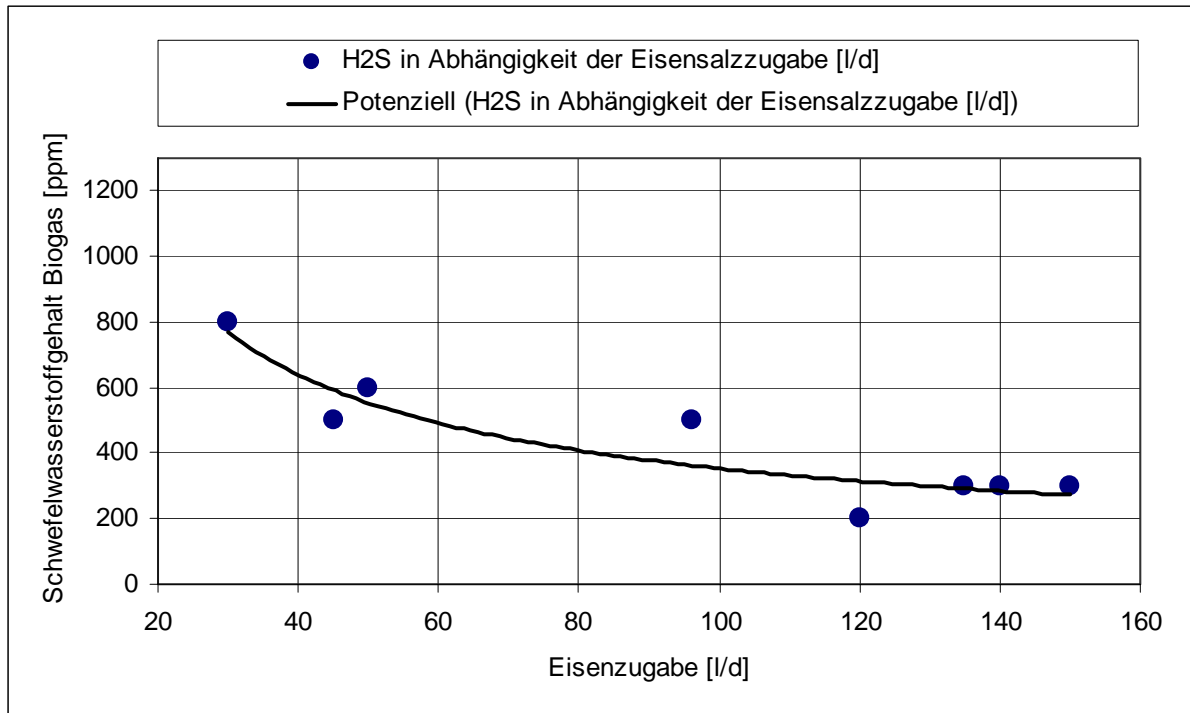


Abbildung 3-5: H<sub>2</sub>S-Gehalt in Abhängigkeit der Eisensalzzugabe (in Kombination mit interner biologischer Entschwefelung)

### 3.4 Luftentschwefelung in der Praxis

An 33,3 % der Anlagen ist ausschließlich die biologische Luftentschwefelung installiert. Abbildung 3-6 zeigt die Schwefelwasserstoff- und Restsauerstoffkonzentration, die Verweilzeit des Gases in der Anlage sowie die realisierten Einbauten. Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen niedrigen Schwefelwasserstoffkonzentrationen und Einbauten zur Oberflächenvergrößerung. Lediglich die Anlage mit den Einbauten „Schwimmkugeln“ weist einen sehr hohen Schwefelwasserstoffgehalt auf, der im Bereich der Anlagen ohne Einbauten liegt.

In Abbildung 3-7 ist die Schwefelwasserstoffkonzentration über den Sauerstoffrestgehalt im Biogas dargestellt. Abbildung 3-8 zeigt den Zusammenhang zwischen Sauerstoffverbrauch und Schwefelwasserstoffkonzentration. Es ergeben sich zum teil widersprüchliche Aussagen. Die Anlage mit durchschnittlich 60 ppm Schwefelwasserstoff und 1,6 % Restsauerstoff im Biogas hat einen Sauerstoffverbrauch von 0 % (Anlagennummer 39 in Abbildung 3-6). Des Weiteren zeigen Anlagen mit hohem Sauerstoffverbrauch zum Teil ähnliche Schwefelwasserstoffwerte wie die Anlagen mit auffallend geringem Sauerstoffverbrauch. Es ist zu vermuten, dass es an vielen Anlagen Probleme mit der Messtechnik gibt und die genauen Betriebsparameter der Entschwefelung nicht bekannt sind.

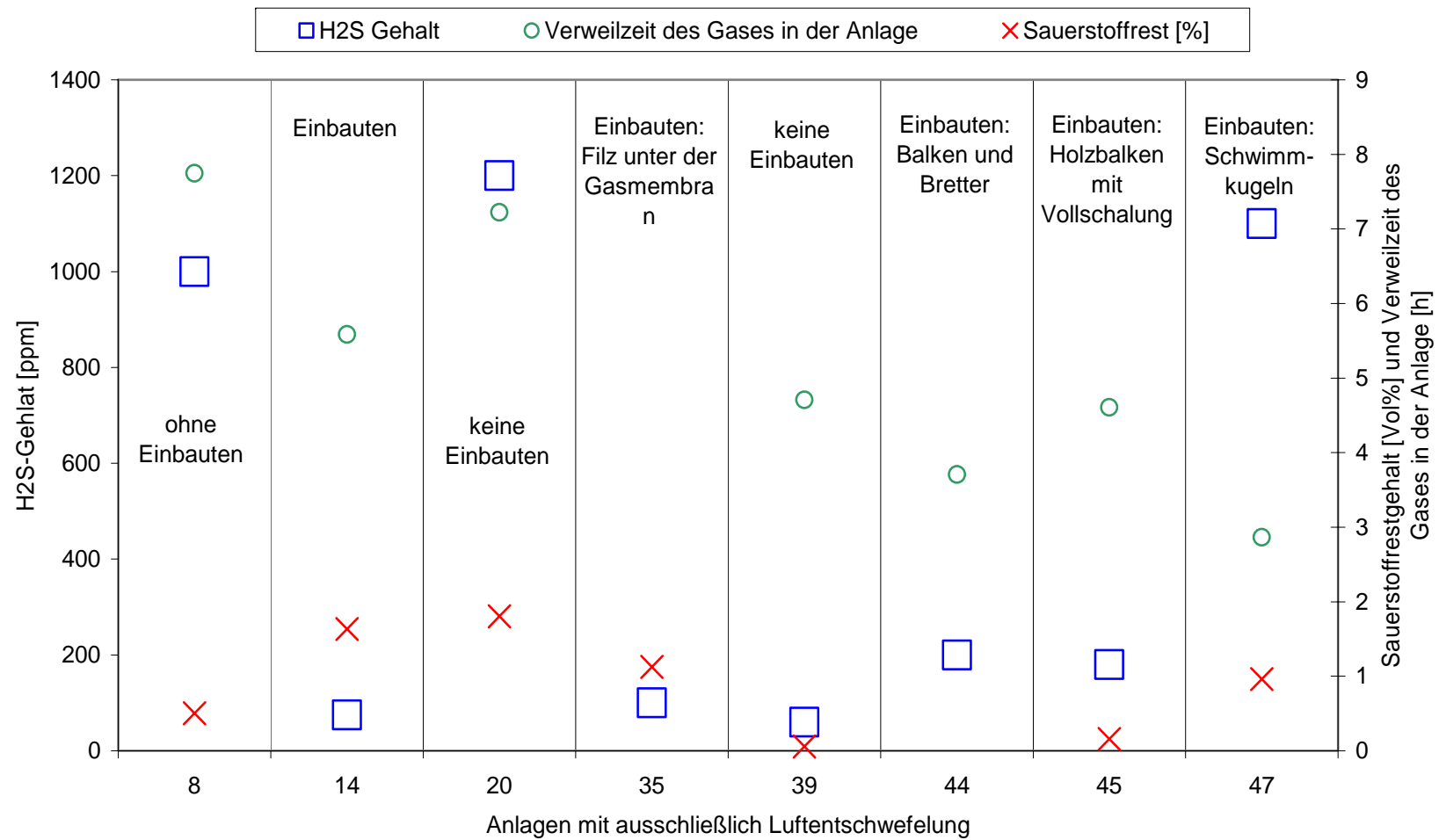
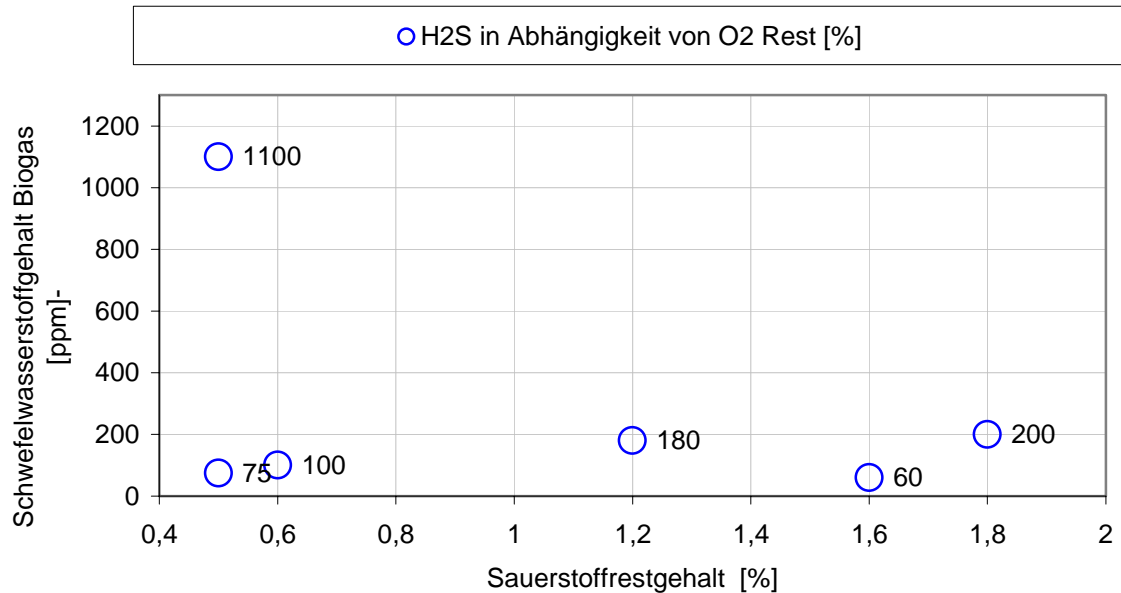
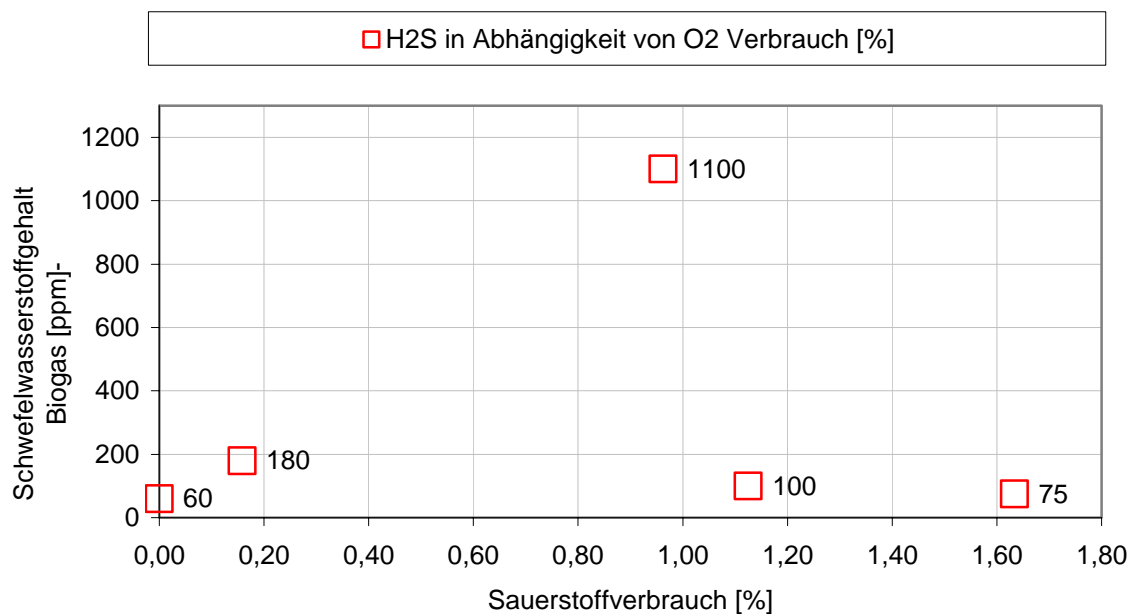


Abbildung 3-6: Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffrestkonzentration in den mit ausschließlich Luftentschwefelung



**Abbildung 3-7: Schwefelwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffrest im Reingas bei der biologischen Luftentschwefelung**



**Abbildung 3-8: Schwefelwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffverbrauch im Reingas der biologischen Luftentschwefelung**



Aus dem geringen Informationsgehalt der Abbildungen 3-6 bis 3-8 ist zu schlussfolgern, dass die wichtigen Prozessgrößen der Luftentschwefelung (Sauerstoffverbrauch, Sauerstoffrestkonzentration, Verweilzeit des Gases) an vielen Anlagen nur ungenügend oder gar nicht bekannt sind. Die Ursache liegt vermutlich in der Messtechnik begründet. Es kommt entweder gar keine Messtechnik zum Einsatz oder es werden falsche Werte gemessen. Für viele Anlagen wurde ein negativer Sauerstoffverbrauch berechnet. Eine tieferegehende Auswertung der Betreiberumfrage bezüglich der Luftentschwefelung wird aus diesem Grund als nicht zielführend angesehen.

Die persönlichen Erfahrungen aller Anlagenbetreiber, die die Luftentschwefelung einsetzen (allein und in Kombination mit anderen Verfahren) enthält Tabelle 3-1:

**Tabelle 3-1: Erfahrungen der Anlagenbetreiber mit der Luftentschwefelung**

Anlage	Erfahrung des Betreibers (Angabe im Fragebogen)	pos./neg.
8	unzureichend	-*
13	funktioniert, reagiert träge	-
14	sehr gut	+**
15	Luft vermindert CH <sub>4</sub> -Zahl, erhöhter Fermenterverschleiß, Schwefelablagerungen an tragenden Teilen	-
16	gut	+*
17	Schwankungen bei extrem niedrigen Außentemperaturen	0***
19	unzureichend	-
23	nur Teillösung, Besiedlungsflächen fehlen	-
24	unzureichend	-
28	nicht ausreichend, Korrosionsfördernd	-
29	stark Temperaturabhängig	0
30	funktioniert nur bei genügend Besiedlungsfläche	0
35	ausreichend	+
36	allein unzureichend	-
39	funktioniert sehr gut	+
44	scheint zu funktionieren	0
45	im Winter höhere H <sub>2</sub> S Werte	0
47	unzureichend	-

- = negative Erfahrung    + = positive Erfahrung    0 = positiv mit Einschränkung

50 % der Anlagenbetreiber haben negative Erfahrungen (-) mit der Luftentschwefelung, 22 % gaben an, das Verfahren funktioniere gut (+). Die Angaben der verbleibenden 28 % der Anlagenbetreiber beinhalteten v.a. Einschränkungen, so dass insgesamt von einer positiven Erfahrung auszugehen ist (0 = positive Erfahrungen mit Einschränkungen).



### 3.5 Kombinierte Eisensalz- und Luftentschwefelung in der Praxis

An 37,5 % der Biogasanlagen werden Eisensalze zur Biogasentschwefelung eingesetzt. Dies geschieht immer in Verbindung mit der Luftentschwefelung. Die von den Betreibern dieser Anlagen gemachten Angaben bezüglich der Schwefelwasserstoffkonzentration, des Eisenverbrauchs, der Restsauerstoffkonzentration sowie der Verweilzeit des Gases sind überblicksartig in Abbildung 3-9 dargestellt. Zur Charakterisierung des Einflusses der Luftentschwefelung auf den Gesamtentschwefelungsprozess ist in den Abbildungen 3-10 und 3-11 die Schwefelwasserstoffkonzentration über der Restsauerstoffkonzentration bzw. dem Sauerstoffverbrauch aufgetragen. Auch in diesen Diagrammen tritt die bereits bei den Anlagen mit reiner Luftentschwefelung festgestellte Unschärfe der Datengrundlage auf. Generell lässt sich jedoch feststellen, dass der Sauerstoffverbrauch der Luftentschwefelung in der Mehrzahl der Anlagen sehr gering ist.

In Abbildung 3-5 ist bereits der eindeutige Zusammenhang zwischen der Zugabemenge an Eisensalz und der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas dargestellt. Mit steigender Eisensalzzugabe sinkt die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase. Auffallend ist, dass bei einer Überschreitung der Zugabemenge von 100 l/d keine weitere Verbesserung der H<sub>2</sub>S-Entfernung aus der Gasphase erreicht wird. Diese Tatsache geht einher mit der in Kapitel 2.5 getroffenen Aussage, dass bei hoher Eisensalzzugabe vermehrt Phosphate und Karbonate gebildet werden. Zuviel dosiertes Eisensalz steht somit für eine wirksame Schwefelwasserstoffbindung nicht zur Verfügung.

**Tabelle 3-2: Erfahrungen der Anlagenbetreiber mit der Eisensalzenschwefelung**

Anlage	Erfahrung des Betreibers (Angabe im Fragebogen)	pos./neg.
13	geht prima	+++
15	schnelle Wirkung	+
17	nur in Verb. mit Luftzufuhr	0 <sup>***</sup>
19	unerwünscht	-*
23	Teillösung, Teuer	-
24	unzureichend	-
28	wirksam	+
29	langanhaltend	+
30	auf Dauer zu teuer	-

- = negative Erfahrung    + = positive Erfahrung    0 = positiv mit Einschränkung

Die Erfahrungen der Anlagenbetreiber mit der Eisensalzenschwefelung streuen analog zu den Erfahrungen mit der Luftentschwefelung (Tabelle 3-2). 44,5% der Anlagenbetreiber haben negative Erfahrungen, insbesondere bezüglich der Verfahrenskosten. Weitere 44,5 % der Anlagenbetreiber bewerten die Eisensalzenschwefelung positiv, ein Anlagenbetreiber bewertet positiv mit Einschränkungen.

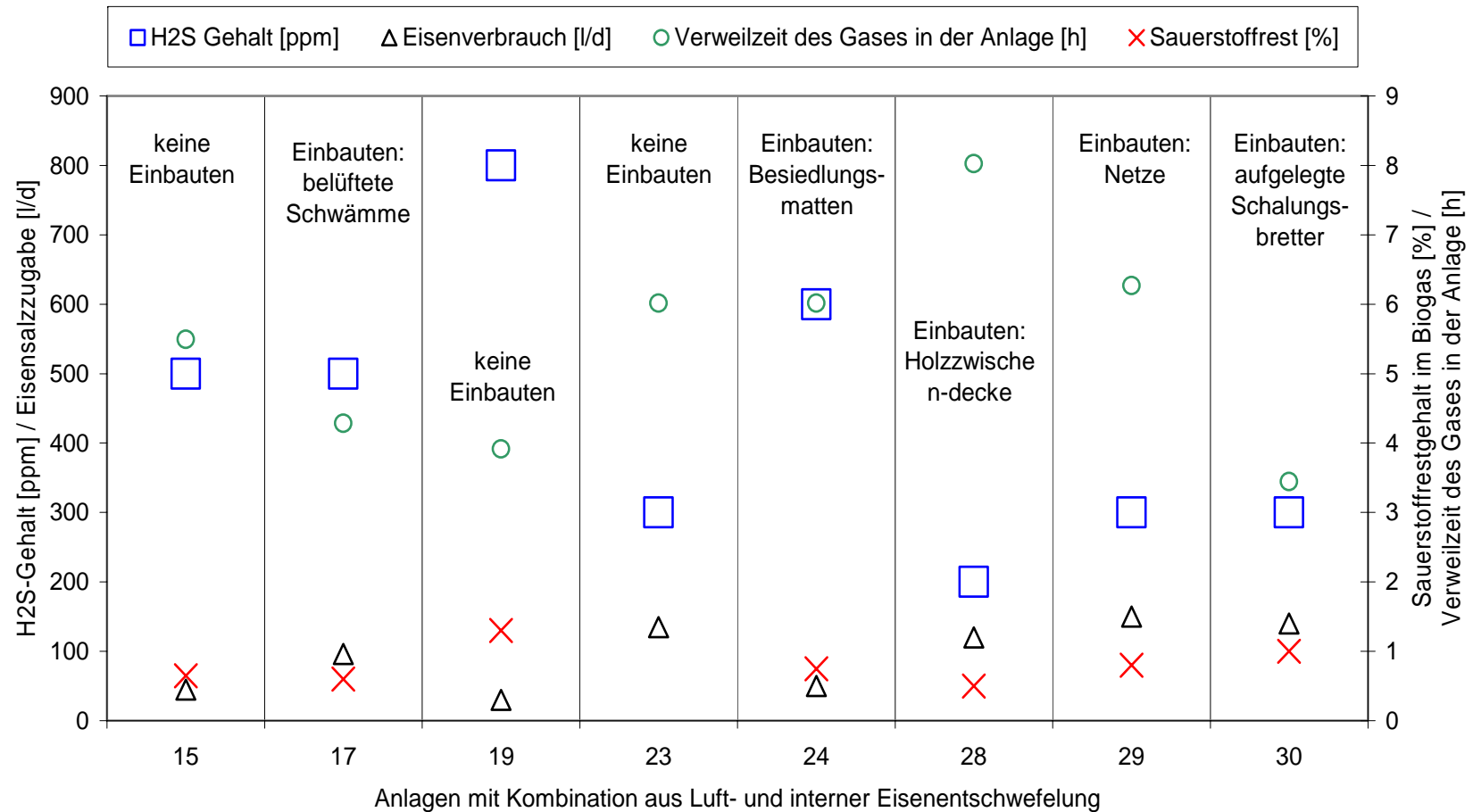


Abbildung 3-9: Schwefelwasserstoff und Sauerstoffrestkonzentration sowie Eisenverbrauch in den mit kombinierter Luft- und Eisensalzen-schwefelung



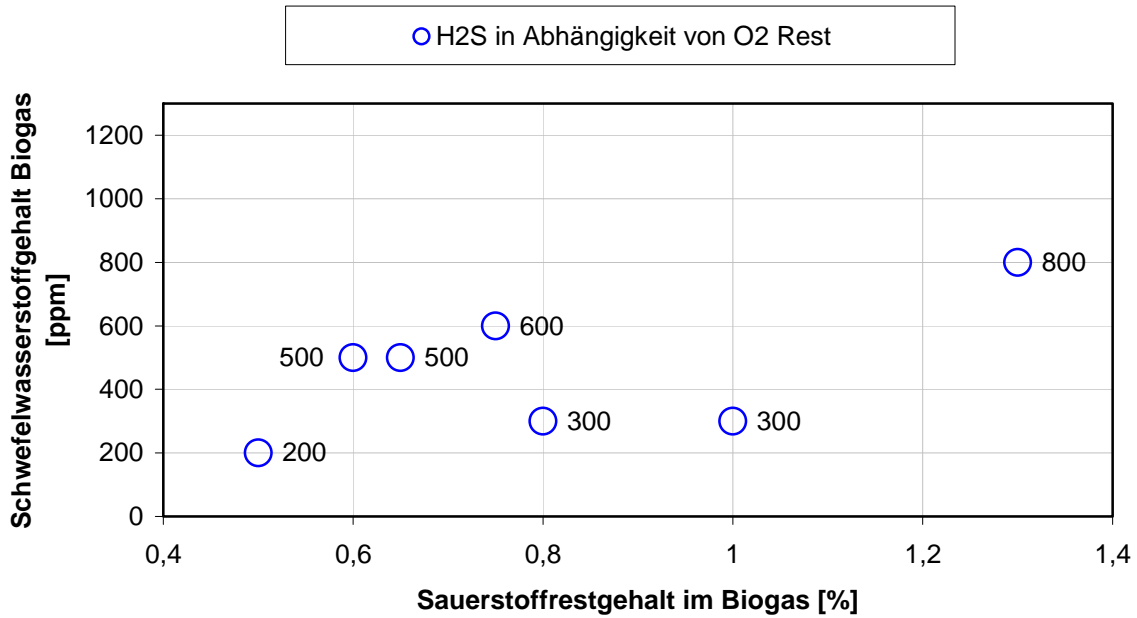


Abbildung 3-10: Schwefelwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffrest im Reingas bei der Kombination aus biologischer Luft- und Eisensalzenschwefelung

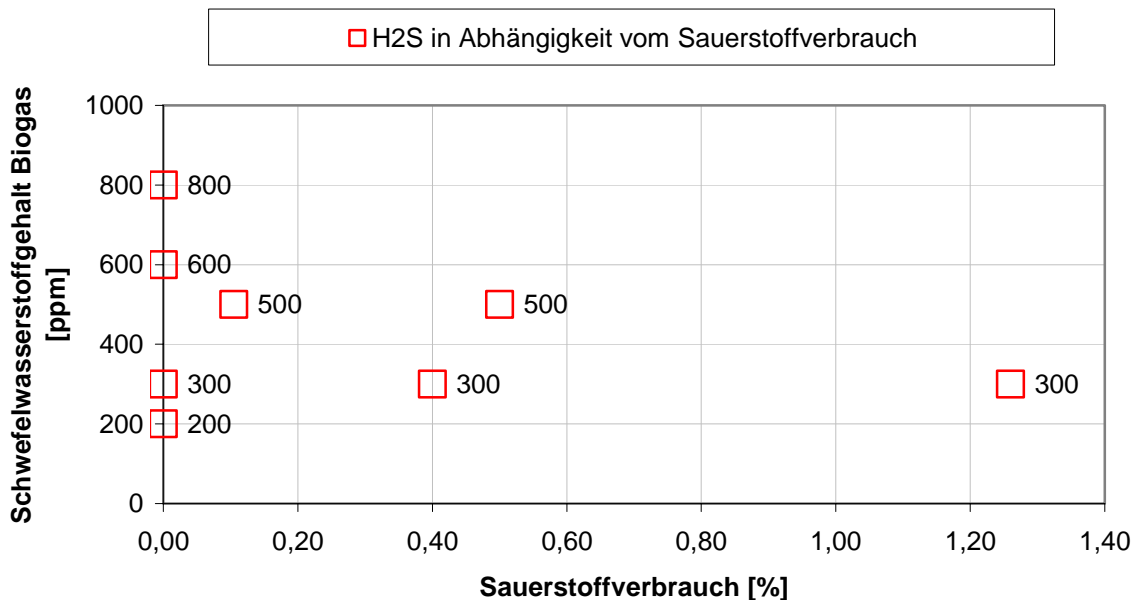
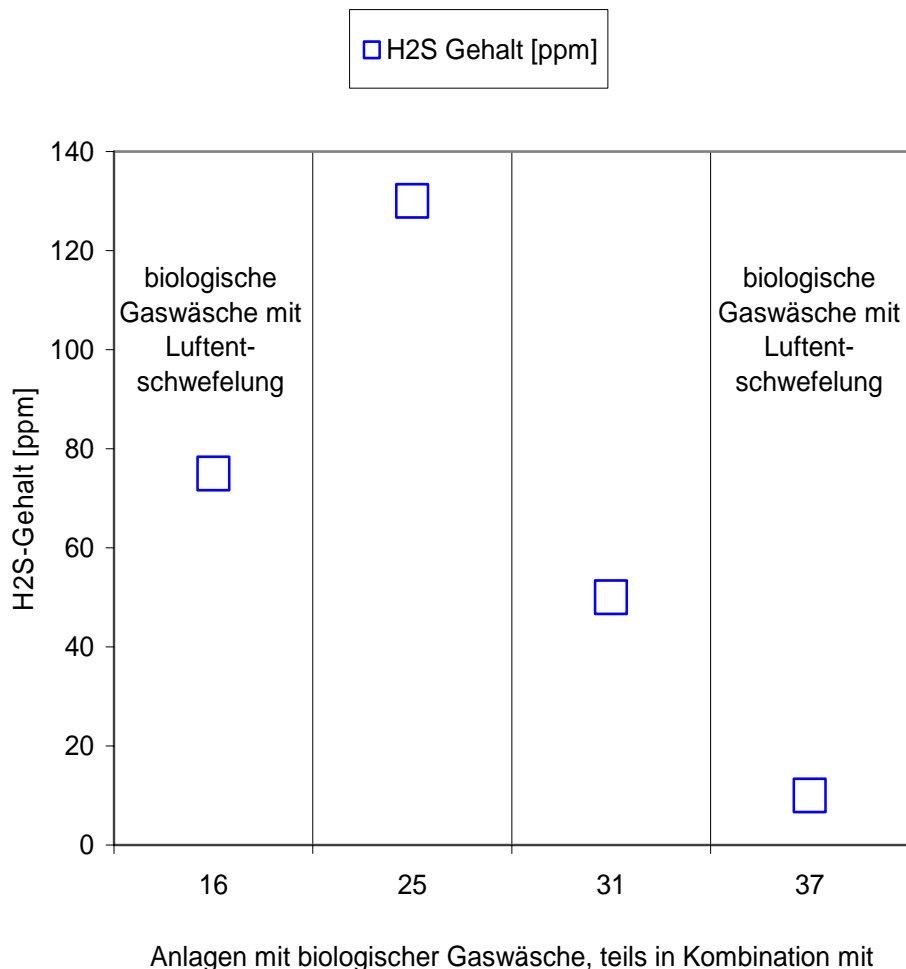


Abbildung 3-11: Schwefelwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffverbrauch im Reingas bei der Kombination aus biologischer Luft- und Eisensalzenschwefelung

### 3.6 Biologische Gaswäsche und Luftentschwefelung in der Praxis

An 16,7 % der Biogasanlagen wird mittels biologischer Gaswäsche entschwefelt. Dies geschieht an 2 Anlagen in Verbindung mit der Luftentschwefelung als Vorreinigungsschritt (Abbildung 3-12).

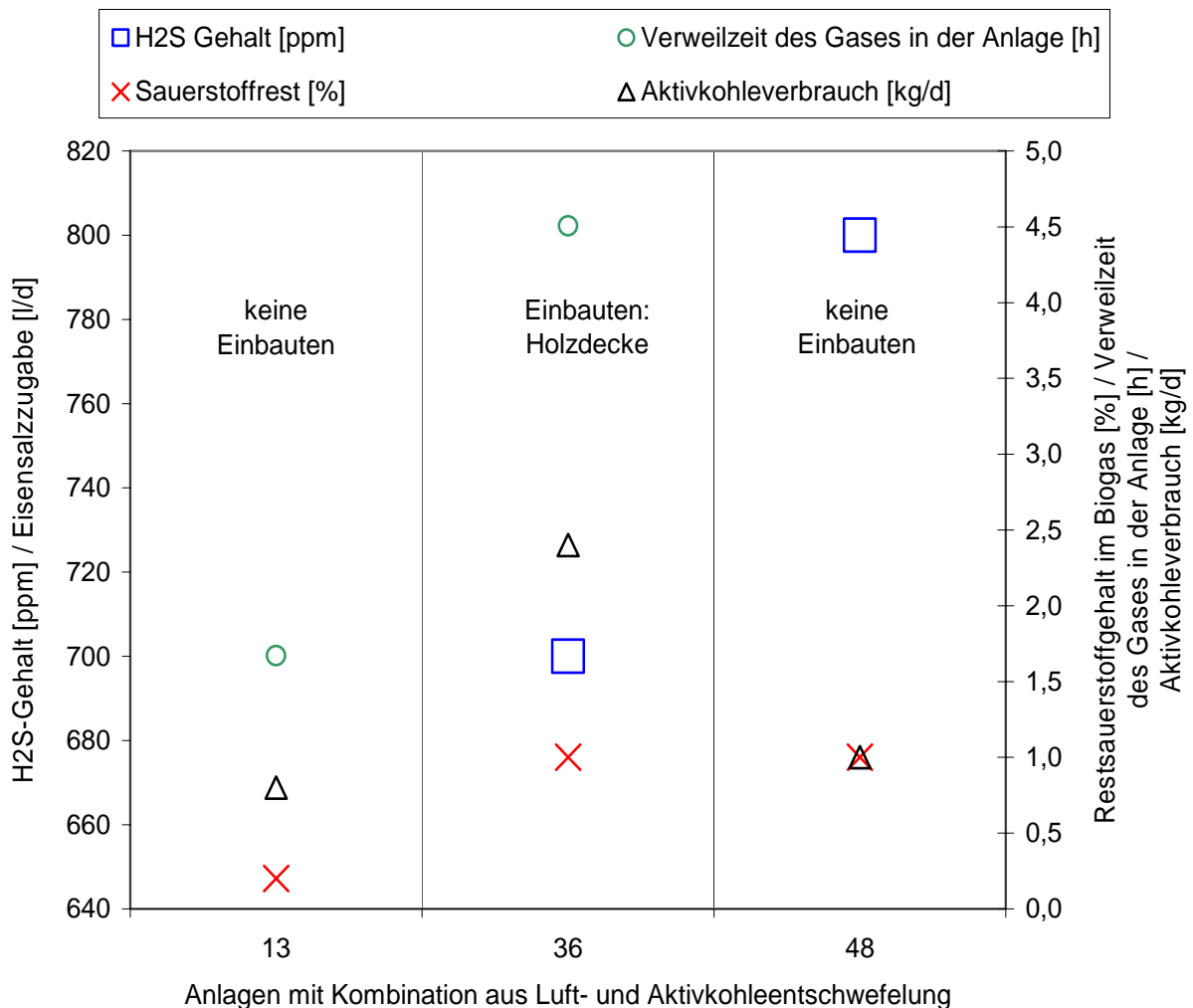


**Abbildung 3-12: Schwefelwasserstoffkonzentration in den Anlagen mit biologischer Gaswäsche, teils in Kombination mit der Luftentschwefelung**

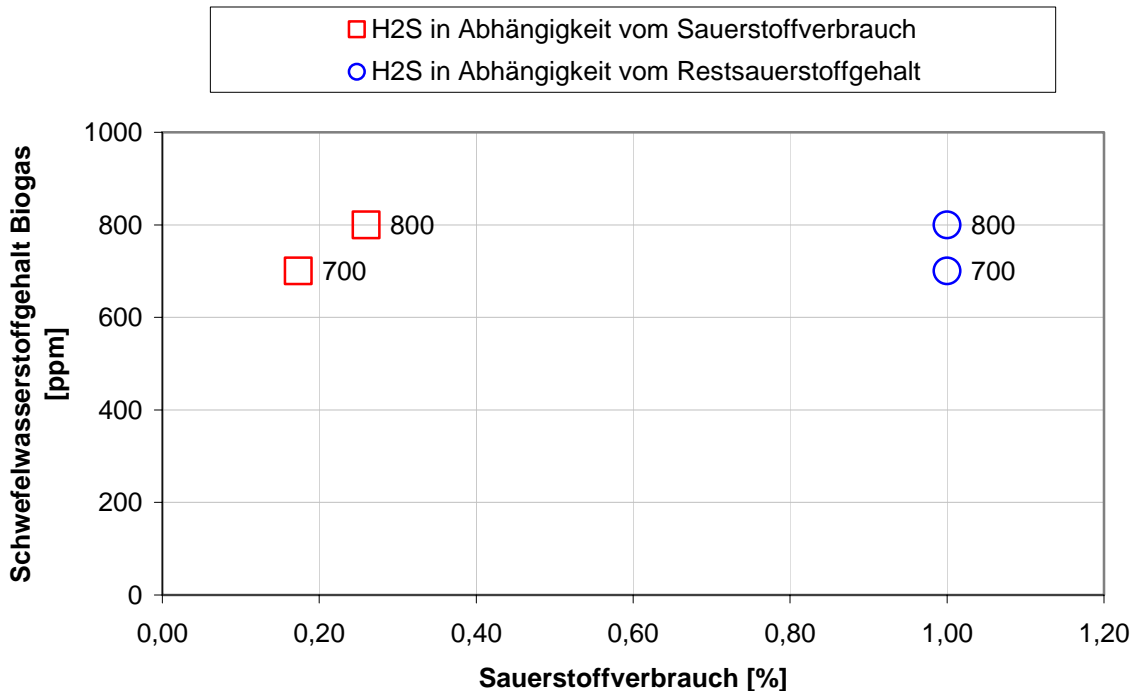
In Auswertung von Abbildung 3-12 ist festzustellen, dass die biologische Gaswäsche ist ein sehr effektives Verfahren zur wirksamen Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ist. Auch die Erfahrungen der Anlagenbetreiber sind durchweg positiv. Eine Einschränkung bestand in der hohen Gasfeuchte des entschwefelten Gases.

### 3.7 Kombinierte Aktivkohle- und Luftentschwefelung in der Praxis

An 12,5 % der Biogasanlagen wird Aktivkohle zur Biogasentschwefelung eingesetzt. Dies geschieht an allen Anlagen in Verbindung mit der Luftentschwefelung als Vorreinigungsschritt. In Abbildung 3-12 sind die von den Betreibern dieser Anlagen gemachten Angaben dargestellt. Abbildung 3-13 zeigt die Parameter der Luftentschwefelung. Auch bei dieser Kombination der Entschwefelungsverfahren ist festzustellen, dass die Luftentschwefelung nur ungenügend funktioniert und keine effektive Vorreinigung gewährleistet. Der Sauerstoffverbrauch in den Anlagen ist mit 0,17 % bzw. 0,28 % als sehr gering einzustufen. Dies wirkt sich negativ auf den Aktivkohleverbrauch und damit auf die Wirtschaftlichkeit der gesamten Anlage aus.



**Abbildung 3-13: Schwefelwasserstoff und Sauerstoffrestkonzentration sowie Aktivkohleverbrauch in den mit kombinierter Luft- und Aktivkohleentschwefelung**



**Abbildung 3-14: Schwefelwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffverbrauch und der Sauerstoffrestkonzentration an den Anlagen mit kombinierter Luft- und Aktivkohleentschwefelung**

Die Erfahrungen der Anlagenbetreiber mit der Aktivkohleentschwefelung sind aus verfahrenstechnischer Sicht durchweg positiv, da „sicher“ entschwefelt wird und zusätzliche Schadgase aus dem Biogas entfernt werden ( $\text{NH}_3$ ). Bemängelt wurde der hohe Verbrauch, so dass sich ein insgesamt ausgeglichenes Verhältnis zwischen positiven und negativen Bewertungen ergibt.

### 3.8 Kapitelzusammenfassung

Alle Biogasanlagen im Freistaat Sachsen setzen ein oder mehrere Verfahren zur Biogasentschwefelung ein. Eine gründliche Entschwefelung ist Voraussetzung um kostspieligen Reparaturen und stark verkürzten Ölwechselintervallen an den Blockheizkraftwerken vorzubeugen. Die Luft- und die Eisensalzenschwefelung sind die häufigst eingesetzten Verfahren zur Biogasentschwefelung im Freistaat Sachsen.

Die Erfahrungen der Anlagenbetreiber mit den einzelnen Entschwefelungsverfahren zeigen ein insgesamt uneinheitliches Bild. Das Verhältnis zwischen positiven und negativen Bewertungen ist für die Verfahren der Luft-, Eisensalz- und Aktivkohleentschwefelung ausgeglichen. Die biologische Gaswäsche wurde von allen Anwendern positiv eingeschätzt.



Das im Freistaat Sachsen am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Biogasentschwefelung ist die Luftentschwefelung. 33,3 % der Anlagen setzen ausschließlich dieses Verfahren ein. 58,4 % der Biogasanlagen im Freistaat Sachsen nutzen die Luftentschwefelung in Kombination mit anderen Verfahren. Insgesamt ist an 91,7 % der Anlagen eine Luftentschwefelung installiert. Damit erhält die Optimierung dieses Entschwefelungsverfahrens oberste Priorität.

Auffallend ist die Unschärfe der in der Praxisumfrage gewonnenen Daten. Die Berechnung des Sauerstoffverbrauchs ergab an vielen Anlagen einen negativen Wert. Physikalisch würde das bedeuten, in den betreffenden Anlagen würde Sauerstoff produziert. Da die berechneten negativen Sauerstoffverbräuche in allen Fällen deutlich unter -2 % lagen, ist zu Schlussfolgern, dass die an vielen Anlagen installierte Messtechnik keine exakten Messwerte bereitstellt. Ein kontinuierlicher Falschlufteintrag in dieser geringen Größenordnung an der Mehrzahl der Anlagen erscheint unwahrscheinlich. Aus diesem Grund ist in diesem Forschungsbericht ein Kapitel zur Gasmesstechnik an Biogasanlagen eingefügt, in dem die prinzipiell einzuhaltenden Randbedingungen dargestellt sind (Kapitel 5.2).

Das Verfahren der Eisensalzenschwefelung wird in 37,5 % der Anlagen in Kombination mit der Luftentschwefelung eingesetzt. Das Verfahren ist aus prozesstechnischer und wirtschaftlicher Sicht für einen alleinigen Einsatz in der Biogasentschwefelung nicht geeignet. Hohe Dosierungen führen zu vermehrter Phosphat- und Karbonatfällung und nicht zu einer entsprechenden Steigerung der Entschwefelungsleistung. Das Verfahren ist nur in definierten Grenzen wirtschaftlich anwendbar. Gute spezifische Entschwefelungsleistungen (Schwefelwasserstoffentfernung bezogen auf die zugegebene Eisensalzmenge) werden bei 30 - 40 l/d erreicht, die Zugabemenge von 100 l/d sollte nicht überschritten werden.

Das Verfahrensprinzip der biologischen Gaswäsche zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas funktioniert in der Praxis sehr gut. Aufgrund der hohen Investitionskosten ist dieses Verfahren jedoch nur an 16,7 % der Biogasanlagen installiert.

Eine noch geringere Verbreitung (12,5 %) weist die Aktivkohleentschwefelung auf. Dies ist unter anderem auf den verfahrensspezifischen Nachteil der Nichtsteuerbarkeit des Aktivkohleverbrauchs und den daraus resultierenden hohen Verbrauchskosten zurückzuführen. Vom prozesstechnischen Standpunkt aus betrachtet ist die Gasreinigungsleistung des Verfahrens sehr gut, neben Schwefelwasserstoff werden auch Ammoniak, Siloxane und Halogenverbindungen aus dem Biogasstrom entfernt.



## **4 Schwefelwasserstoff im Biogas – Analysen an Praxisanlagen**

### **4.1 Vorbemerkungen**

#### **4.1.1 Untersuchungsgegenstand**

Ein wichtiger Bestandteil dieses Forschungsprojekts ist die Analyse exemplarisch ausgewählter Anlagen bezüglich der Problematik Schwefelwasserstoff im Biogas. Die folgenden Schwerpunkte wurden unter Praxisbedingungen untersucht:

- Verhalten von Schwefelwasserstoff in der Anlage
- Analyse der Verfahren zur Schwefelwasserstoffentfernung
- Untersuchungen zur biologischen Schwefelwasserstoffproduktion

Die Entstehung und das Verhalten von Schwefelwasserstoff in einer Biogasanlage sowie die Wirksamkeit der Schwefelwasserstoffentfernung sind untrennbar miteinander verbunden. Zur Charakterisierung dieser Untersuchungsschwerpunkte wurden Langzeitgasanalysen zwischen 24 und 96 h an 4 ausgewählten Anlagen durchgeführt. An 3 Anlagen erfolgten begleitende Substratanalysen zur Charakterisierung der Schwefelwasserstoffentstehung. Diese beinhalteten die Bestimmung der Sulfat- und Sulfidkonzentration sowie der Trockensubstanz.

Die Auswahl der untersuchten Anlagen erfolgte streng nach den im Kapitel 3 identifizierten praxisrelevanten Erfordernissen. Es wurden zwei Anlagen mit ausschließlich Luftentschwefelung, eine Anlage mit kombinierter Luft- und Aktivkohleentschwefelung sowie eine Anlage mit kombinierter Luft- und Eisensalzentschwefelung analysiert. Aufgrund der einheitlich positiven Erfahrungen der sächsischen Anlagenbetreiber mit der biologischen Gaswäsche wurde dieses Verfahren von den Untersuchungen ausgenommen. Insbesondere die Analyse der Anlagen mit einer Kombination aus Luft- und Aktivkohleentschwefelung verspricht einen hohen Erkenntnisgewinn, da sich im Gegensatz zur kombinierten Eisensalz- und Luftentschwefelung diese beiden Verfahren in ihrer Wirkungsweise nicht beeinflussen.

#### **4.1.2 Analysemethoden / Analysetechnik**

Die chemische Analyse der Substrate hinsichtlich Sulfat- und Sulfidschwefel erfolgte in einem unabhängigen Labor (ERGO Umweltdienst GmbH, Dresden).

Die Gasanalysen wurden mit dem mobilen Messgerät „VISIT 03“ der Fa. Messtechnik Eheim GmbH durchgeführt. Das Gerät misst die relevanten Biogasbestandteile Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff in den folgenden Konzentrationsbereichen: CH<sub>4</sub> 0-100 Vol%; CO<sub>2</sub> 0-100 Vol%; O<sub>2</sub> 0-25 Vol%; H<sub>2</sub>S 0-5000



ppm. Vor und gegebenenfalls auch innerhalb einer Messung wurde das Gerät mit spezifischen, an die Messaufgabe angepassten Prüfgasen der folgenden Zusammensetzung kalibriert:

- H<sub>2</sub>S in N<sub>2</sub>: 1984 ppm
- CO<sub>2</sub> (34,9 %) und CH<sub>4</sub> (59,9 %) in O<sub>2</sub> (5,2%)

Die Gerätesensoren verfügen über Druck-, Temperatur- und Alterskompensation, so dass die Messwerte der unterschiedlichen Anlagen miteinander vergleichbar sind.

## **4.2 Anlagen mit Luftentschwefelung (LE)**

Es wurden zwei Anlagen mit ausschließlich Luftentschwefelung analysiert. Das Unterscheidungsmerkmal der beiden Anlagen bildet die Homogenisierung in den Hauptfermentern:

- Anlage LE1: Homogenisierung durch Tauchrührwerke
- Anlage LE2: Homogenisierung nach dem Pfefferkornprinzip

### **4.2.1 Anlage LE1**

#### **Anlagendaten**

Hauptfermenter	2 x 1000 m <sup>3</sup>	
Nachgärfermenter	1200 m <sup>3</sup>	
Gasspeicher	800 m <sup>3</sup> (im Nachgärfermenter)	
Gasproduktion	220 m <sup>3</sup> /h	
Verweilzeit im Gasspeicher	Max. 4 h	
Substratzufuhr	Rindergülle	55 m <sup>3</sup> /d
	Maissilage	11 t/d
	Grassilage	4 t/d
	Hühnertrockenkot	0,5 t/d
	Getreide- / Maisschrot	1t/d
	Festmist	0,5 t/d
TS-Gehalt Hauptfermenter	6%	
TS-Gehalt Nachgärfermenter	3%	
Temperatur	38,8 – 39,5 °C	

## Anlagenanalyse

An Anlage LE1 wurde die Gaszusammensetzung über 23 h zwischen 01.11.2005 16:55 und 02.11.2005 15:50 gemessen. Die kontinuierlich aufgezeichneten Gasparameter Restsauerstoffgehalt und Schwefelwasserstoff sind in Abbildung 4-1 bis 4-3 dargestellt, der Sauerstoffverbrauch wurde berechnet. Die Schwefelwasserstoffkonzentration an dieser Anlage ist sehr gering, die Schwankungsbreite im Messintervall lag zwischen 5 und 75 ppm. Die Substratzufuhr und die Homogenisierung des Fermenterinhalt erfolgen in kurzen regelmäßigen Abständen. Eine solche Vergleichmäßigung der Betriebsführung wirkt sich sehr positiv auf die Gaswerte der Anlage aus. Im Zeitraum zwischen 7:00 und 20:00 schwankt die Schwefelwasserstoffkonzentration zwischen 20 und 60 ppm. In der Nacht fällt sie auf ca. 10 ppm, Restsauerstoffkonzentration und Sauerstoffverbrauch sind entsprechend gegenläufig.

In jeden der 3 Fermenter wird separat Luft für die Entschwefelung zugegeben (ca. 4 m<sup>3</sup> Luft pro Fermenter). Die Entschwefelung findet hauptsächlich im Nachgärfermenter statt, da das Gas dort die längste Verweilzeit aufweist. Die Homogenisierung des Nachgärfermenters erfolgt in der Art, dass der Großteil der entschwefelnden Deckschicht im Regelbetrieb nicht zerstört wird. Eine vollständige Zerstörung erfolgt einmal monatlich zeitgleich mit dem Wartungsintervall der Blockheizkraftwerke. Oberflächenvergrößernde Einbauten sind nicht vorhanden.

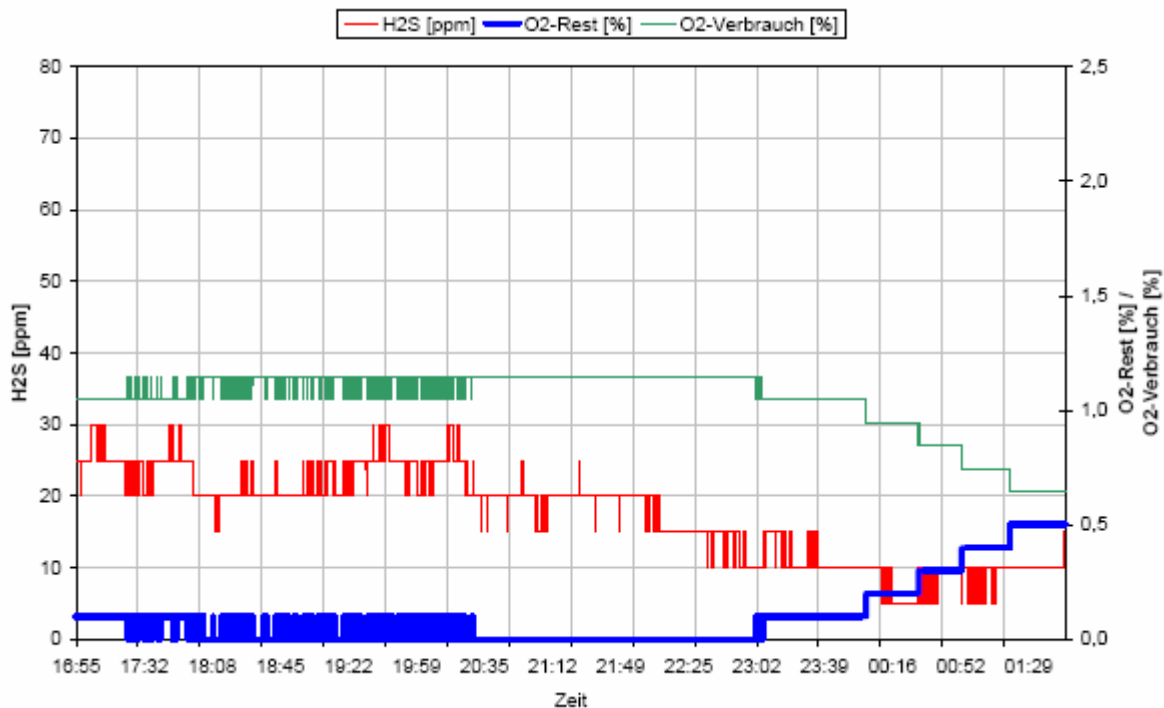


Abbildung 4-1: Gaswerte Anlage LE 1 – 01.11.2005 16:55 bis 02.11.2005 1:49



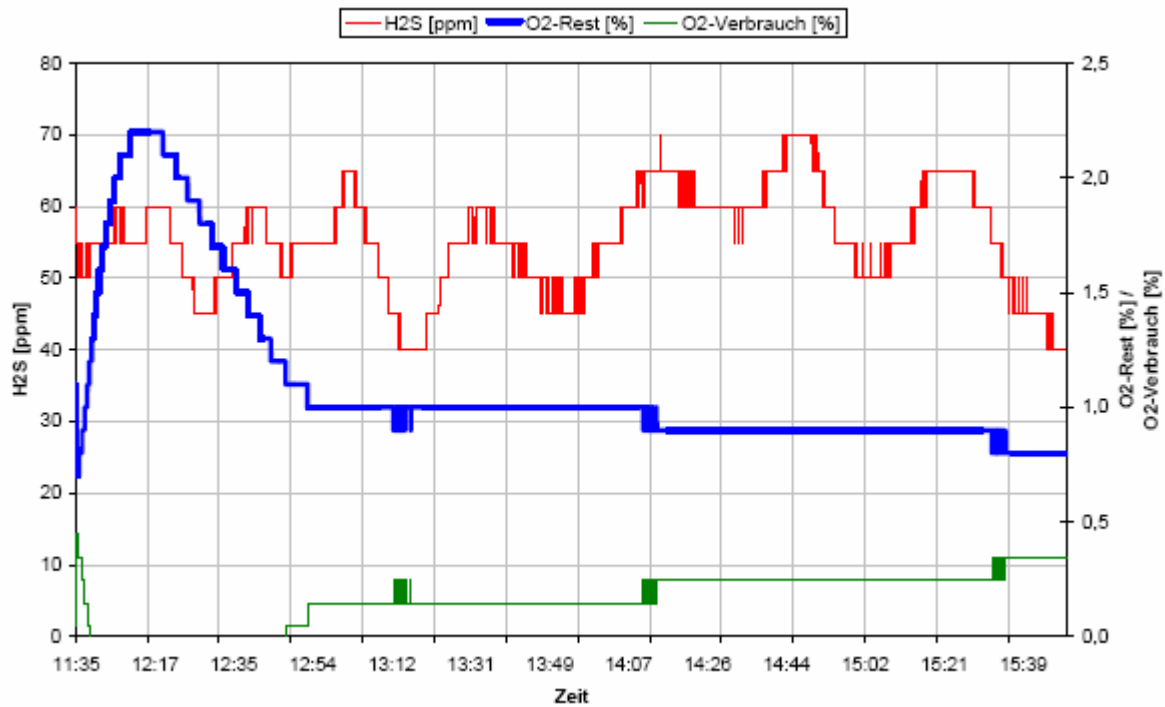


Abbildung 4-2: Gaswerte Anlage LE 1 – 2.11.2005 1:49 bis 11:35

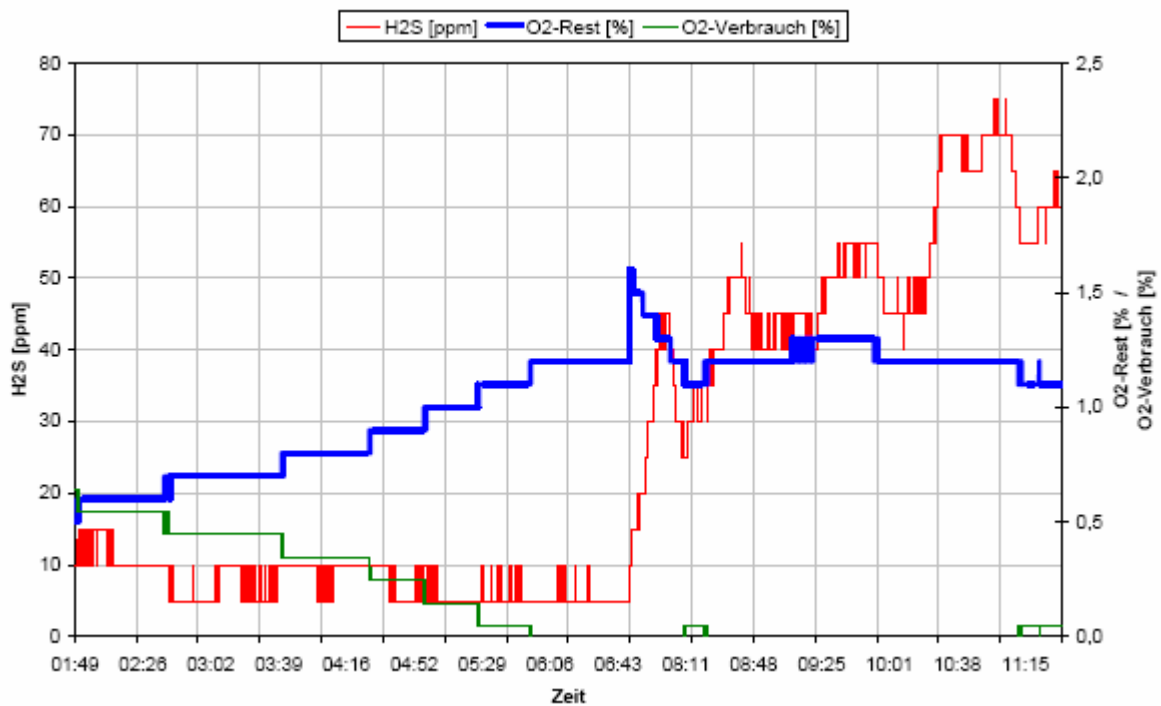


Abbildung 4-3: Gaswerte Anlage LE1 – 02.11.2005 11:35 bis 15:50



## Schlussfolgerungen

Die Abbildungen 4-1 bis 4-3 zeigen bis auf die Sauerstoffspitze am Mittag des 2.11.05 ein regelmäßiges Muster. Die Schwefelwasserstoffwerte sind sehr niedrig, der Sauerstoffverbrauch schwankt zwischen 1,2 % und 0 %. Die entschwefelnde Deckschicht im Nachgärbehälter ist Intakt. Wendet man die Abbildungen 2-14 und 2-16 auf diese Anlage an (Sauerstoffzufuhr 2,5 m<sup>3</sup>/h), so ergibt sich eine Reinigungsleistung der Luftentschwefelung in der Gesamtanlage von ca. 1500 ppm H<sub>2</sub>S(g). Diese Anlage ist ein sehr gutes Beispiel dafür, dass die Luftentschwefelung bei richtiger Anwendung ein effektives und preiswertes Gasreinigungsverfahren ist.

## **4.2.2 Anlage LE2**

### Anlagendaten

Hauptfermenter	1 x 3000 m <sup>3</sup> (System Pfefferkorn)	
Nachgärfermenter	500 m <sup>3</sup>	
Gasspeicher	500 m <sup>3</sup> (im Nachgärfermenter)	
Gasproduktion	165 m <sup>3</sup> /h	
Verweilzeit im Gasspeicher	Max. 3 h	
Substratzufuhr	Rindergülle	150 m <sup>3</sup> /d
TS-Gehalt Hauptfermenter	6,2 %	
TS-Gehalt Nachgärfermenter	5,8 %	
Temperatur	35 °C	

### Anlagenanalyse

Die Entschwefelung findet ausschließlich im Nachgärfermenter statt, die Luft wird kontinuierlich in die Gasleitung zwischen Haupt- und Nachgärfermenter eingeblasen (7,2 m<sup>3</sup>/h). Der Oberflächenvergrößerung dienen eingebrachte Schwimmkugeln (Abbildung 4-4). Die Abbildung lässt klar erkennen, dass bei jeder Homogenisierung des Nachfermenterinhalt die Drehung der Schwimmkugeln zur Befeuchtung, aber nicht zum Luftabschluss der entschwefelnden Mikroorganismen führt.

Die Analyse des Biogases erfolgte in der Zuführung zum BHKW, hinter dem Nachgärbehälter und damit nach der Entschwefelung. Die graphische Darstellung der aufgezeichneten Daten erfolgt in den Abbildungen 4-5 bis 4-13.

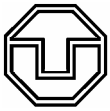


Abbildung 4-4: Schwimmkugeln zur Oberflächenvergrößerung der Entschwefelungszone

Bei der ersten Messung am 01.11.2005 zwischen 9:50 und 10:17 konnte kein Restsauerstoff im Biogas festgestellt werden (Abbildung 4-5). Die Überprüfung der Luftzufuhr für die Entschwefelung ergab eine Verstopfung im Leitungssystem. Die zu diesem Zeitpunkt gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ist die sich ohne Entschwefelung einstellende Maximalkonzentration von 2300 ppm. Anhand dieses Wertes lässt sich die Effektivität der Entschwefelung an der Anlage quantifizieren. Nach zirka 1,5h erfolgte die Wiederinbetriebnahme der Luftzufuhr (7,2 m<sup>3</sup>/h). Die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ist anschließend auf 1000 ppm abgesunken, die Restsauerstoffkonzentration stieg auf 0,6 %. Der Sauerstoffverbrauch der internen biologischen Entschwefelung stellte sich nach dieser kurzen Startphase auf folgenden Wert ein:

Sauerstoffzufuhr: 7,2 m<sup>3</sup>/h Luft x 21% Luftsauerstoffgehalt = 1,51 m<sup>3</sup>/h

Sauerstoffabfuhr: 165 m<sup>3</sup>/h Biogas x 0,6% Sauerstoffgehalt = 0,99 m<sup>3</sup>/h

Sauerstoffverbrauch in der Entschwefelung: 1,51 m<sup>3</sup>/h – 0,99 m<sup>3</sup>/h = 0,52 m<sup>3</sup>/h

Der nach dem Pfefferkornprinzip arbeitende Hauptfermenter entlässt beim Druckausgleich für die Durchmischung größere Gasmengen in den Gasspeicher des Nachgärbehälters. Die Durchmischung erfolgte im Messzeitraum am 01.11.2005 um 11:30, 13:30 und 15:30, gleichzeitig kam es zu einer Erhöhung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas um jeweils ca. 30 %. Bei konstanter Sauerstoffzufuhr sowie konstanter Gasabnahme durch den Gasmotor sank die Restsauerstoffkonzentration nach den Durchmischungen um 13:30 und 15:30 auf 0,4%. Dies entspricht einem Sauerstoffverbrauch der Entschwefelung von 0,83 m<sup>3</sup>/h. Bei der Kontrollmessung am 02.11.2005 zwischen 18:15 und 18.23 lag die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas bei 1000 ppm, des Weiteren konnte kein Restsauerstoff in Biogas festgestellt werden (Abbildung 4-6). Die Überprüfung der Luftzufuhr ergab keine



Funktionsstörung. Der Sauerstoffverbrauch der Entschwefelung lag damit bei unveränderter Luftzufuhr bei 1,51 m<sup>3</sup>/h.

Um das dynamische Verhalten der Entschwefelung im kontinuierlichen Anlagenbetrieb zu analysieren wurde am 08.11.2005 eine Langzeitmessung über 45,5h gestartet (Abbildung 4-7 bis 4-11). Zur Vorbeugung von Messfehlern erfolgte jeweils morgens um 7:00 eine längere Spülung des Geräts mit Umgebungsluft und anschließender Nullpunktnahme. In den Abbildungen sind deutliche Schwankungen der Schwefelwasserstoff- sowie der Restsauerstoffkonzentration zu erkennen. Die Schwankung der Schwefelwasserstoffkonzentration steht in eindeutiger Abhängigkeit zu den Mischzyklen des nach dem Pfefferkornprinzip arbeitenden Hauptfermenters. Die Schwankungen der Restsauerstoffkonzentration gleichen sich erst ab dem 09.11.2005 18:00 an die Mischzyklen an (Abbildung 4-9). Ab diesem Zeitpunkt sinken auch die bei jedem Mischzyklus auftretenden maximalen Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Die mittlere Schwefelwasserstoffkonzentration fällt von 1700 ppm auf 1400 ppm. Es ist wahrscheinlich, dass zwischen dem Beginn der Langzeitmessung und dem Gleichlauf der Sauerstoffkonzentration mit den Mischzyklen, eine Regeneration der entschwefelnden Schicht im Nachgärbehälter stattfand. Eine Ursache für die Zerstörung ist in der Regel ein zu hoher Eintrag mechanischer Energie.

Die Abbildungen 4-9 bis 4-11 zeigen den zyklischen Ablauf der Entschwefelung. In den vorangegangenen Messungen konnten Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 1000 ppm zwischen den Mischzyklen festgestellt werden. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Entschwefelung während dieser Messung nur ungenügend arbeitete. Die Restsauerstoffkonzentration lag im Durchschnitt bei 0,5 %, vor jedem Mischzyklus lag der Wert bei 0,7-0,9 %, danach 0,2-0,3 %.

Am 10.11.2005 um 8:30 wurde der Mischzyklus von dem 3h Intervall auf ein 2h Intervall verkürzt (Abbildung 4-10 und 4-11). Dies führte zu einer weiteren Reduktion der Schwefelwasserstoffspitzen von 1770 ppm auf 1570 ppm. Eine Vergleichmäßigung des Schwefelwasserstoffdurchsatzes im Nachgärbehälter führt offensichtlich zu stabileren Stoffwechselaktivitäten der entschwefelnden Mikroorganismen.

Am 30.11.2005 wurde eine weitere Gasanalyse durchgeführt (Abbildung 4-12). Der Restsauerstoffgehalt lag im Durchschnitt bei 0,3 %. Der hohe Schwefelwasserstoffgehalt von 2000 ppm ist nur durch die kurze Aufenthaltszeit des Biogases im Gasspeicher zu erklären. Der Füllstand betrug 130 m<sup>3</sup>, werden 75 m<sup>3</sup> unterschritten kommt es zur Abschaltung des BHKW. Auch bei der Gasanalyse am 12.12.2005 lag der Restsauerstoffgehalt konstant bei 0,2-0,3 %, der Füllstand des Gasspeichers erreichte das Maximum von 480 m<sup>3</sup> (Abbildung 4-13). Die Schwefelwasserstoffkonzentration betrug zu Beginn der Messung 1500 ppm, am Ende 1080 ppm. Auffallend ist, dass sich die Schwefelwasserstoffkonzentration im Messzeitraum um 500 ppm verringerte, die Restsauerstoffkonzentration bei konstanter Luftzufuhr davon jedoch nicht beeinflusst worden ist.

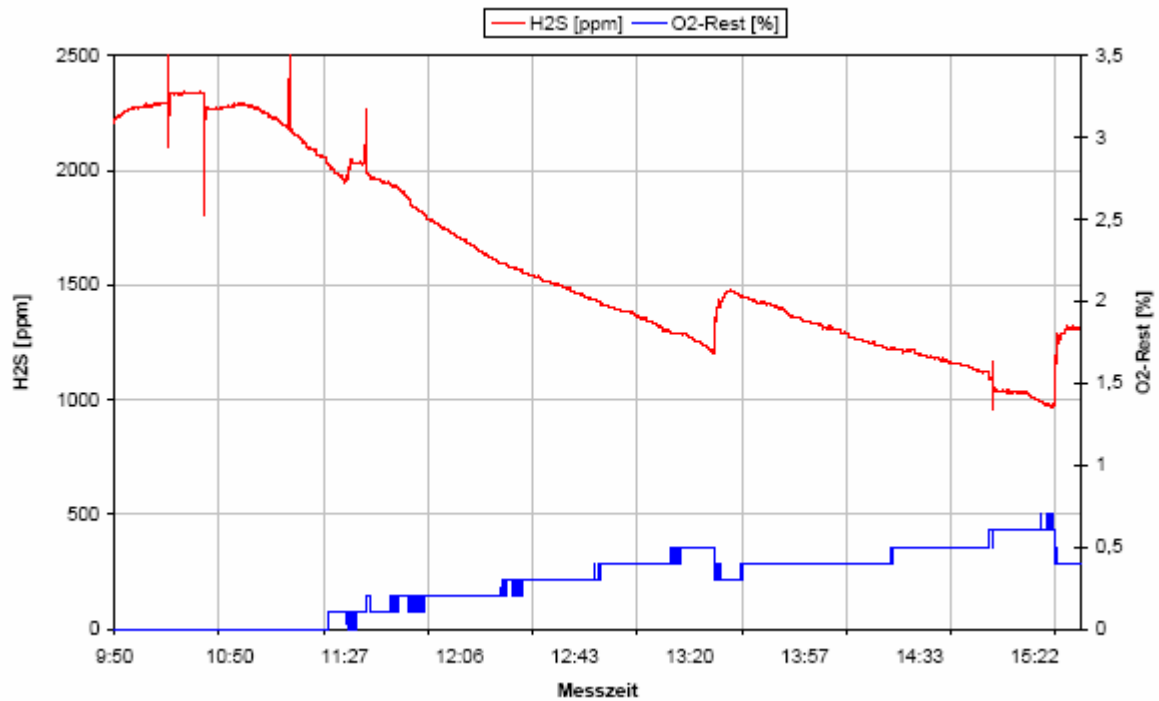


Abbildung 4-5: Gaswerte Anlage LE 2 – 01.11.2005 09:50 bis 15:37

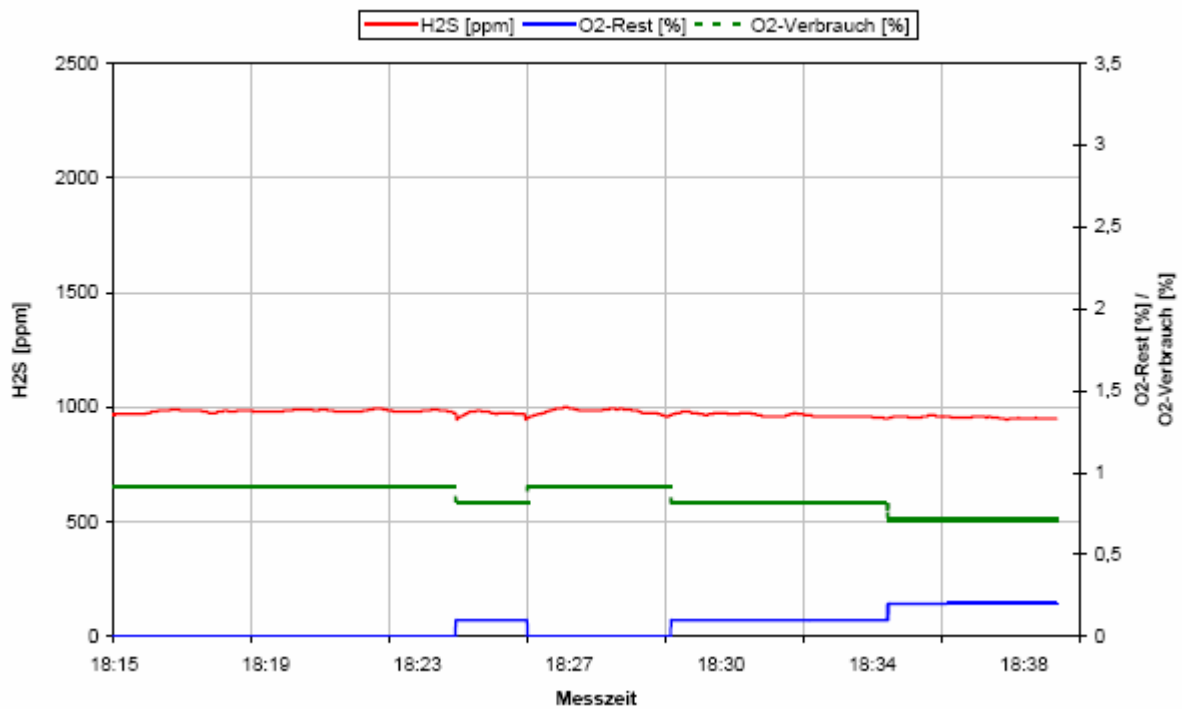


Abbildung 4-6: Gaswerte Anlage LE 2 – 02.11.2005 18:15 bis 18:39

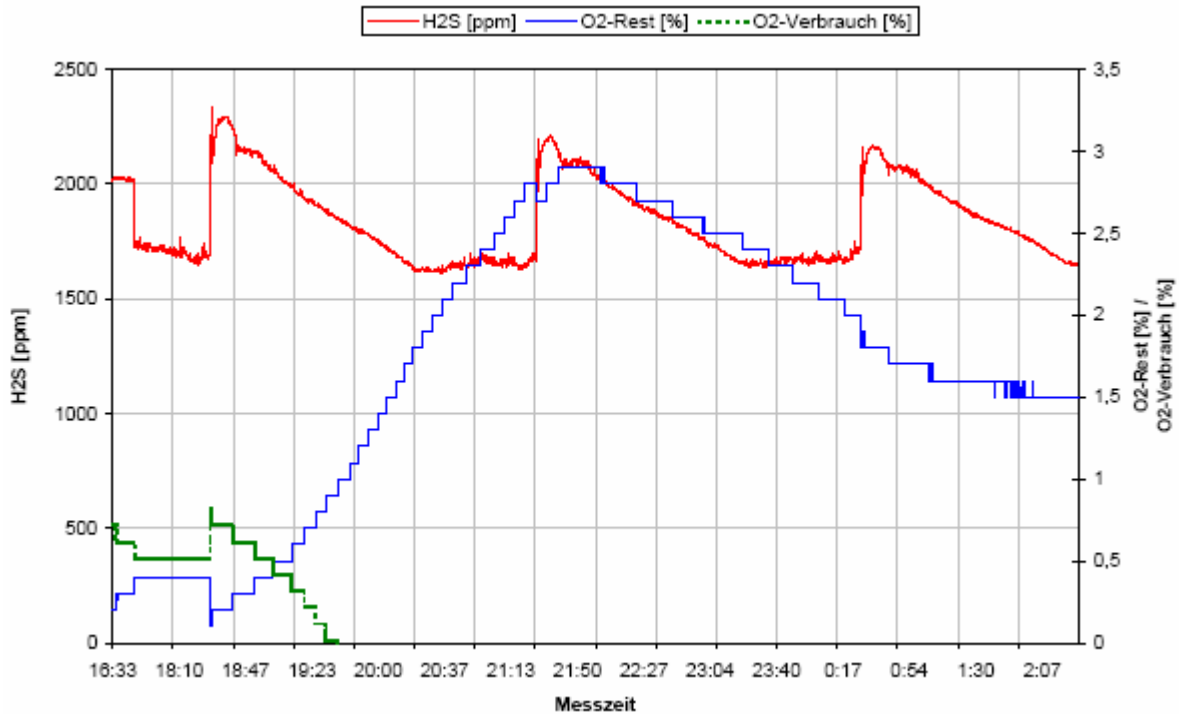


Abbildung 4-7: Gaswerte Anlage LE 2 – 08.11.2005 16:33 bis 09.11.2005 2:27

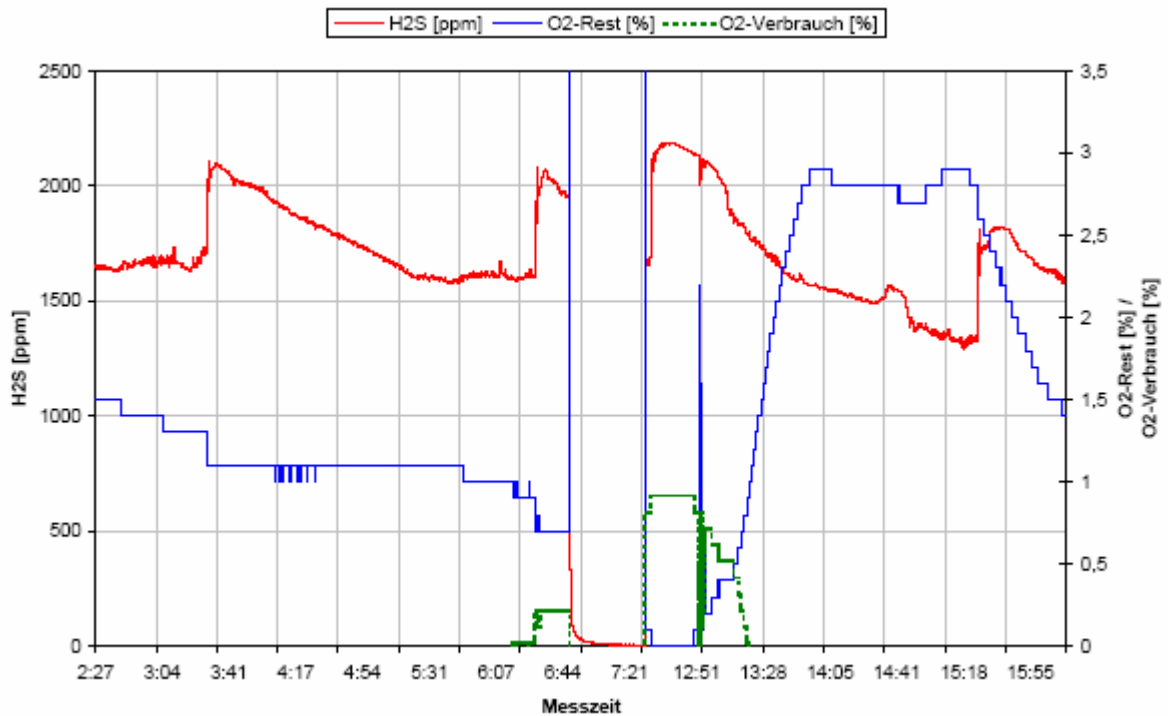


Abbildung 4-8: Gaswerte Anlage LE 2 – 09.11.2005 2:27 bis 16:40

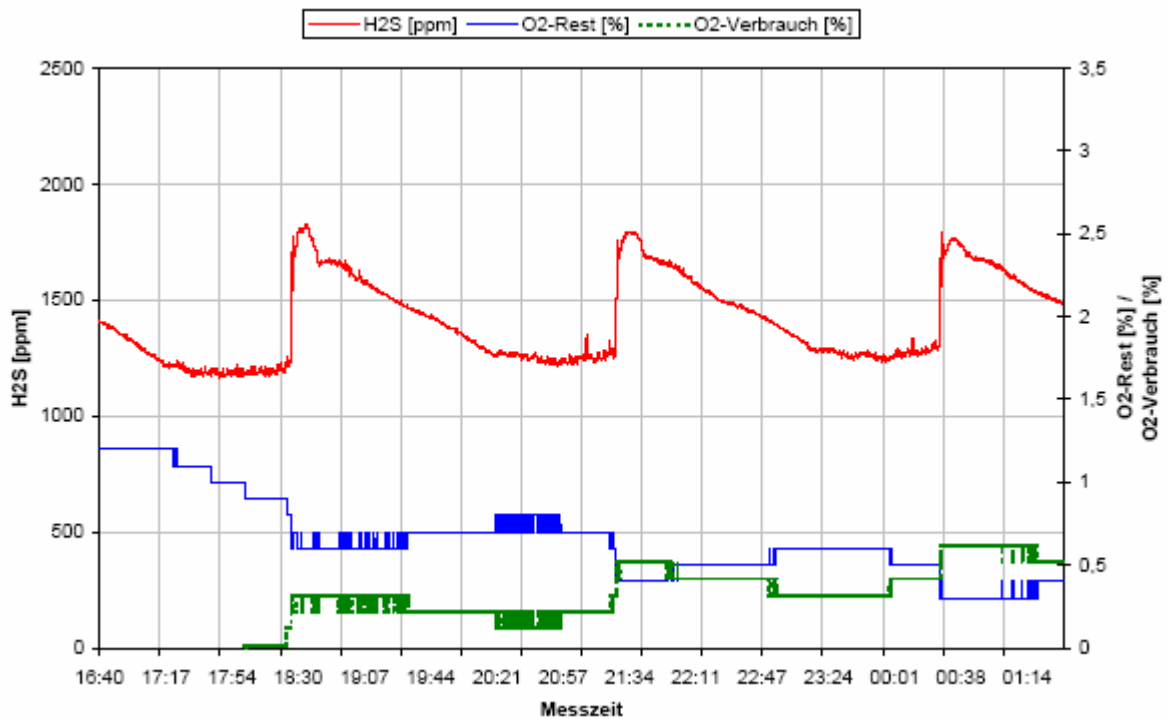


Abbildung 4-9: Gaswerte Anlage LE 2 – 09.11.2005 16:40 bis 10.11.2005 1:34

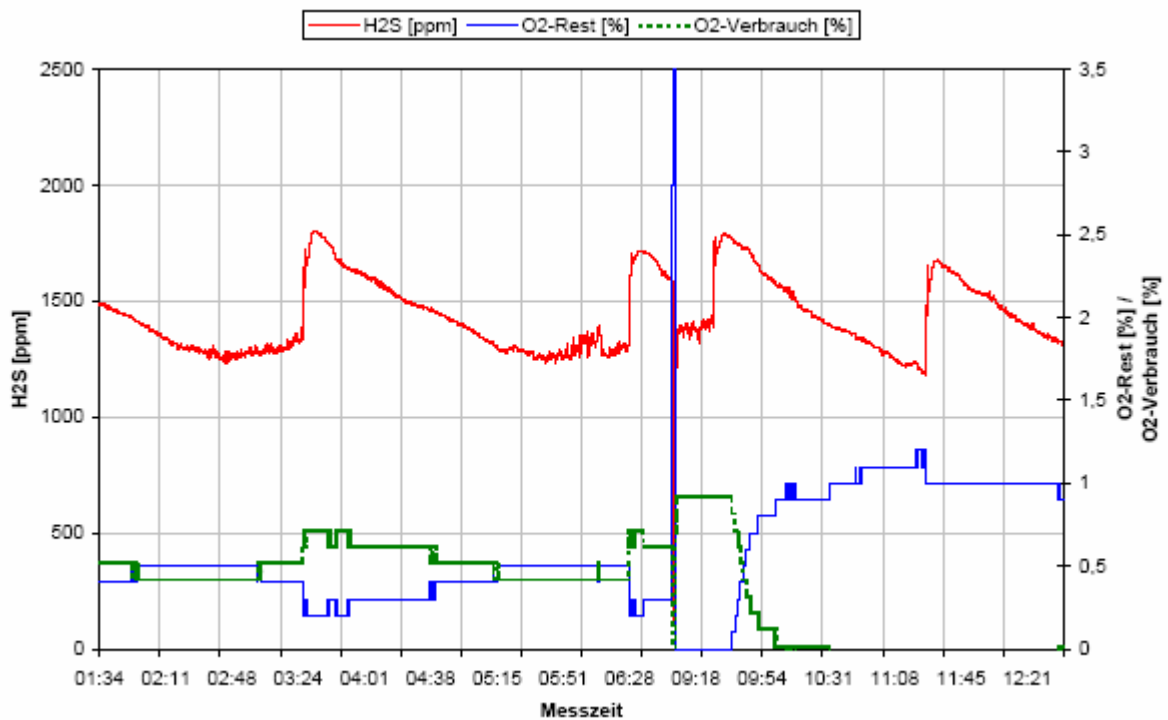


Abbildung 4-10: Gaswerte Anlage LE 2 – 10.11.2005 1:34 bis 12:41

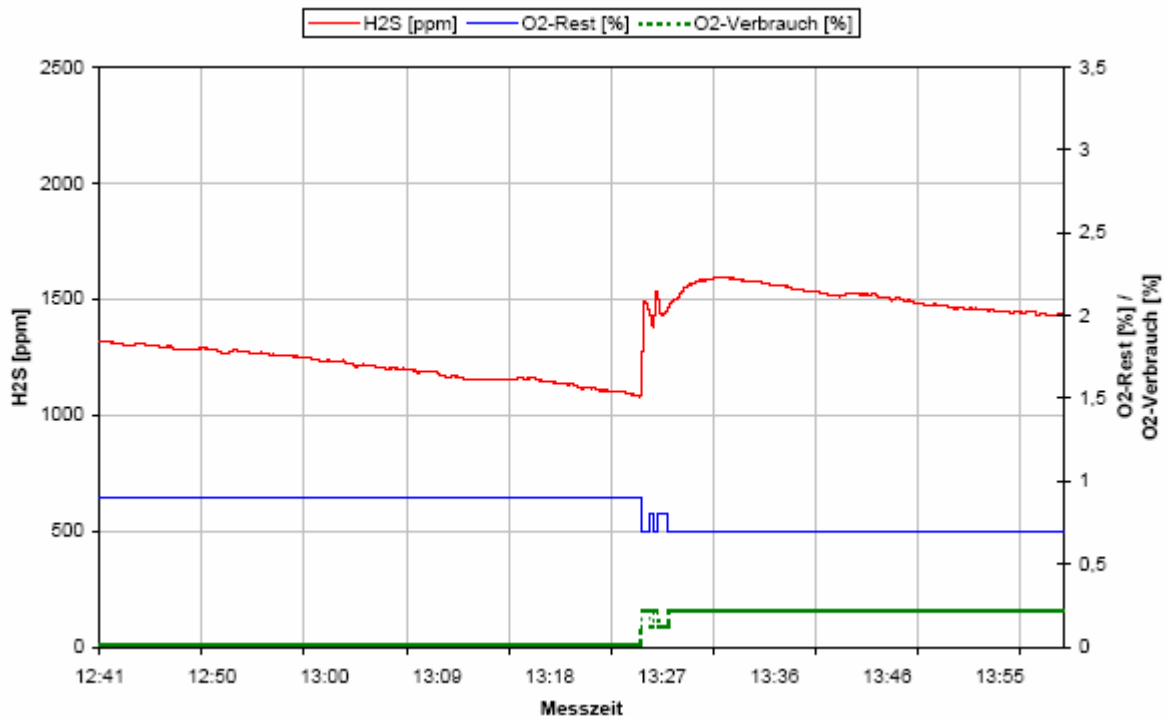


Abbildung 4-11: Gaswerte Anlage LE 2 – 10.11.2005 12:41 bis 14:00

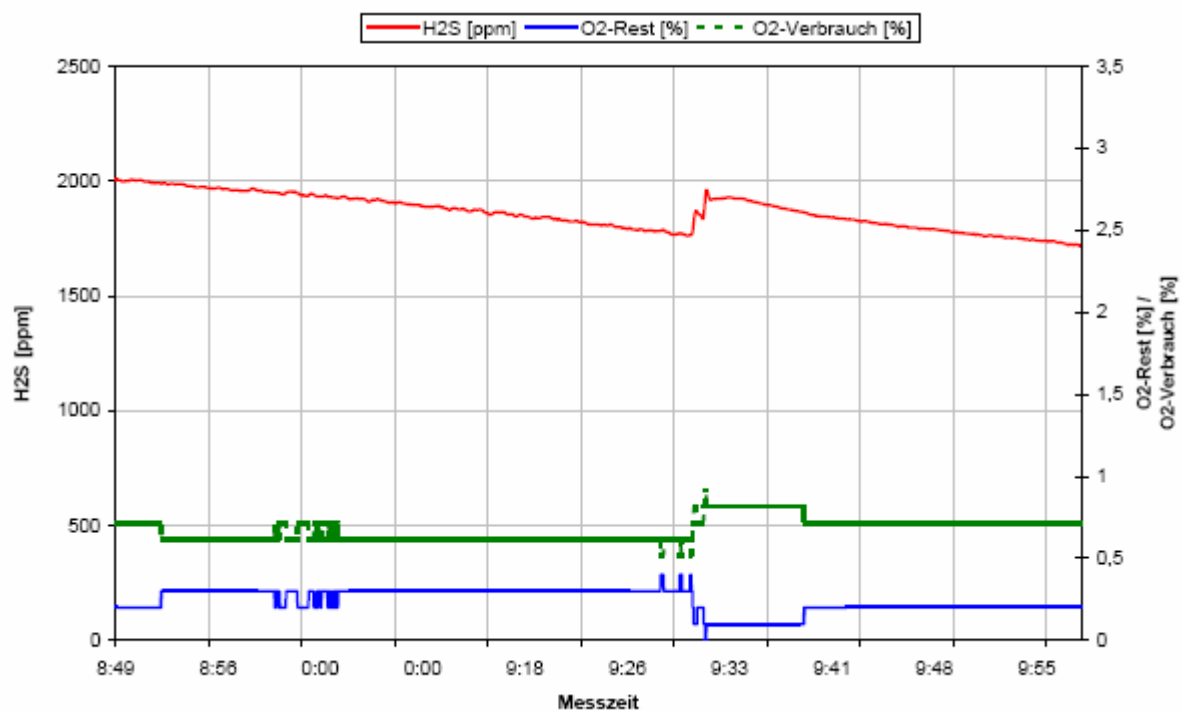


Abbildung 4-12: Gaswerte Anlage LE 2 – 30.11.2005 8:49 bis 09:59



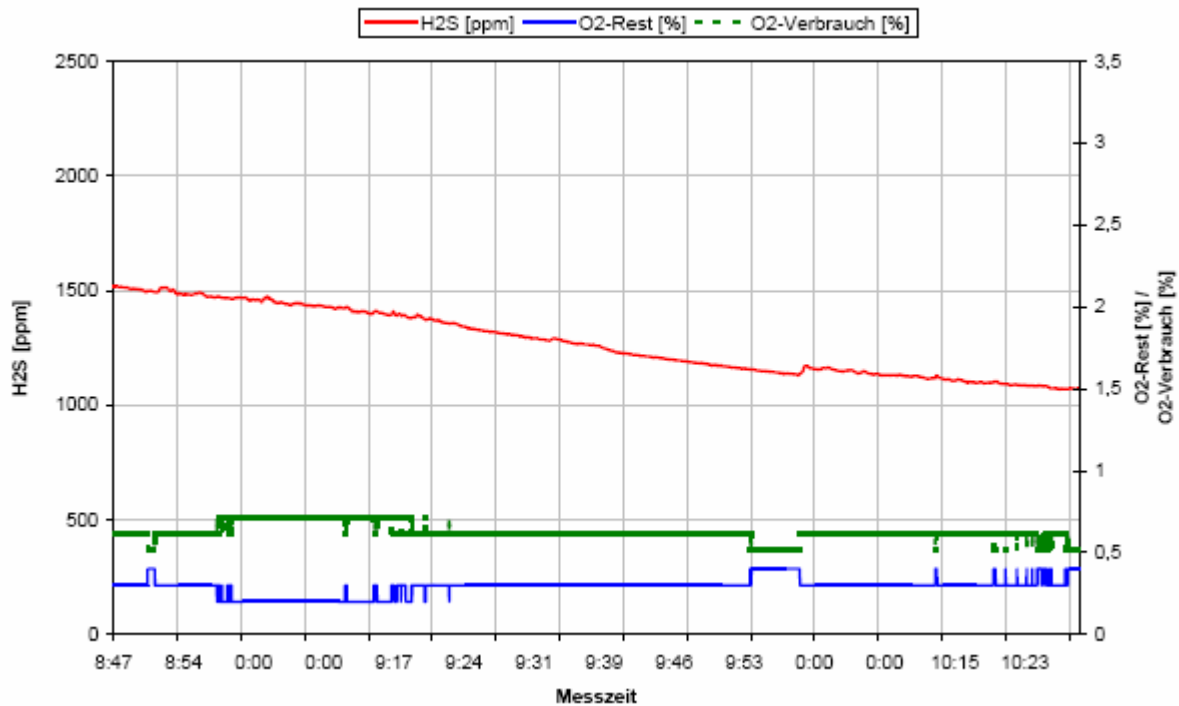


Abbildung 4-13: Gaswerte Anlage LE 2 – 12.12.2005 08:47 bis 10:28

### Schlussfolgerungen

Die Gasanalysen an der Biogasanlage Methau ermöglichen es, die folgenden Einflussparameter auf die interne biologische Entschwefelung näher zu beschreiben:

- Restsauerstoffkonzentration und Sauerstoffverbrauch
- Aktivität der entschwefelnden Bakterien
- Verweilzeit des Biogases im Entschwefelungsraum

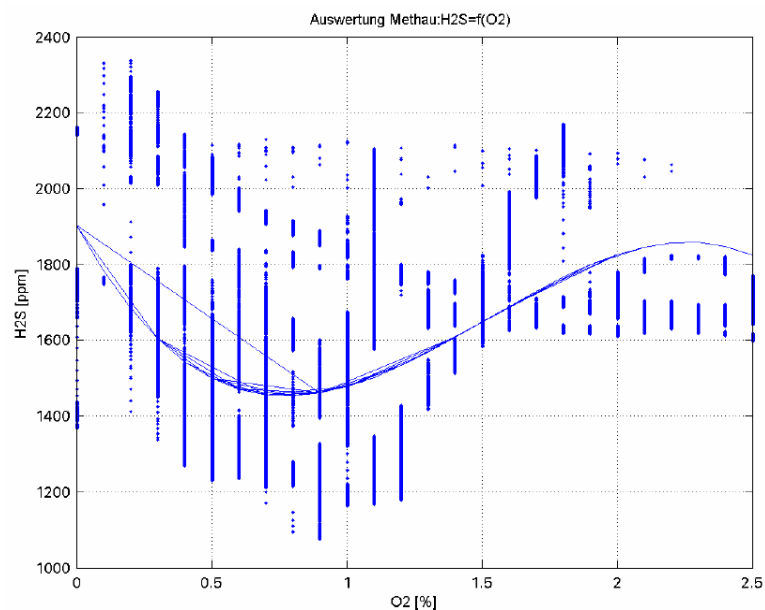
#### Restsauerstoffkonzentration

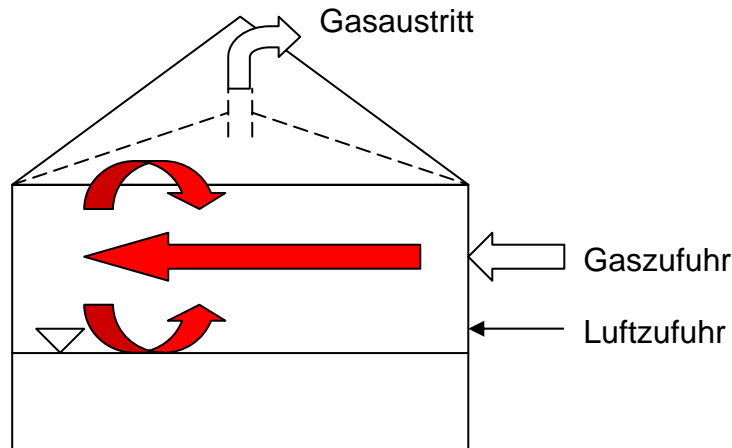
Zur näheren Beschreibung dieses Parameters wurden alle zwischen dem 01.11 und 10.11.2005 gemessenen Schwefelwasserstoffwerte über der zugehörigen Restsauerstoffkonzentration aufgetragen (Abbildung 4-14). Das Minimum dieser Funktion befindet sich bei 0,7-0,9 %. Dies entspricht der sich erfahrungsgemäß einstellenden Restsauerstoffkonzentration vor einem Mischzyklus des Hauptfermenters. Nach jedem Mischzyklus ist die Restsauerstoffkonzentration wesentlich geringer (< 0,5 %) und die Schwefelwasserstoffkonzentration höher. Diese Tatsache ist entscheidend für die Charakterisierung dieses Parameters, denn das Minimum der abgebildeten Funktion ist damit nicht gleichbedeutend mit der für den Entschwefelungsprozess einzustellenden optimalen Restsauerstoffkonzentration. Vielmehr gibt diese Form der

Darstellung Aufschluss darüber, wie effektiv der zugeführte Luftsauerstoff die Zone der entschwefelnden Bakterien auf der Flüssigphase des Nachgärbehälters erreicht.

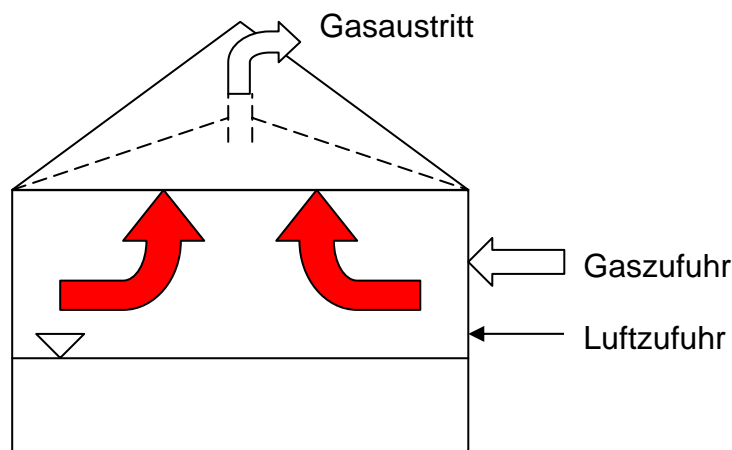
Ausgehend von den Mischzyklen des Hauptfermenters wird der Gasspeicher im Nachgärreaktor zyklisch befüllt. Bei jeder Befüllung kommt es im Inneren zu hohen Turbulenzen, wobei es auch zu einer gleichmäßigen Verteilung des eingetragenen Luftsauerstoffs kommt (Abbildung 4-15). Nach Abschluss der Gaszufuhr in den Gasspeicher kommt es offensichtlich nur noch zu einer eingeschränkten Verteilung des Luftsauerstoffs. Dies ist einerseits erkennbar an der hohen Konzentration des Sauerstoffs vor den Mischzyklen, andererseits an den Schwefelwasserstoffkonzentrationsverläufen in den Abbildungen 4-9 und 4-10. Die Schwefelwasserstoffkonzentration fällt nach jedem Mischzyklus kontinuierlich bis auf einen konstanten Wert ab, anschließend bleibt die Konzentration stabil und steigt sogar wieder leicht an. Der für die entschwefelnden Mikroorganismen verfügbare Luftsauerstoff ist ab diesem Zeitpunkt limitiert. Die Ursache hierfür liegt in den Strömungsverhältnissen im Gasspeicher. Nach jedem Mischzyklus wird der Gasspeicher gefüllt und anschließend sukzessive durch das BHKW geleert. Der Gasstrom wird an der höchsten Stelle des Gasspeichers abgezogen. Die Luftzufuhr in den Gasspeicher ist kurz über der Flüssigphase als Punktquelle unterhalb der Biogaseintrittsstelle installiert (Abbildung 4-15). Reduziert sich die Gesamtgasmenge im Gasspeicher wird der zugeführte Luftstrom vom abgezogenen Gasstrom erfasst (Abbildung 4-16). Damit steht ab einer bestimmten Strömungsform im Gasspeicher nicht mehr genug Luftsauerstoff für die Entschwefelung zur Verfügung. Am 10.11. 8:30 erfolgte die Verkürzung der Mischzyklen auf von 3h auf 2h. Die Plateauphase nach Absinken der Schwefelwasserstoffkonzentration trat nicht mehr auf (Abbildung 4-10 und 4-11). Die entschwefelnden Mikroorganismen wurden gleichmäßiger mit Sauerstoff und Schwefelwasserstoff versorgt, so dass die mittlere Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas abfiel.

**Abbildung 4-14: Schwefelwasserstoffgehalt als Funktion der Restsauerstoffkonzentration im Biogas**





**Abbildung 4-15: Strömungsverhältnisse im Gasspeicher bei Gaszufuhr**



**Abbildung 4-16: Strömungsverhältnisse im Gasspeicher ohne Gaszufuhr**

### Aktivität der entschwefelnden Bakterien

Die Aktivität der entschwefelnden Bakterien ist an die Verfügbarkeit von Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Wasser und Spurenelementen gebunden. Des Weiteren hat die Temperatur einen großen Einfluss. Nur wenn alle notwendigen Parameter in bestimmten Grenzen gehalten werden, wird ein ausreichender bakterieller Stoffumsatz erzielt (vgl. Kapitel 2.4). Das schnelle Anspringen der biologischen Entschwefelung nach Störungen in der Luftzufuhr ist ein Zeichen dafür, dass eine ausreichende Mikroorganismendichte in der Entschwefelungszone vorhanden ist. Die oberflächen-



vergrößernden Einbauten (schwimmende Plastikkugeln) stellen sehr gut geeignete Besiedlungsflächen dar. Der limitierende Faktor für die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen ist die Sauerstoffzufuhr.

### Verweilzeit des Biogases in der Entschwefelungszone

Die Verweilzeit des Biogases in der Entschwefelungszone ist direkt Abhängig vom Füllstand des Gasspeichers und hat damit entscheidenden Einfluss auf die Strömungsform im Inneren und folglich auf die Sauerstoffversorgung der entschwefelnden Mikroorganismen. Dies bestätigt auch der unter diesem Aspekt zu führende Vergleich zwischen Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13. Ist der Gasspeicher leer, ist die Schwefelwasserstoffkonzentration sehr hoch und die Konzentrationsspitze nach dem Mischzyklus sehr klein. Der eingetragene Luftsauerstoff ist für die Entschwefelung nicht verfügbar. Weist der Gasspeicher einen sehr hohen Füllstand aus, ist das Abfallen der Schwefelwasserstoffkurve viel stärker ausgeprägt (Abbildung 4-13). Die Konzentrationsspitze nach dem Mischzyklus sollte ebenso sehr viel stärker ausgeprägt sein. Leider war es an diesem Tag nicht möglich den Reaktor zu befüllen und zu mischen, denn der Füllstand des Gasspeichers war bereits im kritischen Bereich.

### **4.3 Anlage mit kombinierter Eisensalz- / Luftentschwefelung LEE**

Es wurde eine Anlage mit kombinierter Eisensalz- / Luftentschwefelung analysiert.

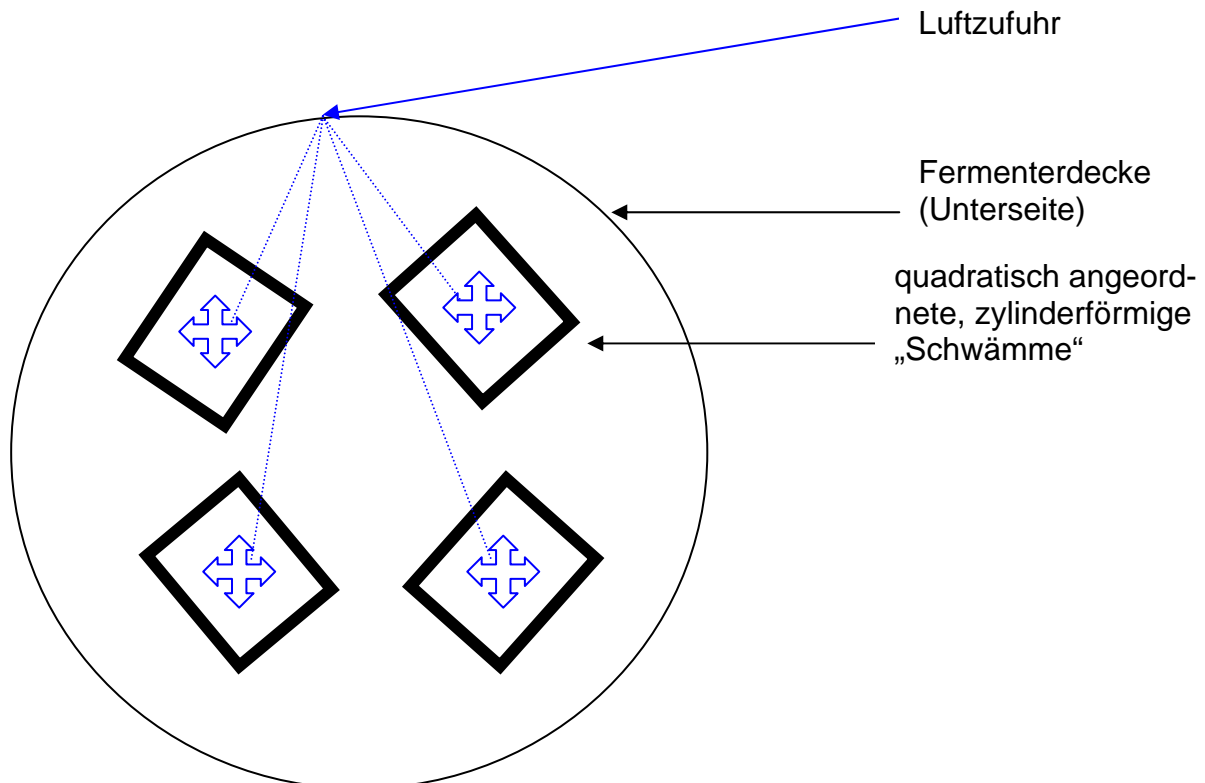
#### Anlagendaten

Hydrolysestufe	150 m <sup>3</sup>	
1. Hauptfermenter (F1)	800 m <sup>3</sup> + 108 m <sup>3</sup> Gasvolumen	
2. Hauptfermenter (F2)	2000 m <sup>3</sup> + 411 m <sup>3</sup> Gasvolumen	
Gasspeicher	500 m <sup>3</sup> (in den Fermentern)	
Gasproduktion	200 m <sup>3</sup> /h	
Verweilzeit im Gasspeicher	Max. 2,6 h	
Substratzufuhr	Rindergülle	90 m <sup>3</sup> /d
	Hühnertrockenkot	8t/d
	Maissilage	4 t/d
	Weizenschrot	1,5 t/d
TS-Gehalt Zulauf	10 %	
TS-Gehalt Ablauf	5%	
Temperatur	40 °C	

#### Anlagenanalyse

Die Aufzeichnung der Gaszusammensetzung der Anlage erfolgte zwischen dem 20.01. und 25.01.2006 über 94,2 h (Abbildung 4-18 und 4-19). Die Sauerstoffzufuhr

in F1 betrug  $3 \text{ m}^3/\text{h}$ , in F2  $5,5 \text{ m}^3/\text{h}$ . Zusätzlich wurden in F1  $38 \text{ l/d}$  Eisensalz eingebracht. Das Biogas strömt von F1 in F2 und anschließend zum BHKW. In beiden Fermentern sind an den Decken belüftete Einbauten als Besiedlungsflächen realisiert. Die Konstruktion besteht aus quadratisch angeordneten, zylinderförmigen „Schwämmen“, an denen Luftzuführungen installiert sind (Abbildung 4-17).



**Abbildung 4-17: Prinzipieller Aufbau der an der Anlage LEE installierten Besiedlungsflächen an den Fermenterdecken (nicht Maßstäblich)**

Die Gaskonzentrationen in der Anlage weisen deutliche Schwankungen auf. Die Substratzufuhr erfolgte im Messzeitraum ein bis zweimal täglich, erkennbar an den Wendepunkten im  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsverlauf in Abbildung 4-19. Das Substrat aus der Hydrolyse hat einen pH-Wert um 6,5. Die ein bis zweimalige Dosierung der gesamten Tagesmenge bewirkt diese starken Veränderungen in der Gaszusammensetzung.

Der Sauerstoffverbrauch steigt bei jeder Substratzufuhr stark an und fällt kurze Zeit später wieder auf einen konstanten Wert um die  $0,5 \%$  ab (Abbildung 4-18). Auffallend ist, je ausgeprägter die Konzentrationsspitze des Schwefelwasserstoffs ist, desto länger dauert der Abfall des Sauerstoffverbrauchs, und umgekehrt.

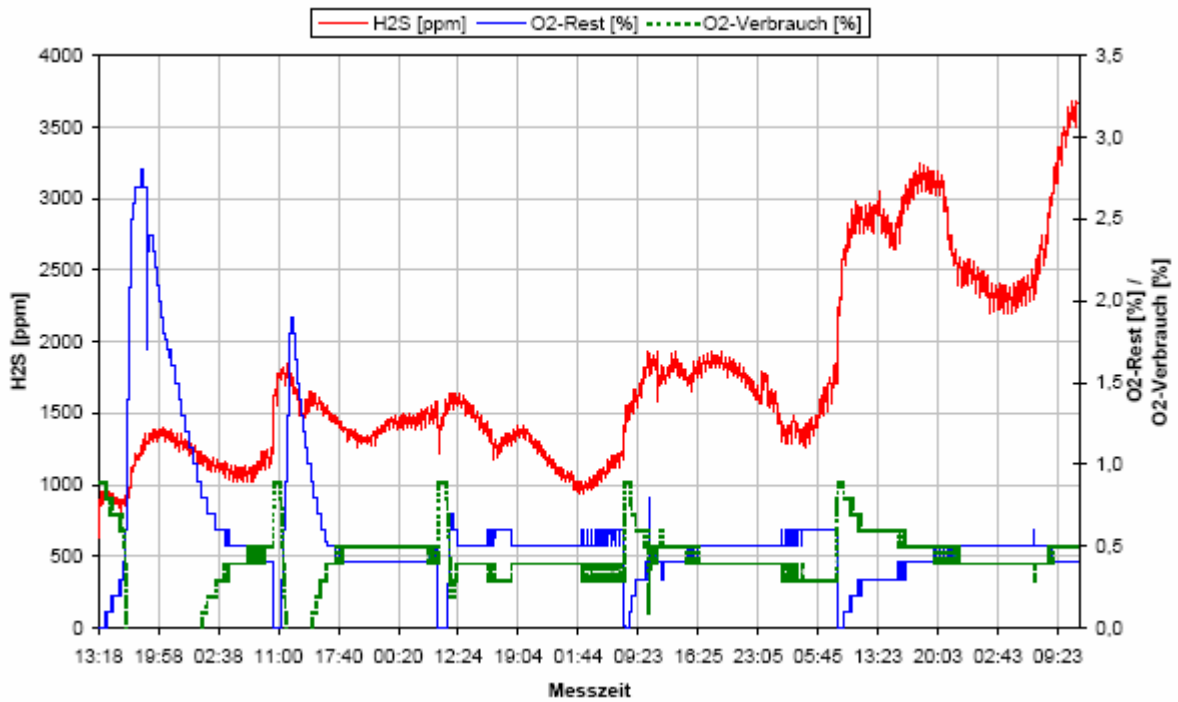


Abbildung 4-18: Gaswerte  $H_2S$ ,  $O_2$ -Rest und  $O_2$ -Verbrauch der Anlage LEE – 20.01.2006 13:18 bis 25.01.2006 11:30

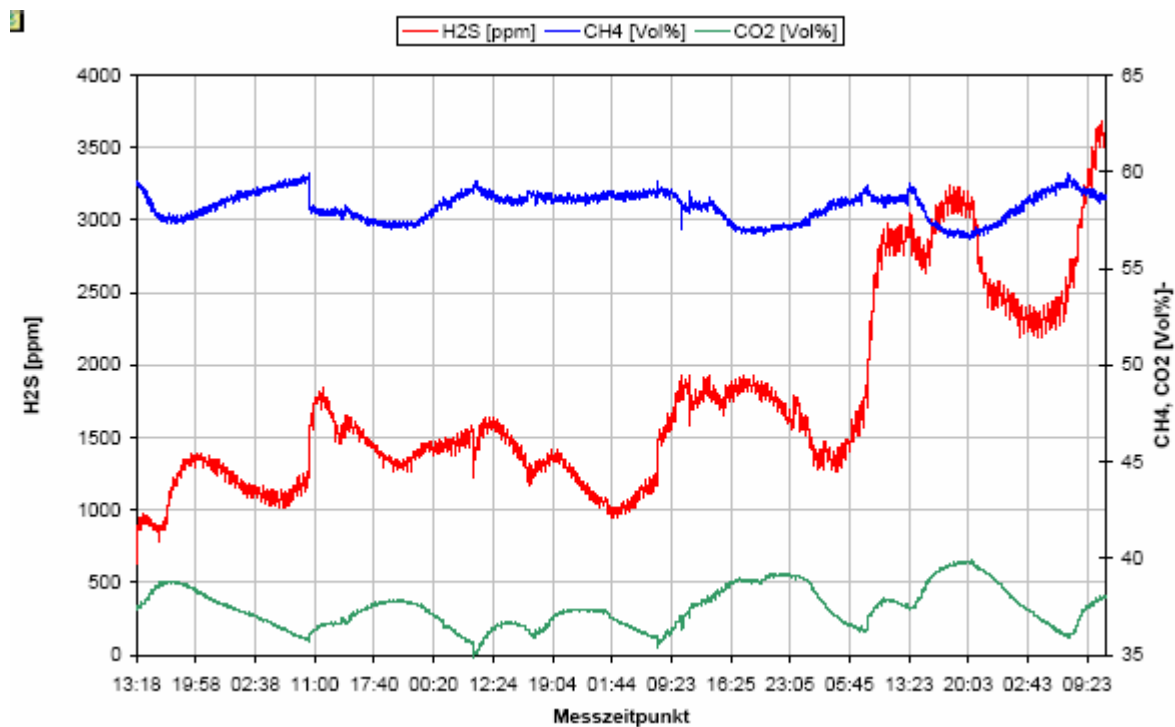


Abbildung 4-19: Gaswerte  $H_2S$ ,  $CH_4$  und  $CO_2$  der Anlage LEE – 20.01.2006 13:18 bis 25.01.2006 11:30



Der Verlauf der Schwefelwasserstoffkonzentration wird durch diese Betriebsführung ebenso stark beeinflusst. Jede Substratzufuhr bewirkt einen steilen Anstieg durch eine signifikante Änderung des pH-Werts. Der pH-Wert im Fermenter 1 liegt bei 8,5, entsprechend Abbildung 2-5 liegt kaum  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  in der Flüssigphase vor. Wird schlagartig eine große Menge sauren Materials mit einem pH-Wert von 6,5 dazugegeben, verschiebt sich das Flüssigphasengleichgewicht und es liegen plötzlich 70 % des gelösten Sulfids als  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  vor. Dies erklärt die starke Zunahme der  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ -Konzentration direkt nach der Substratzufuhr.

Die Wirkung der Eisensalzenschwefelung geht aus der Analyse der Gaswerte nicht direkt hervor, weil die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Anlage ohne die Entschwefelungsmaßnahmen nicht bekannt ist. Der Einfluss der Eisensalze lässt sich nicht vom Einfluss des eingetragenen Sauerstoffs unterscheiden. Aus diesem Grund ist eine fundierte Bewertung der Eisensalzenschwefelung ohne spezielle Untersuchungen nicht möglich.

### **Schlussfolgerungen**

Die Luftentschwefelung an dieser Anlage ist nicht in der Lage, die entstehenden Konzentrationsspitzen abzufangen. Es erfolgt ein kontinuierlicher und langsamer Abbau. Die Geschwindigkeit der Entschwefelung ist sehr gering, so dass die Vermutung nahe liegt, dass nur eine sehr kleine, optimal funktionierende Entschwefelungszone vorhanden ist.

Der Weg des Biogases durch die Anlage führt von F1 über F2 zum BHKW. Bei kontinuierlicher Gasproduktion in den Fermentern werden keine nennenswerten Turbulenzen im Gasraum erzeugt. Entsprechend den Ausführungen des Kapitels 2.4.4 stellt sich vermutlich eine stabile Schichtung der unterschiedlichen Gase ein, wobei sich Schwefelwasserstoff und Sauerstoff genau zwischen Methan und Kohlenstoffdioxid befinden und nicht in Kontakt mit den Besiedlungsflächen an der Flüssigkeitsoberfläche und der Fermenterdecke kommen. Eine Störung dieser relativ stabilen Gasschichtung, wie sie durch die Zufuhr großer Substratmengen hervorgerufen wird, bewirkt einen plötzlichen Anstieg des Sauerstoffverbrauchs. Es ist zu schlussfolgern, dass dann größere Bereiche im Fermenter an der Entschwefelung teilhaben. Hat sich die Gasschichtung anschließend wieder etabliert, fällt der Sauerstoffverbrauch wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. In diesem Zusammenhang erklärt sich dann auch der langsamere Rückgang des Sauerstoffverbrauchs bei höheren Schwefelwasserstoffspitzen. Je nachhaltiger die Gasschichtung aus dem Gleichgewicht gebracht wird, desto mehr Bereiche nehmen an der Entschwefelung im Fermenter teil.



#### 4.4 Anlage mit kombinierter Aktivkohle- / Luftentschwefelung LAE

Es wurde eine Anlage mit kombinierter Aktivkohle- / Luftentschwefelung analysiert.

##### Anlagendaten

Hauptfermenter	1 x 270 m <sup>3</sup> (liegend)	
Nachgärfermenter	450 m <sup>3</sup>	
Gasspeicher	200 m <sup>3</sup> (im Nachgärfermenter)	
Gasproduktion	110 m <sup>3</sup> /h	
Verweilzeit im Gasspeicher	Max. 1,8 h	
Substratzufuhr	Rindergülle	9 m <sup>3</sup> /d
	Hühnertrockenkot	5 t/d
	Mais - Ganzpflanzensilage	1 t/d
	Getreide (Körner)	2 t/d
TS-Gehalt Zulauf	ca. 20 %	
TS-Gehalt Ablauf	10,25 %	
Temperatur Hauptfermenter	40 °C	
Temperatur Nachgärfermenter	55 °C	

##### Anlagenanalyse

Die Aufzeichnung der Gaszusammensetzung der Anlage erfolgte zwischen dem 18.11. und 21.11.2005 (Abbildung 4-20 und 4-21). Die Luftentschwefelung findet ausschließlich im Nachgärfermenter statt, die Luftzugabe beträgt 8,5 m<sup>3</sup>/h (1,6 % O<sub>2</sub>). Zur Oberflächenvergrößerung ist eine Holzdecke in den Gasraum des Nachgärbehälters integriert. Der Aktivkohleverbrauch zur Feinreinigung des Gases wird vom Anlagenbetreiber mit 50 kg in 21 Tagen bzw. 2,4 kg/d angegeben.

Ganz im Sinne der Zielstellung dieses Forschungsprojekts nutzte der Betreiber der Anlage LAE die Gelegenheit, während der Dauermessung die Auswirkung von Veränderungen in der Luftzufuhr auf die Entschwefelung zu untersuchen. In diesem Zusammenhang erklären sich die Konzentrationsspitzen des Restsauerstoffs in Abbildung 4-20. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Veränderungen in der Sauerstoffzufuhr (erkennbar an den Veränderungen der Sauerstoffrestkonzentration) und der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas. Eine Erhöhung der Sauerstoffzufuhr bewirkt eine Verbesserung der Luftentschwefelung. Dabei ist zu beachten, dass dieser Zusammenhang nur in einem begrenzten, von der Entschwefelungsgeschwindigkeit und der Verweilzeit des Gases in der Entschwefelungszone abhängigen Prozessfenster Gültigkeit besitzt.



Generell verläuft die Schwefelwasserstoffkonzentration in dieser Anlage stabil auf niedrigem Niveau zwischen 300 und 350 ppm. Die vergleichmäßigte Betriebsweise der Anlage, die eine Grundvoraussetzung bei der Vergärung von Substraten mit hohen Feststoffgehalten darstellt, führt zu einer Vergleichmäßigung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas.

Die Schwefelwasserstoffkonzentration nach dem Aktivkohlefilter liegt in Abhängigkeit der Filterbeladung zwischen 0 und 200 ppm. Die Beladungskapazität der Aktivkohle ( $K_{\text{Aktivkohle}}$ ) berechnet sich für diese Anlage nach Gl 2-22 (Kapitel 2.7) zu  $0,4 \text{ kg}_{\text{Schwefel}}/\text{kg}_{\text{Aktivkohle}}$ . Dieser Wert liegt genau in dem in [20] angegebenen Bereich zwischen 0,2 und 0,5 kg/kg (vgl. Kapitel 2.7).

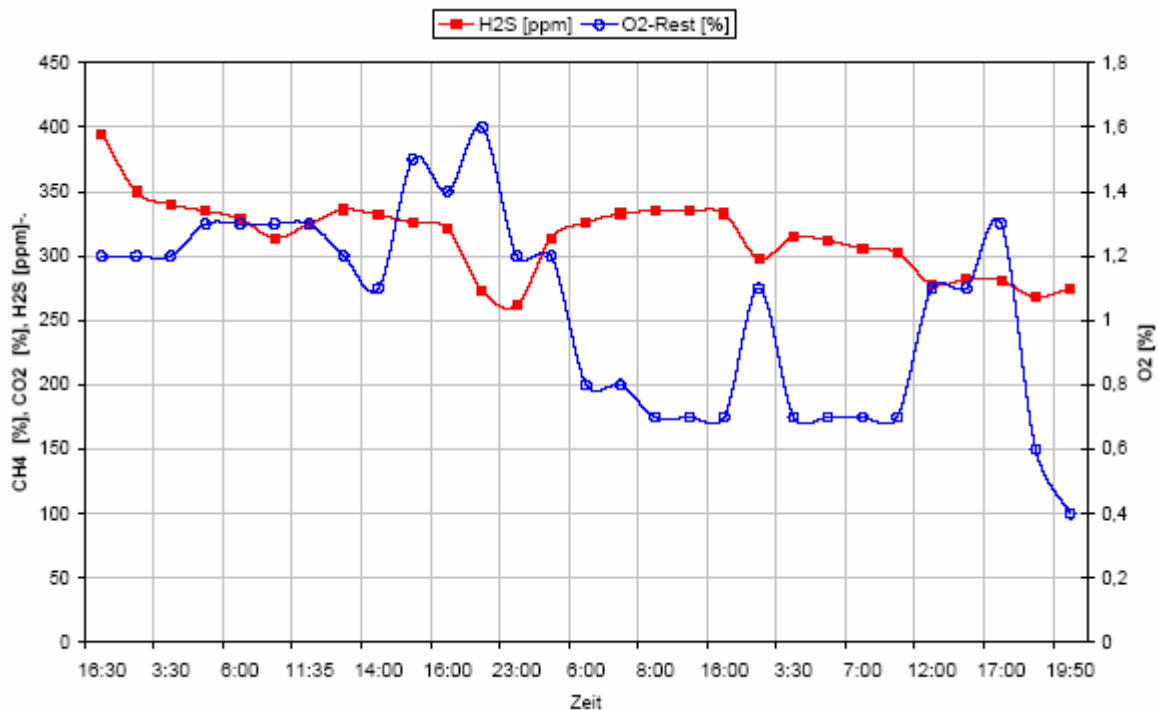


Abbildung 4-20: Gaswerte  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ -Rest der Anlage LAE – 18.11.2005 13:30 bis 21.11.2006 19:50

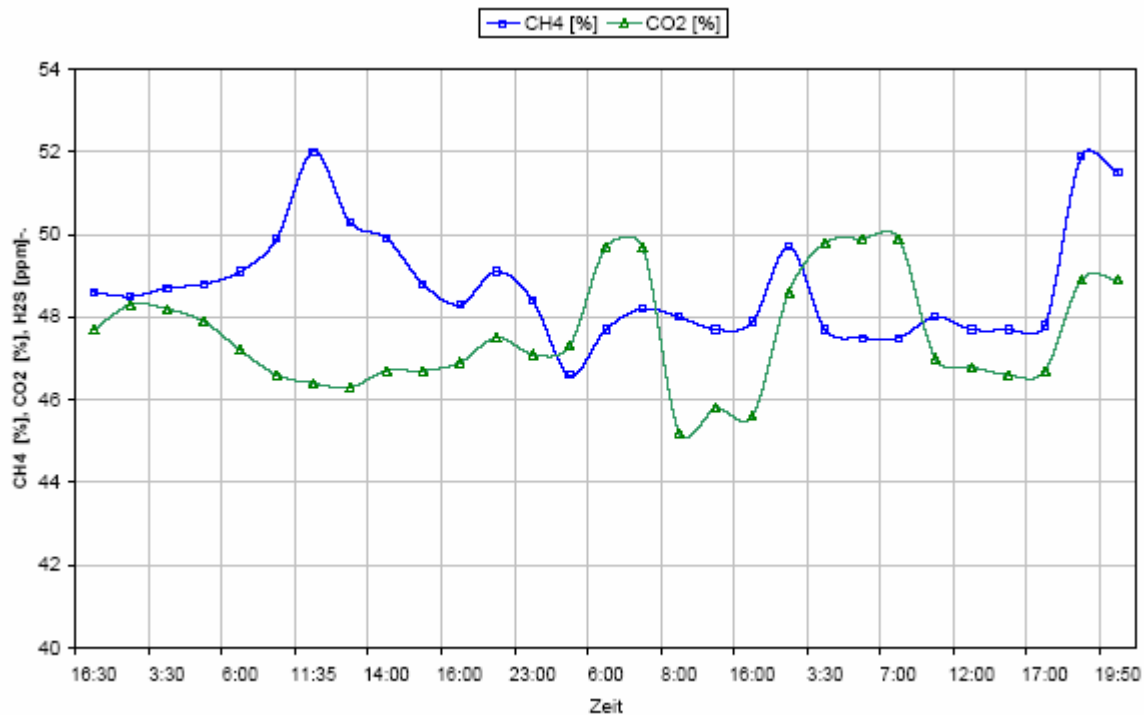
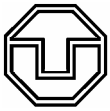


Abbildung 4-21: Gaswerte CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> der Anlage LAE – 18.11.2005 13:30 bis 21.11.2006 19:50

### Schlussfolgerungen

Die vergleichsweise niedrige Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas vor dem Aktivkohlefilter wird durch eine gut funktionierende Luftentschwefelung erreicht. Die oberflächenvergrößernden Einbauten sowie die thermophile Prozessführung im Nachgärfermenter schaffen gute Lebensbedingungen für die entschwefelnden Bakterien. Der während der Messungen festgestellte direkte Zusammenhang zwischen der Luftzufuhr und der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas macht jedoch deutlich, dass das Potenzial der Luftentschwefelung an dieser Anlage noch nicht in vollem Umfang ausgeschöpft ist. Eine Ursache hierfür könnte die bereits im letzten Kapitel diskutierte Schichtung der Gasphase im Gasspeicher darstellen.

Der in der Literatur [20] angegebene Bereich für die Schwefelbeladungskapazität von Aktivkohle unter Praxisbedingungen konnte bei der Analyse der Anlage LAE bestätigt werden. Damit bieten die Gl 2-22 und 2-23 eine gute Möglichkeit zur Abschätzung des Aktivkohleverbrauchs bei wechselnden Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Grundvoraussetzung dafür ist jedoch die Kenntnis der Reinigungsleistung ( $\Delta H_2S(g) = H_2S(g)$  vor dem Filter minus  $H_2S(g)$  nach dem Filter) und des Biogassvolumenstroms.



## 4.5 Auswertung von Substratanalysen

### 4.5.1 Vorbemerkungen

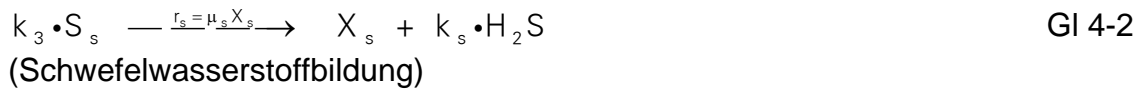
Ein weiteres Ziel dieses Forschungsprojekts besteht in der Auffindung einer Korrelation zwischen dem in die Anlage eingetragenen Schwefelgehalt und der resultierenden Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas. Derzeit ist niemand in der Lage, die sich in einer Biogasanlage einstellende Schwefelwasserstoffkonzentration zuverlässig vorherzusagen. Dies wäre insofern von Vorteil, als das die Effektivität der in den meisten Anlagen installierten Luftentschwefelung abgeschätzt werden könnte. Liegt die Rohgaskonzentration des Schwefelwasserstoffs sehr hoch, beispielsweise über 3000 ppm und die Reingaskonzentration nach der Luftentschwefelung im Vergleich dazu sehr niedrig, beispielsweise bei ca. 1000 ppm, besteht die Möglichkeit, dass die Entschwefelung zu 100 % funktioniert, aber trotzdem keine befriedigenden Reingaskonzentrationen erreicht werden. In diesem Fall ist über den Einsatz ergänzender Verfahren zur Biogasentschwefelung zu entscheiden. Andernfalls reicht eine Optimierung der vorhandenen Entschwefelung. In jedem Fall jedoch ist für eine fundierte Entscheidungsfindung die Kenntnis der Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas erforderlich. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel eine Methode vorgestellt, die Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas einer Biogasanlage auf Basis von Substratuntersuchungen abzuschätzen. Die Überprüfung des Berechnungsmodells in der Praxis erfolgt anhand der an den Anlagen LE2, LEE und LAE gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Die vorgestellte Methode soll damit einen Beitrag leisten, die existierenden Verfahren zur Biogasentschwefelung zielgerichteter einsetzen zu können.

### 4.5.2 Modell zur Berechnung der Schwefelwasserstoffkonzentration

#### Einordnung in das Modell des anaeroben biologischen Abbaus

Das Modell berücksichtigt in Anlehnung an [21] die Einordnung der Schwefelwasserstoffbildung in die 4 Phasen des anaeroben Abbaus (Abbildung 2-1). In den ersten drei Phasen (Hydrolyse, Versäuerung und Essigsäurebildung) konsumieren fermentative Bakterien  $X_1$  organisches Substrat  $S_1$  und produzieren Säuren, Alkohol sowie bakteriell verfügbares Sulfat und Sulfid. Die methanogenen Bakterien verwerten die Säuren und Alkohole. Dagegen sind die Schwefelverbindungen  $S_s$  die hauptsächliche Nahrungsgrundlage für die schwefelwasserstoffbildenden Bakterien  $X_s$ . Im Modell wird diese Vorstellung der anaeroben Schwefelwasserstoffbildung mathematisch wie folgt umgesetzt:





$S_1$  entspricht dem zugeführten Substrat, ausgedrückt als Trockensubstanz [g/l]. Die Gesamtschwefelkonzentration symbolisiert  $S_s$  [g/l]. Die Umsetzung der zugeführten Substrate steht in direktem Zusammenhang mit der Bakterienkonzentration. Die spezifischen Wachstumsraten der fermentativen und schwefelwasserstoffbildenden Bakterien sind  $\mu_1$  bzw.  $\mu_s$ .

### Bilanzierung der 2-stufigen Schwefelwasserstoffproduktion

Die im Folgenden verwendeten Formulierungen zur mathematischen Beschreibung der bakteriellen Abbauvorgänge basieren auf den Gleichungen 4-1 und 4-2:

$$\frac{dX_1}{dt} = [\mu_1 - \alpha \cdot D] X_1 \quad \text{Gl 4-3}$$

$$\frac{dX_s}{dt} = [\mu_s - \alpha \cdot D] X_s \quad \text{Gl 4-4}$$

$$\frac{dS_1}{dt} = D \cdot (S_{1in} - S_1) - k_1 \cdot \mu_1 \cdot X_1 \quad \text{Gl 4-5}$$

$$\frac{dS_s}{dt} = D \cdot (S_{sin} - S_s) - k_2 \cdot \mu_1 \cdot X_1 - k_3 \cdot \mu_s \cdot X_s \quad \text{Gl 4-6}$$

$$\mu_1 = \mu_{1max} \cdot \frac{S_1}{S_1 + K_{s1}} \quad \text{Gl 4-7}$$

$$\mu_s = \mu_{smax} \cdot \frac{S_s}{S_s + K_{ss} + \frac{S_s^2}{K_{ls}}} \quad \text{Gl 4-8}$$

Die Substratzufuhr in landwirtschaftlichen Biogasanlagen ist in der Regel konstant bezüglich Art und Menge. Dadurch sind die dynamischen Änderungen im System begrenzt und es wird ein stationärer Zustand angenommen ( $\frac{d}{dt} = 0!$ ). Unter Beachtung, dass die Bakterienkonzentration in jedem Fall größer 0 ist, können die Gleichungen 4-3 bis 4-5 wie folgt vereinfacht werden:

$$\mu_1 = \alpha \cdot D \quad \text{Gl 4-9}$$



$$\mu_s = \alpha \cdot D \quad \text{Gl 4-10}$$

$$X_1 = \frac{1}{\alpha \cdot k_1} (S_{\text{in}} - S_1) \quad \text{Gl 4-11}$$

Die Gleichungen 4-9, 4-10 und 4-11 sind dann in die Gleichungen 4-6, 4-7 und 4-8 einzusetzen. Nach Vereinfachung ergibt sich:

$$X_s = \frac{1}{\alpha \cdot k_3} \left( (S_{\text{sin}} - S_s) + \frac{k_2}{k_1} \cdot (S_{\text{in}} - S_1) \right) \quad \text{Gl 4-12}$$

$$S_1 = K_{s1} \cdot \frac{\alpha \cdot D}{\mu_{1\text{max}} - \alpha \cdot D} \quad \text{Gl 4-13}$$

$$\frac{S_s^2}{K_{Is}} + \left( 1 - \frac{\mu_{s\text{max}}}{\alpha \cdot D} \right) \cdot S_s + K_{ss} = 0 \quad \text{Gl 4-14}$$

Gleichung 4-14 ist eine quadratische Gleichung und besitzt zwei Lösungen, wobei im Fall der anaeroben Schwefelwasserstoffbildung nur die kleinere Lösung zu sinnvollen Werten führt. Eine Ursache hierfür besteht vermutlich in der mikrobiellen Konkurrenz zwischen sulfatreduzierenden und methanogenen Bakterien.

Die produzierte (molare) Schwefelwasserstoffmenge ist direkt vom mikrobiellen Schwefelumsatz abhängig:

$$q_{\text{H}_2\text{S}} = k_s \cdot \mu_s \cdot X_s \quad \left[ \frac{\text{mmol}_{\text{H}_2\text{S}}}{\text{Reaktorvolumen} \cdot \text{Tag}} \right] \quad \text{Gl 4-15}$$

Durch einsetzen der Gleichungen 4-12, 4-13 und 4-14 in Gleichung 4-15 lässt sich die auf das Substratvolumen bezogene, molare Schwefelwasserstoffproduktion berechnen.

Die Gasphasenkonzentration [ppm] ergibt sich dann unter Einbeziehung der Anlagenbetriebsparameter zu:

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = q_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{24 \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \frac{V_{\text{Fermenter}}}{\dot{V}_{\text{Biogas}}} \cdot 1000 \quad [\text{ppm}] \quad \text{Gl 4-16}$$



### **Beschreibung der im Modell verwendeten Parameter**

Die im Modell verwendeten Parameter lassen sich zweckmäßig in die folgenden Gruppen unterteilen:

- Parameter des biologischen Abbaus
- Substratparameter
- Betriebsparameter der Anlage

Parameter des biologischen Abbaus:

$k_1$	[-]	Effizienz des mikrobiellen Trockensubstanzabbaus
$k_2$	[mmol/g]	Ertrag der mikrobielle Sulfatfreisetzung
$k_3$	[mmol/g]	Effizienz der mikrobiellen Sulfatreduktion
$k_s$	[mmol/g]	Ertrag der mikrobiellen H <sub>2</sub> S-Produktion
$K_{Is}$	[mmol/l]	Inhibierungskonstante für Sulfatreduzenten
$K_{Ss}$	[mmol/l]	Trockensubstanzgehalt, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate erreicht wird
$K_{S1}$	[g/l]	Trockensubstanzgehalt, bei der die halbe mikrobielle Wachstumsrate erreicht wird
$q_{H_2S}$	[mol/(l*d)]	molare Schwefelwasserstoffproduktion bezogen auf das Substratvolumen
$\alpha$	[-]	Anteil Bakterien in der Flüssigphase
$\mu_{max}$	[1/d]	maximale mikrobielle Wachstumsrate
$\mu_1 / \mu_s$	[1/d]	mikrobielle Wachstumsrate der fermentativen bzw. schwefelwasserstoffbildenden Bakterien

Substratparameter

$S_1$	[g/l]	Trockensubstanzgehalt des Substrats [g/l]
$S_s$	[mmol/l]	Schwefelgehalt des Substrats [mmol/l]
$X_1$	[g/l]	Konzentration fermentativer Bakterien
$X_s$	[mmol/l]	Konzentration schwefelwasserstoffproduzierender Bakterien

Anlagenparameter

$D$	[m <sup>3</sup> /(m <sup>3</sup> *d)]	täglicher, auf das Fermentervolumen bezogener Substratdurchsatz
$V_{Fermenter}$	[m <sup>3</sup> ]	Flüssigkeitsvolumen des Fermenters
$\dot{V}_{Biogas}$	[m <sup>3</sup> /h]	Biogasvolumenstrom

Die Zahlenwerte der Konstanten des biologischen Abbaus enthält Tabelle 4-1, die Dichte von Schwefelwasserstoff ( $\rho_{\text{H}_2\text{S}}$ ) berechnet sich nach Gl 2-13, die Molare Masse von Schwefelwasserstoff ( $M_{\text{H}_2\text{S}}$ ) beträgt 34 g/mol.

**Tabelle 4-1: Biologische Parameter der anaeroben mikrobiellen Schwefelwasserstoffproduktion**

Parameter	Einheit	Wert	Quelle
$k_1$	[-]	42,14	[21]
$k_2$	[mmol/g]	116,5	[21]
$k_3$	[mmol/g]	268	[21]
$k_s$	[mmol/g]	$\frac{294 \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \right]}{S_1 \left[ \frac{\text{g}}{\text{l}} \right]}$	Rohdaten aus [6]
$K_{\text{Is}}$	[mmol/l]	11,8	[22]
$K_{\text{SS}}$	[mmol/l]	1,25	[22]
$K_{\text{S1}}$	[g/l]	7,1	[21]
$\alpha$	[-]	0,5	[21]
$\mu_{1\text{max}}$	[1/d]	1,2	[21]
$\mu_{\text{smax}}$	[1/d]	0,72	[6]

Die Parameter  $S_{1\text{in}}$  und  $S_{\text{sin}}$  müssen für die Berechnung bekannt sein.  $S_{1\text{in}}$  entspricht dem Trockensubstanzgehalt,  $S_{\text{sin}}$  der Gesamtschwefelkonzentration im Substrat.

### 4.5.3 Überprüfung des Modells in der Praxis

Die Überprüfung des Berechnungsmodells erfolgt durch Nachrechnung der Anlagen LE2, LEE und LAE. Der Trockensubstanzgehalt und die Gesamtschwefelkonzentration wurden in den Substraten dieser Anlagen bestimmt (Tabelle 4-2).

**Tabelle 4-2: Substrat- und Betriebsparameter der Anlagen LE2, LEE und LAE**

Parameter	Einheit	LE2	LAE	LEE
$S_{1\text{in}}^*$	[%]	6,4	24	10,7
$S_{1\text{in}}^{**}$	[g/l]	64	240	107
$S_{\text{sin}}^*$	[mg/kg <sub>TS</sub> ]	2419	1633	4560
$S_{\text{sin}}^{**}$	[mg/l]	155	392	488
$M_s = 0,5 \cdot (M_{\text{SO}_4} + M_{\text{H}_2\text{SO}_3}) = 89 \text{ g/mol}$				



Fortsetzung Tabelle 4-2				
$S_{\text{sin}}$ **	[mmol/l]	1,74	4,4	5,48
$k_s$ **	[mmol/g]	4,59	1,23	2,75
$\dot{V}_{\text{Substrat}}$	[m <sup>3</sup> /d]	140	20	113
$V_{\text{Fermenter}}$	[m <sup>3</sup> ]	3500	720	3000
$\dot{V}_{\text{Biogas}}$	[m <sup>3</sup> /h]	170	110	195

\* experimentell bestimmt

\*\* berechnet

Mit dem Modell werden für die ausgewählten Anlagen die folgenden Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas berechnet (Tabelle 4-3):

**Tabelle 4-3: Schwefelwasserstoff im Biogas - gemessen und berechnet**

	LE2	LAE	LEE
H <sub>2</sub> S [ppm] Rohgas nach Modell	2588	579	1863
H <sub>2</sub> S [ppm] - gemessen ohne Entschwefelung	2300	-	-
Abweichung Modell - Messwert [%]	+11%	-	-

Im Ergebnis der Berechnungen wird die im Biogas zu erwartende Schwefelwasserstoffkonzentration ohne Berücksichtigung von Entschwefelungsmaßnahmen ermittelt. Die in Anlage LE2 ohne Entschwefelung gemessene Schwefelwasserstoffkonzentration beträgt 2300 ppm. In diesem Fall beträgt die Abweichung zwischen zu dem berechneten Modellwert lediglich 11%. Der Hauptfermenter wird nach dem Pfefferkornprinzip betrieben. Durch die diskontinuierliche Durchmischung des Fermenterinhalt sowie die höheren Drücke im Gasraum des Hauptfermenters kommt es zu höheren Widerständen bei der Freisetzung produzierter Gase. Unter diesem Aspekt erscheint die Abweichung des Modellwerts plausibel.

Die für die Anlagen LAE und LEE prognostizierten H<sub>2</sub>S-Gehalte im Rohgas konnten während der Untersuchungen nicht verifiziert werden, da keine realen Rohgaskonzentrationen für H<sub>2</sub>S verfügbar waren.





#### **4.6 Kapitelzusammenfassung**

Die Wirkungsweise der Luft-, Eisensalz- und Aktivkohleentschwefelung wurde in Langzeitgasanalysen an Biogasanlagen im Freistaat Sachsen untersucht. Der Schwerpunkt lag auf der Luftentschwefelung, da diese in der Praxis am Häufigsten eingesetzt wird. Eine Untersuchung der biologischen Gaswäsche erfolgte nicht, da dieses Verfahren den vergleichsweise geringsten Optimierungsbedarf aufweist.

Der wichtigste Parameter für die Beurteilung der Luftentschwefelung ist der Sauerstoffverbrauch. Der Sauerstoffverbrauch kennzeichnet die Aktivität der entschwefelnden Mikroorganismen und wird insbesondere durch die folgenden Betriebsparameter der Anlage beeinflusst:

- Ort und Menge der Luftzufuhr
- Gasaustausch im Fermenter (Verweilzeit und Turbulenzen)
- Häufigkeit, Intensität und Prinzip (hydraulisch / mechanisch) der Durchmischung des Fermenterinhalt
- Größe und Temperatur der am Gasaustausch teilnehmenden Flächen

Die unter Praxisbedingungen durchgeführten Gasanalysen ergaben für jede Anlage ein charakteristisches Muster im Verlauf der Schwefelwasserstoff- und Restsauerstoffkonzentration. Hohe Schwefelwasserstoffwerte treten generell bei Durchmischung und Substratzufuhr auf. Dabei wurde festgestellt, je gleichmäßiger die Betriebsweise der Anlage erfolgt, desto abgeschwächer sind die Maximalwerte. Hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen führen an allen Anlagen zu einem sofortigen Anspringen der Entschwefelung. Dies ist gut erkennbar an einem plötzlichen Anstieg des Sauerstoffverbrauchs und einem kontinuierlichen Abfall der Schwefelwasserstoffkonzentration bis zum Erreichen des Ausgangswertes. Es konnte festgestellt werden, dass bei Homogenisierung und Substratzufuhr eine Verbesserung des Gasaustauschs in der Anlage erreicht wird. Diese Aussage bezieht sich sowohl auf die Freisetzung von Schwefelwasserstoff als auch der Versorgung entschwefelnder Mikroorganismen mit Luftsauerstoff.

Eine Erhöhung der Luftzufuhr verbessert die Entschwefelung, da der Sauerstoffpartialdruck im Gasraum des Fermenters ansteigt und damit auch mehr Sauerstoff in Lösung geht. Dies ist jedoch nur solange möglich, wie entsprechend aufnahmefähiges, am Gasaustausch teilnehmendes Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung steht, in dem die Entschwefelung stattfindet (Besiedlungsflächen). Der Nutzungsgrad des Luftsauerstoffs in der Entschwefelung hängt weiterhin sehr stark von der Position der Zuführungsstelle und damit vom Grad der Verteilung im Gasraum des Fermenters ab. Wird der Luftsauerstoff an der falschen Stelle zugeführt oder treten nur geringe Turbulenzen im Gasraum auf, wird der Gasaustausch zwischen den Phasen stark eingeschränkt und die Reinigungsleistung der Luftentschwefelung sinkt.



Die Untersuchung der Anlage LEE brachte keine weiteren Erkenntnisse über die Funktionsweise der Eisensalzenschwefelung, da der Beitrag dieses Verfahrens zur Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration nicht separat ermittelt werden konnte. Das vorrangige Ziel der Gasanalysen an dieser Anlage bestand in der Optimierung der Luftentschwefelung um den Einsatz des Eisensalzes zu minimieren. Insofern ist bei der Vorgehensweise eindeutig die Priorität im Sinne der Zielstellung dieses Forschungsprojektes gesetzt worden.

Durch den Einsatz eines Aktivkohlefilters wird die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas zuverlässig auf Werte unter 200 ppm gesenkt. Die Aktivkohleentschwefelung ist prinzipbedingt das sicherste Verfahren zur Vermeidung hoher Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas. In Verbindung mit einer effektiven Vorreinigung des Biogases ist eine Aktivkohleadsorption in kleineren Anlagen sehr zuverlässig einsetzbar und zugleich wirtschaftlich. Die Kosten der Aktivkohleentschwefelung werden direkt vom Verbrauch des Filtermaterials beeinflusst. Die in der Literatur angegebene Beladungskapazität konnte in der Praxis wiedergefunden und auf  $0,35 - 0,4 \text{ kg}_{\text{Schwefel}}/\text{kg}_{\text{Aktivkohle}}$  eingegrenzt werden. Damit lässt sich der Verbrauch des Filtermaterials in Abhängigkeit der Reinigungsleistung bestimmen und die Beladungskapazität optimal ausnutzen.

Aussagen über die Effektivität eines Entschwefelungsverfahrens sind nur möglich, wenn die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ohne Entschwefelungsmaßnahmen bekannt ist. Es ist keinem Betreiber einer Biogasanlage zuzumuten, für die Bestimmung dieses Wertes alle Entschwefelungsmaßnahmen einzustellen. Aus diesem Grund ist im Kapitel 4.5 ein Modell zur Abschätzung der Rohgaskonzentration auf Basis der Schwefelkonzentration und des Trockensubstanzgehalts im Zulauf der Anlage vorgestellt. Das Berechnungsmodell wurde zur Abschätzung der Rohgaskonzentration auf drei Biogasanlagen angewendet. Die berechneten Werte erscheinen plausibel, konnten aber nur in einem Fall einer genauen Bewertung unterzogen werden. An dieser Anlage konnte die Rohgaskonzentration durch einen technischen Defekt an der Entschwefelung gemessen werden, die Abweichung zum Modellwert beträgt nur 11 %. Es ist davon auszugehen, dass das Berechnungsmodell im jetzigen Zustand noch nicht in vollem Umfang auf Praxisanlagen übertragbar ist. Anlagentechnische Einflüsse werden bisher nicht berücksichtigt. Eine effektive Weiterentwicklung der Modellvorstellungen ist nur mit Hilfe einer qualitativ hochwertigen kleintechnischen Versuchsanlage möglich, die neben der Erzeugung praxisrelevanter Datensätze zur eigentlichen Vergärung, auch eine experimentelle Modellierung der Entschwefelung erlaubt. Eine solche experimentell-theoretische Vorgehensweise würde nicht nur die Problemlösung für Praxisanlagen stark vereinfachen und zu einem umfassenderen Verständnis der Problematik „Schwefelwasserstoff im Biogas“ führen, sondern gleichzeitig Untersuchungen in Richtung der Maximierung der Methanausbeute ermöglichen.



## **5 Schwefelwasserstoff im Biogas – Maßnahmen zur Vermeidung**

### **5.1 Vorbemerkungen**

Das Ziel dieses Forschungsprojekts besteht in der Erarbeitung kurzfristig umsetzbarer Maßnahmen zur Verbesserung der Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Die im Kapitel 4 vorgestellten Auswertungen der Gasanalysen zeigen deutlich, dass eine Vielzahl von Ursachen zu einer schlechten Reinigungsleistung im Entschwefelungsprozess führen kann. Das bedeutet, die Grundvoraussetzung für eine Optimierung der Biogasentschwefelung sind gesicherte Kenntnisse über die in der Anlage ablaufenden Prozesse und deren Einflussgrößen (Anlagenanalyse). Erst dann können zielgerichtete und damit auch Erfolg versprechende Maßnahmen zur Verbesserung der Entschwefelung ergriffen werden.

Die Messung der Biogaszusammensetzung liefert wertvolle Informationen über die in der Anlage ablaufenden Prozesse. Um belastbare Resultate zu erhalten, sind jedoch grundlegende Dinge zu beachten. Andernfalls besteht die Gefahr von Fehlinterpretationen der Messwerte und daraus resultierenden Fehlentscheidungen. Insofern ist die erste Maßnahme zur Entschärfung des Problems „Schwefelwasserstoff im Biogas“ die richtige Anwendung von Messtechnik und die kritische Auswertung der gewonnenen Daten. Aus diesem Grund ist dieses Kapitel in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil werden allgemeine Grundlagen zur Durchführung und Auswertung von Gasanalysen an Biogasanlagen dargestellt. Darauf aufbauend, sowie unter Einbeziehung der in den vorangestellten Kapiteln getroffenen Aussagen, werden im zweiten Teil Strategien zur Verbesserung der Entschwefelung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen abgeleitet.

### **5.2 Gasanalysen in Biogasanlagen – Was gilt es zu beachten**

#### **5.2.1 Nullpunktnahme und Kalibrierung von Messgeräten**

In vielen Biogasanlagen im Freistaat Sachsen sind stationäre Messgeräte zur Gasanalyse installiert. Diese Geräte arbeiten in der Regel vollautomatisch für jede Messstelle den folgenden Zyklus ab: Sensorprüfung – Gasspülung – Messung – Frischluftspülung – Standby.

Im Zyklus „Frischluftspülung“ erfolgt die Freispülung der Sensoren sowie die Nullpunktnahme. Die Nullpunktnahme ist unbedingt mit Frischluft durchzuführen, denn nur diese enthält praktisch kein Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff. In geschlossenen Räumen und Betriebsstätten können sich durchaus signifikant störende Konzentrationen mehrere 100 ppm Methan, mehrerer 1000 ppm Kohlendioxid und wenige ppm H<sub>2</sub>S in der Luft befinden. Die Frischluftzufuhr zum Gerät sollte aus



diesem Grund immer mit einem in die frischlufthaltige Umgebung reichenden Schlauch erfolgen. Dabei sollte der Schlauch länger als 1 m im Aufstellraum des Messgerätes verlegt sein, damit das in ihm geführte Gas die Raumtemperatur annehmen kann. Die in verschiedenen Anlagen realisierte Spülluftansaugung für das Messgerät aus dem BHKW- oder Fermentervorraum kann insbesondere bei Infrarotsensoren ( $\text{CH}_4$ - und  $\text{CO}_2$ -Messung) zu gravierenden Nullpunktabweichungen führen.

Nullpunktfehler bei elektrochemischen  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensoren können auftreten, wenn der Sensor während der Messphase mit einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration belastet wird, die über dem empfohlenen Messbereich liegt und zusätzlich die Spülphase zu kurz eingestellt ist. Hierbei verbleibt eine Restkonzentration an  $\text{H}_2\text{S}$  im Sensor, die bei erneuter Nullpunktnahme als „Nullkonzentration“ gedeutet wird. Erfahrungsgemäß beträgt die erforderliche Spüldauer nach Überlastung bis zu mehrere Stunden. Auch Belastungen im oberen Arbeitsbereich (mehr als 60% der Nennkonzentration) können bei zu kurzer Spülzeit erhebliche Nullpunktfehler verursachen.

Hinsichtlich der Kalibrierung ist zu beachten, dass  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensoren auf elektrochemischer Basis im Unterschied zu IR-Sensoren einem regelmäßigen Verschleiß unterliegen. Dieser Verschleiß kann 5% der Nennbelastung pro Monat betragen und ist abhängig von der Sensorart und den Betriebsbedingungen. Es sind bereits sowohl kontinuierliches Verschleißverhalten als auch abrupter Sensorausfall beobachtet worden. Dieser Nachteil elektrochemischer  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensoren führt zu differenzierten Strategien der Messgerätehersteller:

1. Substitution der elektrochemischen Messmethode durch UV-Spektroskopie (in der Regel mehrere Tausend € je Messkanal und somit sehr teuer)
2. Verdünnung des Messgases (in der Regel fehleranfällig mit bis zu 15% des Messwertes)
3. Einsatz des  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensors nur zu Einzelmessungen mit großem zeitlichen Abstand und bedingt durch den automatisierten Messzyklus stets zu gleichen Tages-/Nachzeiten (wenig aussagefähig für die Prozessbewertung)
4. Automatische Stabilisierung des Langzeitverhaltens des  $\text{H}_2\text{S}$ -Sensors mit ggf. zusätzlicher Kalibrierüberwachung (verwendbar für Dauermessungen [23])

In jedem Fall ist die regelmäßige Kalibrierung eines Gasanalysegeräts aus den oben aufgezeigten Gründen von entscheidender Bedeutung für die Gewinnung belastbarer Daten. Seriöse Geräte haben eine Schnittstelle, um das Gerät mit handelsüblichem Prüfgas selbst zu kalibrieren. Diese muss in jedem Falle genutzt werden. Dabei ist sicher zu stellen, dass das Messgerät drucklos mit dem Prüfgas beaufschlagt wird. Druckminderventile an Prüfgasflaschen können u.a. bei Prüfgaslieferanten bezogen werden. Diese haben einen Einstellbereich über einen großen Druckbereich und müssen über einen Prüfgasadapter (kann beim Messgerätehersteller bezogen werden) mit dem Messgerät (zulässiger Eingangsdruck einige Millibar) verbunden werden. Dabei sind Ausführungen verfügbar, die den Verlust von Prüfgas (Bypass) auf praktisch Null reduzieren und somit erheblich Kosten sparen können.



### 5.2.2 Messintervalle

Wie bereits in Kapitel 4 diskutiert, weisen Biogasanlagen in der Regel typische Muster in der Gaszusammensetzung auf. Bei Einhaltung konstanter Betriebsparameter wiederholen sich diese Muster in regelmäßigen Abständen. Die Messintervalle sollten auf diese Wiederholungsmuster abgestimmt werden, um falsche Schlussfolgerungen bei der Datenauswertung zu vermeiden. In vielen landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird die Gasanalyse alle 12 h automatisch ausgeführt. Werden die erhaltenen Werte durch eine Linie verbunden, kann es zu gravierenden Fehleinschätzungen des Prozessverlaufs kommen. Wie die Abbildungen 5-1 und 5-2 zeigen, sind die Informationsverluste bei großen Messintervallen sehr hoch, es werden im ungünstigsten Fall nur noch Zufallswerte bestimmt.

Die richtige Einstellung der Messintervalle erfordert zu Beginn eine kontinuierliche Prozessanalyse. Idealerweise sollten die Gaswerte in dieser Phase kontinuierlich, z.B. mit einem transportablen kontinuierlich messenden Gasanalysator, bestimmt werden. Können in Auswertung der Dauermessung typische Muster im Gasverlauf der Anlage identifiziert werden, können *bei unveränderter Betriebsführung* die Messungen auf halbstündige Intervalle reduziert werden. Nur dann ist gewährleistet, dass kritische Prozessphasen vollständig erfasst werden.

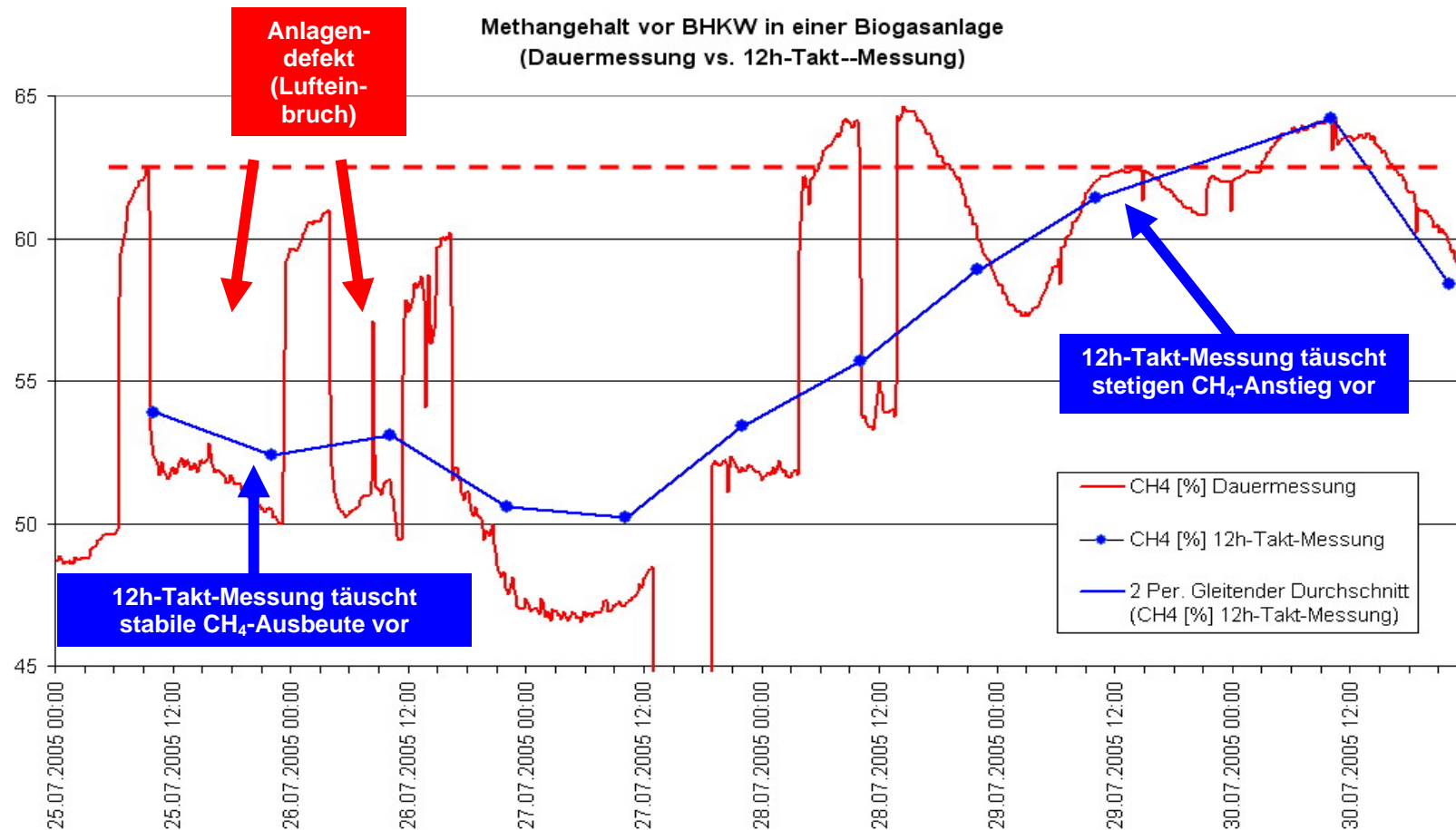


Abbildung 5-1: Dauermessung vs. 12 h-Taktmessung – Methangehalt; Messdaten aus [23]

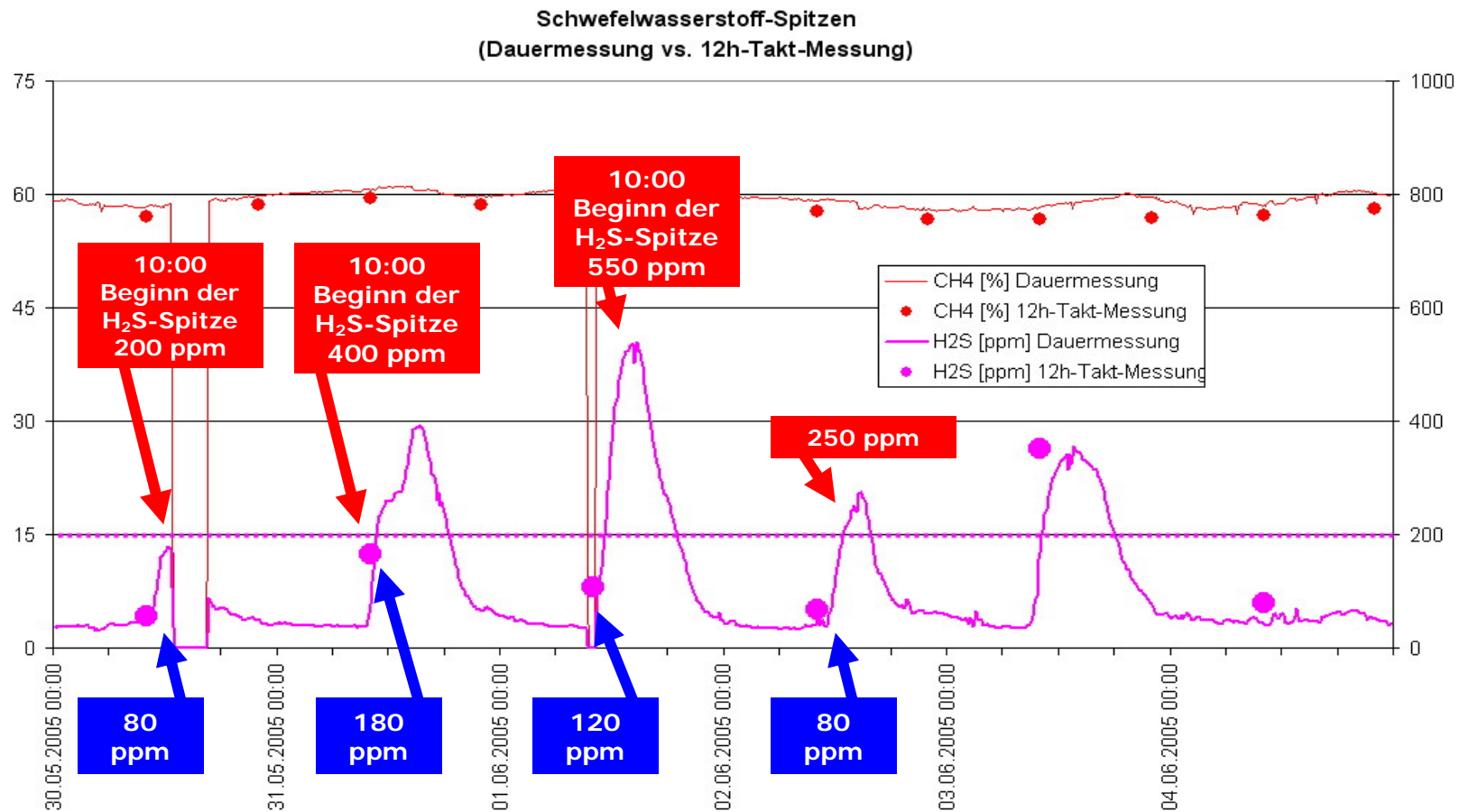


Abbildung 5-2: Dauermessung vs. 12 h-Taktmessung – Schwefelwasserstoffkonzentration; Messdaten aus [23]



### 5.2.3 Prüfung von Messwerten auf Plausibilität

Standardmessgeräte für die Biogasanalyse messen die Methan-, Kohlendioxid-, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration. Verschiedene Anbieter bieten ihre Geräte ohne Kohlendioxidensensor an. An dieser Stelle soll eindringlich davor gewarnt werden, auf den Kohlendioxidensensor zu verzichten, denn damit entfallen zwei der drei Überprüfungsmöglichkeiten für die gemessenen Werte. Des Weiteren ist es bei der Interpretation der Gaswerte ohne Kenntnis des Kohlendioxidverlaufs sehr schwer Prozessänderungen von Anlagenstörungen zu unterscheiden und deren Ursachen zu beheben.

Die Überprüfung von gemessenen Gaswerten auf Plausibilität dient insbesondere der Unterscheidung von Prozessänderungen und Anlagenstörungen. Die Plausibilitätsprüfung geschieht in drei Schritten:

1. Berechnung Gassumme
2. Gegenüberstellung der Verläufe von Kohlendioxid- und Methankonzentration
3. Überprüfung der Restsauerstoffkonzentration

#### Berechnung der Gassumme

Die Summe aller Gase im Biogas beträgt 100 %. Von allen heute am Markt befindlichen Praxis-Biogas-Analysatoren können die in der relevanten Größenordnung „Vol%“ vorliegenden Gase Stickstoff  $N_2$  und Wasserdampf  $H_2O(g)$  nicht erfasst werden. Die Summe der angezeigten Messwerte  $CH_4$ ,  $CO_2$ , und  $O_2$  muss also unterhalb 100 % liegen. Die Stickstoff- und Wasserdampfkonzentrationen können zur Überprüfung der Gassumme abgeschätzt werden.

Stickstoff ist ein Inertgas und wird im Biogasreaktor weder gebildet noch verbraucht. Aus diesem Grund muss der zugeführte Stickstoff dem abgeführten Stickstoff entsprechen. Der Eintrag in den Fermenter erfolgt mit der Entschwefelungsluft, die aus 79% Stickstoff und 21 % Sauerstoff besteht. Der Stickstoffanteil im Biogas errechnet sich dann wie folgt:

$$N_2 = \frac{0,79 \cdot \dot{V}_{\text{Luft}} \left[ \frac{m^3}{h} \right]}{\dot{V}_{\text{Biogas}} \left[ \frac{m^3}{h} \right]} \cdot 100\% \quad [\text{Vol } \%] \quad \text{Gl 5-1}$$

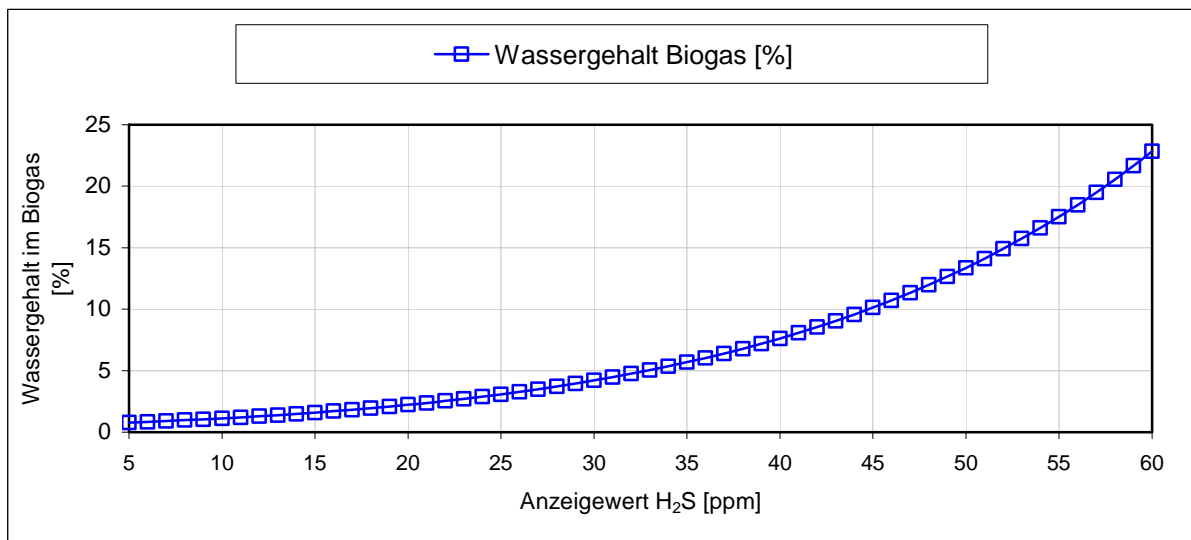
Bei einem angenommenen Lufteintrag in den Fermenter von  $7,2 \text{ m}^3/\text{h}$  entspricht dies einer Stickstoffzufuhr von  $0,79 \cdot 7,2 \text{ m}^3/\text{h} = 5,7 \text{ m}^3/\text{h}$ . Bei einer weiterhin angenomme-



nen Gasproduktion von 120 m<sup>3</sup>/h enthält das Biogas dann 4,75 % Stickstoff, die im Gasstrom vorhanden sind aber nicht mit dem Messgerät erfasst werden können:

$$N_2 = \frac{5,7 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{120 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \cdot 100\% = 4,75\%$$

Der Wasserdampfgehalt H<sub>2</sub>O(g) im Biogas ist Abhängig von der Gastemperatur und beträgt vor der Gaskühlung bei 35 °C 5,5 %, nach der Gaskühlung bei 5 °C 0,8 % (Abbildung 5-3):



**Abbildung 5-3: Wassergehalt im Biogas in Abhängigkeit der Gastemperatur**

Um Kondensationseffekten entgegenzuwirken erfolgt in der Regel vor der Gasanalyse im Messgerät eine Kühlung des Messgases auf 5 °C. Das bedeutet, die bei der Berechnung der Gassumme anzusetzende Wasserdampfkonzentration liegt bei ca. 0,8 % – 1 %.

Der maximale Messfehler von Infrarotsensoren zur CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> Messung liegt bei 2%. Der Messfehler des elektrochemischen Sauerstoffsensors ist demgegenüber in der Regel zu vernachlässigen. Demzufolge ist bei der Beurteilung der Gassumme immer ein Messfehler von ca. 4 % zu berücksichtigen.

In Abbildung 5-4 ist exemplarisch der Verlauf der Gassumme an einer Biogasanlage dargestellt. Bei hoher Luftzufuhr sowie hoher Gastemperatur (Messung direkt im Fermenter ohne Gaskühlung) muss die Summe der vom Messgerät angezeigten Gaskomponenten CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bei 90 ± 4 % liegen. Bei Gasanalysen direkt vor



dem BHKW (nach der Gaskühlung) sollte die Summe in Abhängigkeit der Luftzufuhr ca.  $95 \pm 4$  % betragen. Liegt die Summe aller von einem Messgerät angezeigten Gase über 104 %, so sind die Messwerte offensichtlich falsch und einzeln zu prüfen. In der Regel ist es ratsam, das Gerät mit Prüfgas zu kalibrieren und ggf. neu zu justieren. Liegen die Anzeigewerte eines Gerätes weit unterhalb der berechneten Summe, sollte eine längere Frischluftspülung und anschließend eine Nullpunktnahme mit Frischluft durchgeführt werden. Im Nichterfolgsfall muss eine Kalibrierung und ggf. eine neue Justage erfolgen. Ist anschließend immer noch keine Verbesserung der Messdatenqualität erreicht, muss der Analysator einer Prüfung unterzogen werden.

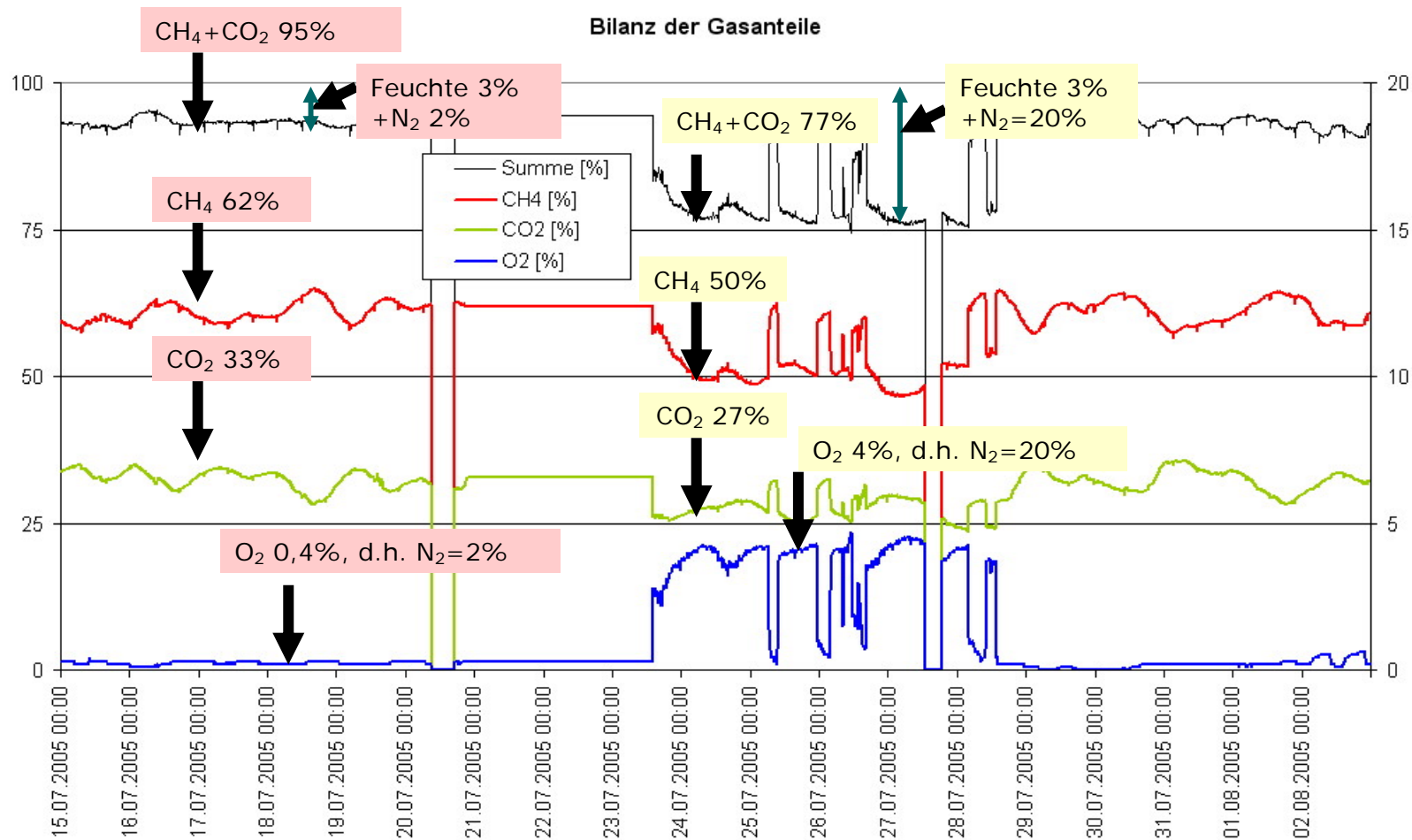


Abbildung 5-4: Bilanzierung der Gassumme bei der Gasanalyse an Biogasanlagen; Messdaten aus [23]



### Gegenüberstellung der Verläufe von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>

Aus der Fermenterbiologie begründete Schwankungen in den Konzentrationsverläufen von Methan und Kohlendioxid an Biogasanlagen sind *immer* gegenläufig. Wird die Kohlendioxidkurve an der x-Achse gespiegelt, erhält man bei biologisch bedingten Messdaten eine Kurve die Synchron zur Methankonzentration verläuft (Abbildung 5-5). Wird in Gasanalysen ein Gleichlauf der CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> Konzentration festgestellt, sind die gewonnenen Daten auf Störungen in der Gasführung zurückzuführen. Änderungen in der Fermenterbiologie und Störungen in der Gasführung können sich u.U. auch überlagern. Im Zweifelsfall sollte die Restsauerstoffkonzentration herangezogen werden.

### Überprüfung der Restsauerstoffkonzentration

Sauerstoffsensoren sind elektrochemische Sensoren die eine messprinzipbedingten Gebrauchs- und Alterungsverschleiß aufweisen. In Auswertung der Betreiberumfrage (Kapitel 3) sowie der durchgeführten Messungen an den Biogasanlagen (Kapitel 4), wurde festgestellt, dass in vielen Fällen zu hohe Sauerstoffwerte an den Anlagen gemessen werden. Dies führt zu falschen Schlussfolgerungen beim Betreiber, der bemüht ist, die Restsauerstoffkonzentration so gering wie möglich zu halten. Infolgedessen wird die Luftzufuhr reduziert und die Leistung der Entschwefelung sinkt. Aufgrund falscher Messwerte wird das Problem hoher Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas an vielen Anlagen unwissentlich verschärft.

Eine einfache Möglichkeit bietet die Berechnung der maximalen Restsauerstoffkonzentration im Biogas für den Fall, dass kein Sauerstoff bei der Luftentschwefelung verbraucht wird:

$$O_{2\text{-Rest-Max}} = \frac{0,21 \cdot \dot{V}_{\text{Luft}} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{\dot{V}_{\text{Biogas}} \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \cdot 100\% \quad \text{Gl 5-2}$$

Im Falle des obigen Beispiels (Luftzufuhr 7,2 m<sup>3</sup>/h, Biogasproduktion 120 m<sup>3</sup>/h) würde die maximal im Biogas auftretende Restsauerstoffkonzentration 1,3 % betragen. In diesem Fall würde kein Sauerstoff in der Anlage verbraucht werden. Liegt der Messwert über dem nach Gl 5-2 berechneten Maximalwert, liegt ein Messfehler vor, der u.a. aus der Anfälligkeit vieler O<sub>2</sub>-Sensoren gegen sehr hohe CO<sub>2</sub>-Gehalte in Abhängigkeit weiterer Gasparameter resultieren kann. Es darf in diesem Fall nicht der Fehler begangen werden, die Luftzufuhr zu reduzieren, vielmehr ist bei offensichtlicher Fehlmessung des O<sub>2</sub>-Gehaltes die Funktionstüchtigkeit des O<sub>2</sub>-Sensors wieder herzustellen.

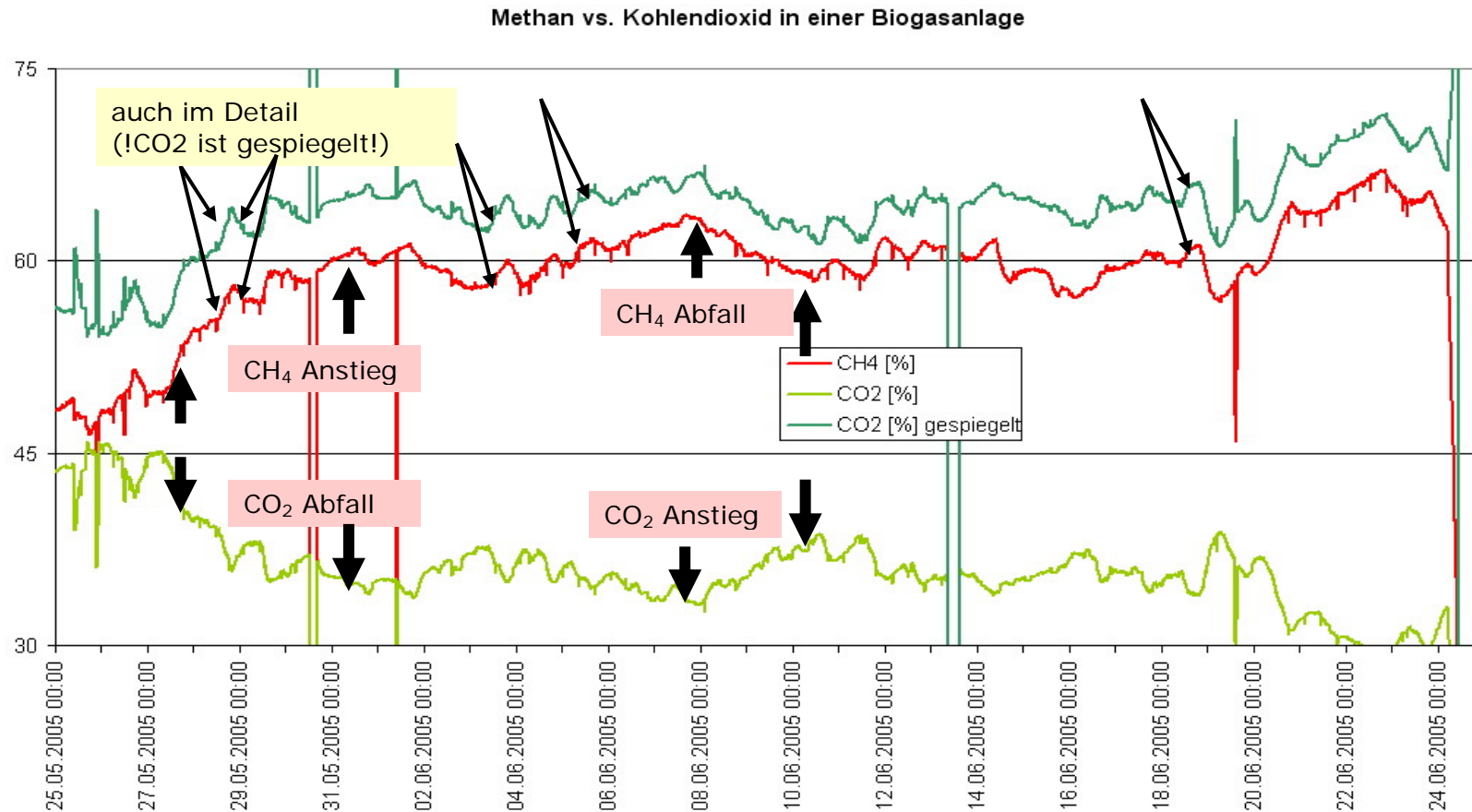


Abbildung 5-5: Gegenläufigkeit im Verlauf der Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Biogasanlagen – Messdaten aus [23]



## **5.3 Strategie zur Verbesserung der Luftentschwefelung**

### **5.3.1 Vorbemerkungen**

Eine Schlussfolgerung aus den Darstellungen der Kapitel 3 und 4 besteht darin, dass viele Ursachen Auslöser für schlechte Reinigungsleistungen im Entschwefelungsprozess sein können. Aus diesem Grund können Strategien zur Verbesserung der Entschwefelung nur dann erfolgreich angewendet werden, wenn eine zuverlässige Möglichkeit der Ursachenforschung sowie der Erfolgskontrolle gegeben ist. Grundvoraussetzung dafür ist entsprechend geeignete und zuverlässig funktionierende Messtechnik. Ist keine Messtechnik vorhanden, erfolgen alle Maßnahmen zur Verbesserung des Anlagenbetriebsverhaltens im „Blindflug“. Dabei kann im Extremfall mehr Schaden angerichtet werden als Nutzen, denn „Optimieren hat Grenzen“ (Abbildung 5-7). Hohe Sauerstoffkonzentrationen im Biogas erhöhen die Reinigungsleistung der Entschwefelung, senken aber gleichzeitig den Methangehalt. Dadurch verschlechtert sich der Wirkungsgrad der Stromerzeugung. Bei Unterschreitung der vom Motortyp abhängigen Mindestkonzentration (in der Regel bei Gasmotoren 50-60 % CH<sub>4</sub>, bei Zündstrahlmotoren 40 % CH<sub>4</sub>), kann das Biogas nicht mehr energetisch genutzt werden. Erreicht die Sauerstoffkonzentration den explosiven Bereich, ist die Sicherheit der gesamten Anlage gefährdet. Durch die Installation entsprechender Gasmess-technik können kritische Betriebszustände frühzeitig erkannt und durch geeignete Gegenmaßnahmen in ihren Auswirkungen abgemildert werden. Aus diesem Grund sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine zielführende und insbesondere sichere Anwendung der im Folgenden vorgeschlagenen Strategien zur Verbesserung der Entschwefelung nur durch begleitende Gasanalysen möglich ist. Dabei sollten die im Kapitel 5.2 getroffenen Aussagen zur Anwendung der Gasmess-technik Berücksichtigung finden, um systematische Messfehler konsequent auszuschließen.

Für eine erfolgreiche Optimierung der Entschwefelung ist eine gründliche Auswertung aufgezeichneter Gasmessdaten erforderlich. Dies ist nur grafisch durch Erstellung entsprechender Diagrammverläufe möglich. Erst dann sind auftretende Veränderungen im Anlagenverhalten überhaupt erkennbar und können in Relation zu den auslösenden Ereignissen gebracht werden. Dies ist die Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Optimierung des Betriebsverhaltens der Anlage sowie der Entschwefelung.



Abbildung 5-6: „Optimieren hat Grenzen“ – Messdatenbeispiel aus [23]



### 5.3.2 Entscheidungskette und Verbesserungsmaßnahmen

Wirkungsvolle Strategien zur Verbesserung der Luftentschwefelung beinhalten die Optimierung der folgenden Verfahrensparameter:

- Sauerstoffversorgung der entschwefelnden Mikroorganismen
- Temperatur in der Entschwefelungszone
- verfügbare Oberflächen für die Entschwefelung

Alle Verfahrensparameter stehen miteinander in Zusammenhang und können nicht einzeln betrachtet werden. Dieser Tatsache wird durch die im Folgenden vorgestellte Vorgehensweise bei der Optimierung der Luftentschwefelung Rechnung getragen.

#### 1. Berechnung des Sauerstoffverbrauchs

Aufgrund der unterschiedlichen Werte bei der Angabe der Luftzufuhr ( $\text{m}^3/\text{h}$  bzw. % des Biogasstroms) und dem Sauerstoffaustrag (%  $\text{O}_2$  im Biogas) ist der Sauerstoffverbrauch der Luftentschwefelung nicht auf den ersten Blick zu erkennen. Eine Berechnung ist notwendig, um sich Klarheit darüber zu verschaffen, ob überhaupt, und wenn ja, wieviel Sauerstoff im Entschwefelungsprozess verbraucht wird. Die Berechnung erfolgt nach folgendem Algorithmus:

$$\text{O}_{2\text{-Verbrauch}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] = 0,21 \cdot \dot{V}_{\text{Luft}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] - \frac{\% \text{O}_{2\text{-Rest}}}{100} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \quad \text{Gl 5-3}$$

Ein auf diese Weise berechneter Einzelwert des Sauerstoffverbrauchs liefert noch keine Informationen über die Effektivität der Luftentschwefelung. In jedem Fermenter leben auch fakultativ anaerobe Mikroorganismen, die bei Anwesenheit von Sauerstoff diesen verbrauchen. Im Gegensatz dazu kann jedoch aus den Änderungen des Sauerstoffverbrauchs auf die Effektivität der Luftentschwefelung geschlossen werden, wenn diese einhergehen mit gleichzeitigen Veränderungen in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration. Werden dann die auftretenden Schwankungen in Relation zu den in der Anlage ablaufenden Prozessen gebracht, lassen sich die limitierenden Faktoren für die Sauerstoffversorgung der entschwefelnden Mikroorganismen entsprechend der weiteren Ausführungen eingrenzen.

Wird mit Gl 5-3 ein negativer Sauerstoffverbrauch berechnet, ist die gemessene Restsauerstoffkonzentration stark fehlerbehaftet. In diesem Fall wird auf Kapitel 5.2 verwiesen. Führt die Berechnung auf einen vollständigen Sauerstoffverbrauch (äußerst geringer bis gar kein Restsauerstoff im Biogas), ist die Zuluftleitung auf Verstopfungen bzw. Leckagen zu überprüfen. Um auch in diesem Fall Messfehler auszuschließen, sollte parallel eine Referenzmessung mit Frischluft durchgeführt werden.



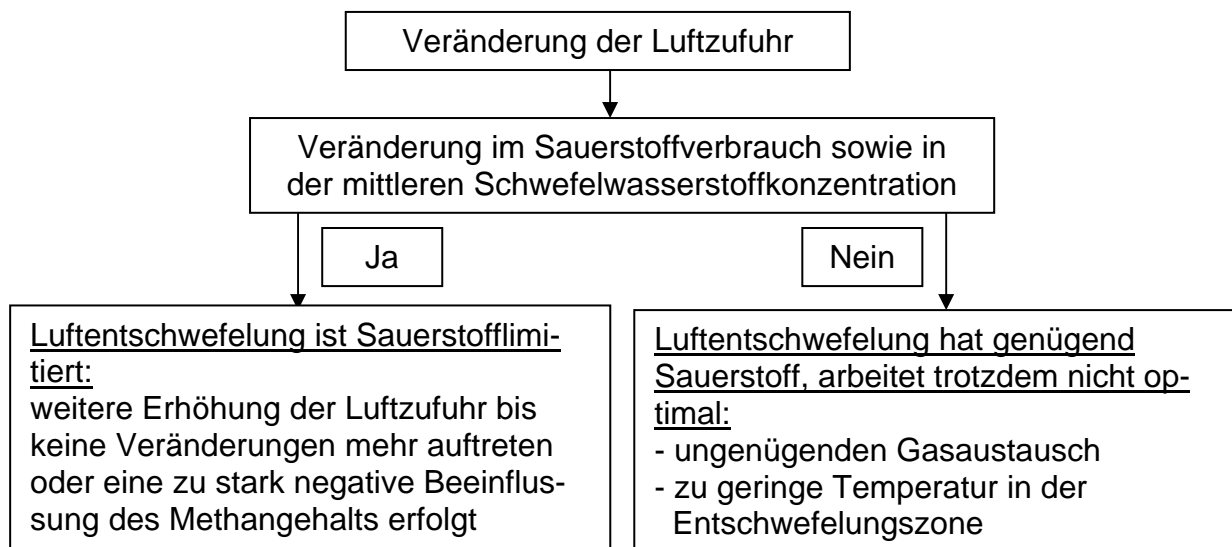


Werden sinnvolle Werte für den Sauerstoffverbrauch ermittelt, ist es wichtig, diese zu dokumentieren und grafisch auszuwerten. Neben dem zeitlichen Verlauf des Sauerstoffverbrauchs sowie der Schwefelwasserstoffkonzentration sind die unmittelbaren Ursachen für Veränderungen der Werte (Schwimmschicht zerstört, Veränderungen in der Gasproduktion, Substratwechsel, Temperaturschwankungen, etc.) zu vermerken. Diese Art der Darstellung hilft, die ablaufenden Vorgänge genauer zu analysieren und die Ursachen für ungenügende Funktionalität herauszufinden. Die häufig zur Archivierung der Anlagendaten genutzte Form der Tabellendarstellung ist zur Anlagenanalyse und Optimierung nicht geeignet, denn die verschiedenen Wechselwirkungen und Abhängigkeiten der Parameter untereinander sind auf diese Art nur ungenügend durchschaubar.

## 2. Ursachenforschung und Verfahrensoptimierung bei geringem Sauerstoffverbrauch

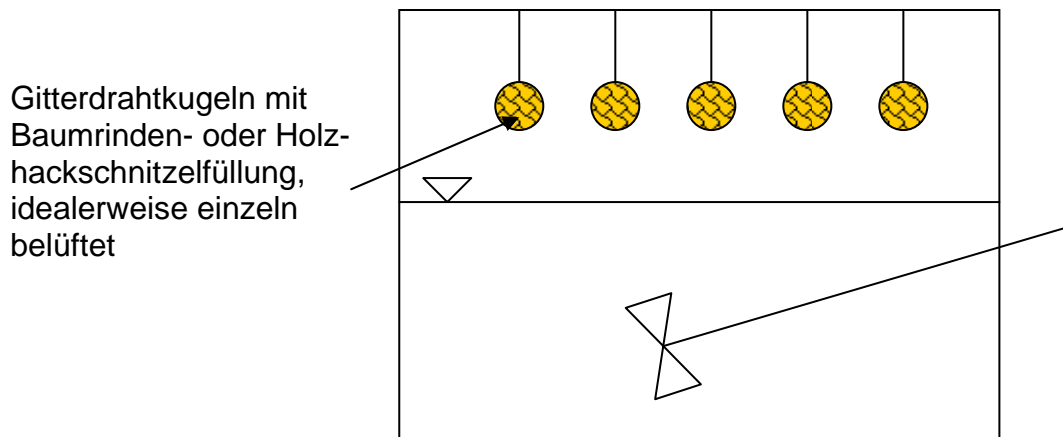
Findet trotz ausreichender Luftzufuhr nur geringer oder gar kein Sauerstoffverbrauch statt, kann dies vielfältige Ursachen haben, die es einzugrenzen bzw. auszuschließen gilt. Eingrenzungen werden immer nur durch Variation *eines* Betriebsparameters vorgenommen, andernfalls ist eine direkte Zuordnung von Ursache und Wirkung nicht mehr möglich.

In einem ersten Optimierungsschritt ist immer die Luftzufuhr zu verändern. Führt dies zu deutlichen Veränderungen im Sauerstoffverbrauch ist die Luftentschwefelung sauerstofflimitiert. Ist dies der Fall, ist die Luftzufuhr weiter zu erhöhen (gegebenenfalls stärkere Pumpe einsetzen) bis entweder keine spürbaren Veränderungen im Sauerstoffverbrauch und  $H_2S$ -Gehalt mehr auftreten oder der Methangehalt im Gas zu stark negativ beeinflusst wird. Ist die Luftentschwefelung nicht sauerstofflimitiert, erkennbar an der ausbleibenden Reaktion des Sauerstoffverbrauchs bei Veränderung der Luftzufuhr, ist die Temperatur in der Entschwefelungszone ist nicht im optimalen Bereich oder der Gasaustausch im Fermenter ist nur eingeschränkt möglich.



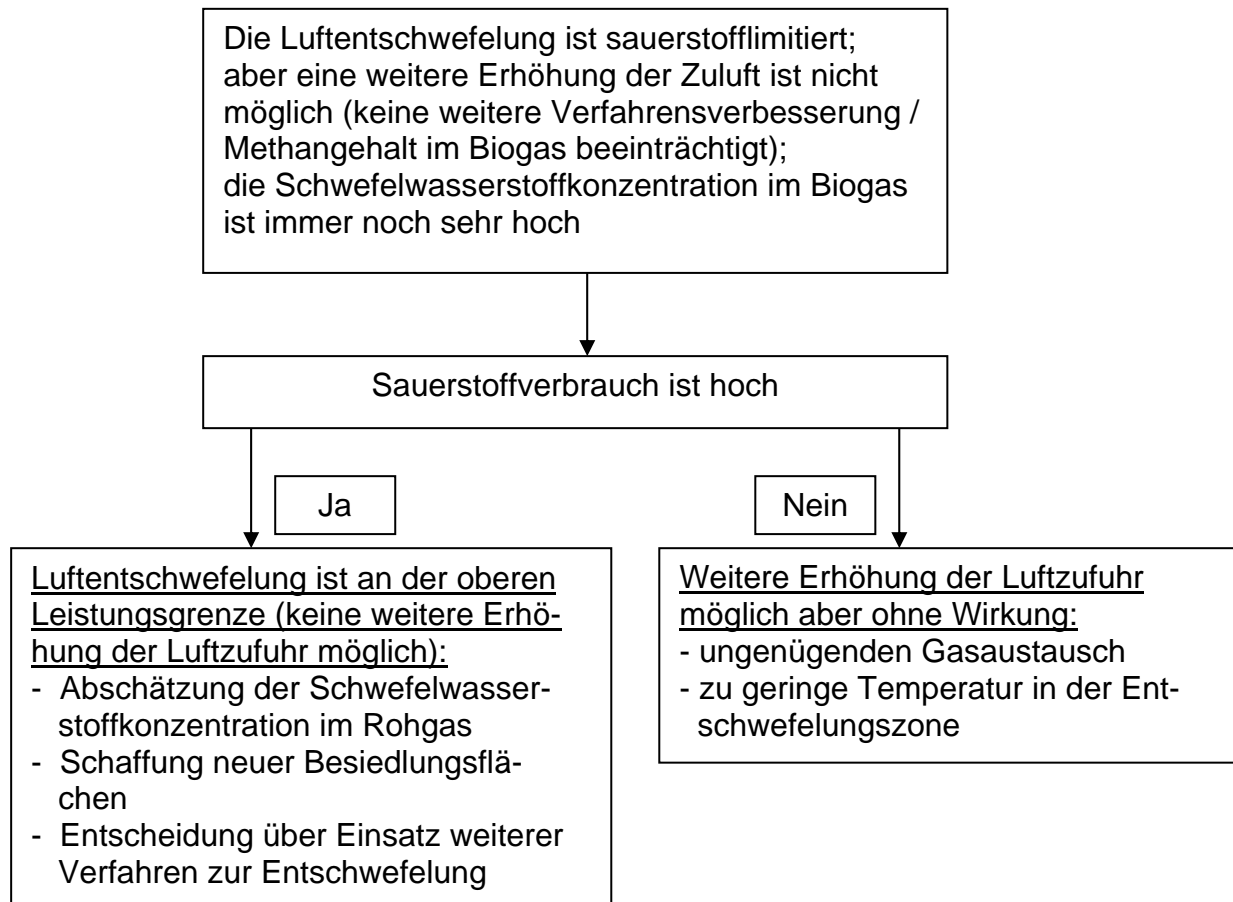
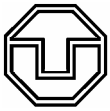
Führt die Erhöhung der Luftzufuhr zu einem Anstieg des Sauerstoffverbrauchs, ist die Restsauerstoffkonzentration genau zu beobachten. Wenn kein weiterer Anstieg des Sauerstoffverbrauchs stattfindet ist von einer weiteren Erhöhung der Luftzufuhr abzusehen, um den Methangehalt im Biogas nicht zu beeinträchtigen.

Werden trotz hohen Sauerstoffverbrauchs hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas gemessen, ist es zweckmäßig die Schwefelkonzentration und den Trockensubstanzgehalt des Zulaufs in einem Labor analysieren zu lassen. Damit lässt sich entsprechend Kapitel 4.5 die Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas abschätzen. Stellt sich dabei heraus, dass die Luftentschwefelung bereits sehr gut funktioniert, die Schwefelwasserstoffproduktion in der Anlage aber immer noch viel zu hoch ist, ist die Besiedlungsfläche im Gasraum zu vergrößern oder als letzte Möglichkeit über den Einsatz weitere Entschwefelungsmaßnahmen zu entscheiden. Unter Beachtung der in Kapitel 2.7 getroffenen Aussagen, ist die Schaffung weiterer Besiedlungsflächen an der Fermenterdecke nicht zielführend. Vom verfahrenstechnischen Standpunkt aus sollten Besiedlungsflächen in halber Höhe zwischen Fermenterdecke und Flüssigphase geschaffen werden. Eine einfache Möglichkeit der Realisierung stellt die Befüllung von Kugeln aus Drahtgeflecht („Kaninchengitterdraht“) mit Baumrinden- oder Holzhackschnitzeln dar. Diese könnten an der Fermenterdecke aufgehängt und mit eigener Luftzufuhr versorgt werden. Den prinzipiellen Aufbau einer solchen Anordnung zeigt Abbildung 5-8.



Gitterdrahtkugeln mit Baumrinden- oder Holzhackschnitzelfüllung, idealerweise einzeln belüftet

**Abbildung 5-7: Prinzipiell geeignete Anordnung zur gezielten Schaffung von Besiedlungsflächen im Fermenter**



Führt eine Erhöhung der Luftzufuhr nicht zu einer Erhöhung des Sauerstoffverbrauchs und damit zu einer Verbesserung der Entschwefelung, ist anhand der Gasanalyse festzustellen, bei welchen Prozessbetriebszuständen der Sauerstoffverbrauch die höchsten Werte annimmt. Dafür ist systematisch der Einfluss der folgenden Parameter auf den Sauerstoffverbrauch zu untersuchen:

- Verweilzeit des Biogases in der Entschwefelungszone
- Turbulenzen im Gasraum
- Intensität der Durchmischung des Fermenterinhalt
- Außentemperatur

Wie in Kapitel 2 und 4 bereits festgestellt, bewirken hohe Turbulenzen im Gasraum einen guten Stoffaustausch und damit eine gute Sauerstoffversorgung der Luftentschwefelung. Ist die Verweilzeit des Biogases in der Entschwefelungszone hoch, ist mit geringen Turbulenzen zu rechnen und das in Ruhe befindliche Gasmisch hat Zeit sich zu entmischen (vgl. Kapitel 2.7 und 4.4). Andererseits ist eine Mindestverweilzeit des Gases in der Entschwefelungszone notwendig. Der Idealzustand für die



Entschwefelung ist eine lange Verweilzeit des Gases in der Entschwefelungszone bei gleichzeitig hohen Turbulenzen im Gasraum.

Die Erzeugung hoher Turbulenzen im Gasraum kann sehr preiswert und auf unkomplizierte Weise durch ein Gebläse realisiert werden. Das Biogas wird aus dem Gasraum abgesaugt und an anderer Stelle, möglichst nahe der Entschwefelungszone, wieder eingeblasen. Um die Anlagensicherheit nicht zu gefährden, ist das Gebläse explosionsgeschützt auszuführen. Die Gasleitung ist zur Vermeidung von Wärmeverlusten zu isolieren und für sehr niedrige Umgebungstemperaturen ist ein Kondensatablauf vorzusehen. Eine solche Vorgehensweise würde die aufwändige Schaffung neuer Besiedlungsflächen (Holzdecke / Netze / Bretter etc.) erübrigen, da die vorhandenen Besiedlungsflächen auf der Schwimmschicht effektiv genutzt werden können. Gleichzeitig würde auch das an vielen Anlagen bestehende Problem der Sauerstoffverteilung im Gasraum gelöst. Die Gasabsaugung wird in der Nähe der Luftzufuhr installiert. Die Luft wird dann mit dem Gasstrom angesaugt und beim Wiedereintritt in den Fermenter gleichmäßig über die Entschwefelungszone verteilt. Dadurch werden gute Bedingungen für den Stoffübergang von der Flüssigphase in die Gasphase geschaffen. Nach einem solchen Umbau ist die Luftzufuhr erneut dem Sauerstoffverbrauch anzupassen.

Da dieser Vorschlag zur Verfahrensverbesserung bis jetzt noch an keiner Anlage realisiert worden ist, lässt sich der zu erwartende Positiveffekt zum jetzigen Zeitpunkt nicht detailliert quantifizieren. Ausgehend von der Tatsache, dass in denjenigen Anlagen, in denen die Luftentschwefelung gut funktioniert, die für die Entschwefelung zur Verfügung stehenden Flächen optimal genutzt werden, sollte sich jedoch durch die vorgeschlagene Modifikation eine deutliche Verbesserung der Entschwefelungsleistung einstellen. Wird damit erreicht, dass der Stoffübergang nicht mehr der limitierende Faktor für die Entschwefelung darstellt, können dann die im Kapitel 2 vorgestellten Bilanzgleichungen zur Verfahrensauslegung herangezogen werden.

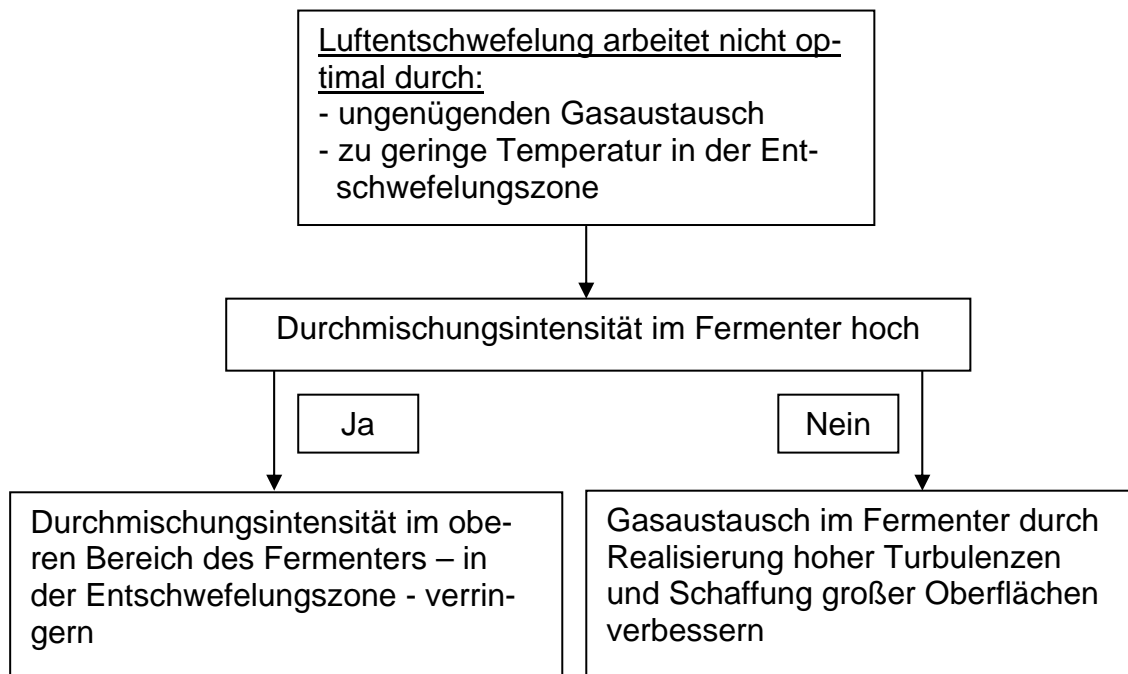
Sinkt die Entschwefelungsleistung mit fallenden Außentemperaturen, ist der Wärmetransport in der Flüssigphase zu verbessern um die Temperatur an der Phasengrenzfläche zu erhöhen. Dafür ist die Durchmischung des Fermenterinhalt zu intensivieren. Dabei kann es jedoch zum Sauerstoffabschluss der entschwefelnden Schicht durch häufiges Unterrühren kommen. Dies führt zur Kompensation des positiven Effekts der Temperaturerhöhung auf die Entschwefelungsleistung. Es ist ein Optimum für die Einstellung der beiden Parameter durch eine Anpassung der Durchmischungsintensität zu finden.

Besteht die Anlage aus nur einem Fermenter, ist eine ausreichende Durchmischung Grundvoraussetzung für eine stabile Gasproduktion. Es besteht aber in der Regel die Möglichkeit, den Leistungseintrag der oberen Rührwerke zu vermindern bzw. die Rührwerkshöhe zu verstellen. Dies führt unter Umständen schon dazu, dass die ent-



schwefelnde Schicht konstanter mit Sauerstoff versorgt werden kann, gleichzeitig aber immer noch eine gute Temperaturverteilung im Fermenter stattfindet.

In denjenigen Anlagen, in denen die Luftentschwefelung im Nachgärfermenter installiert ist, ist es leichter die optimalen Rührwerkseinstellungen für die Etablierung entschwefelnder Schichten zu realisieren. Der Nachgärfermenter bringt in der Regel nur noch einen Bruchteil der Gasleistung eines Hauptfermenters, so dass eine vergleichbare Mischungsintensität nicht nötig ist. Es ist eine minimale Durchmischung zur Temperaturverteilung in der Flüssigphase des Fermenters sowie zur Vorbeugung verhärteter Schwimmschichten zu realisieren.



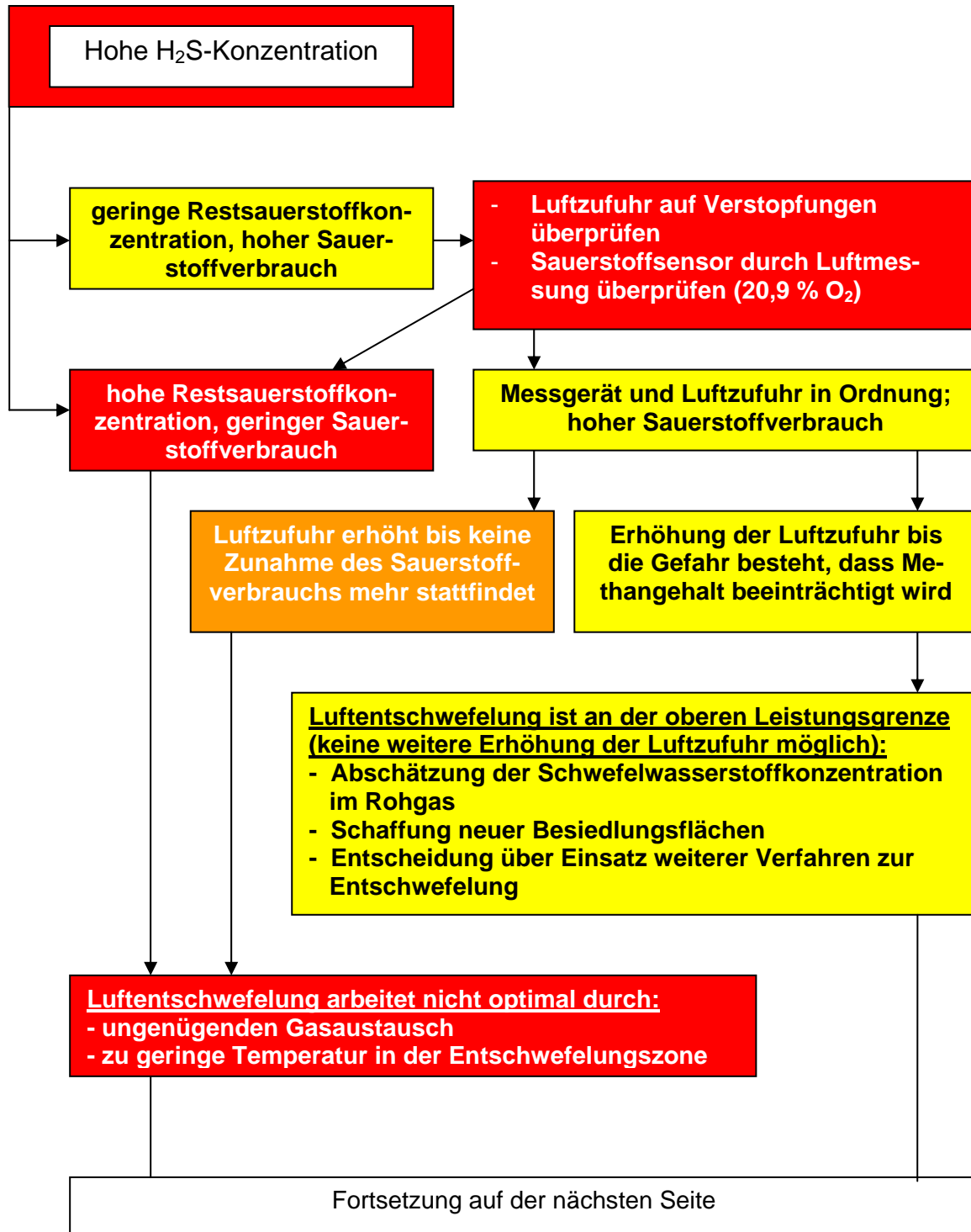
### 3. Zusammenfassende Darstellung der Optimierungsstrategie

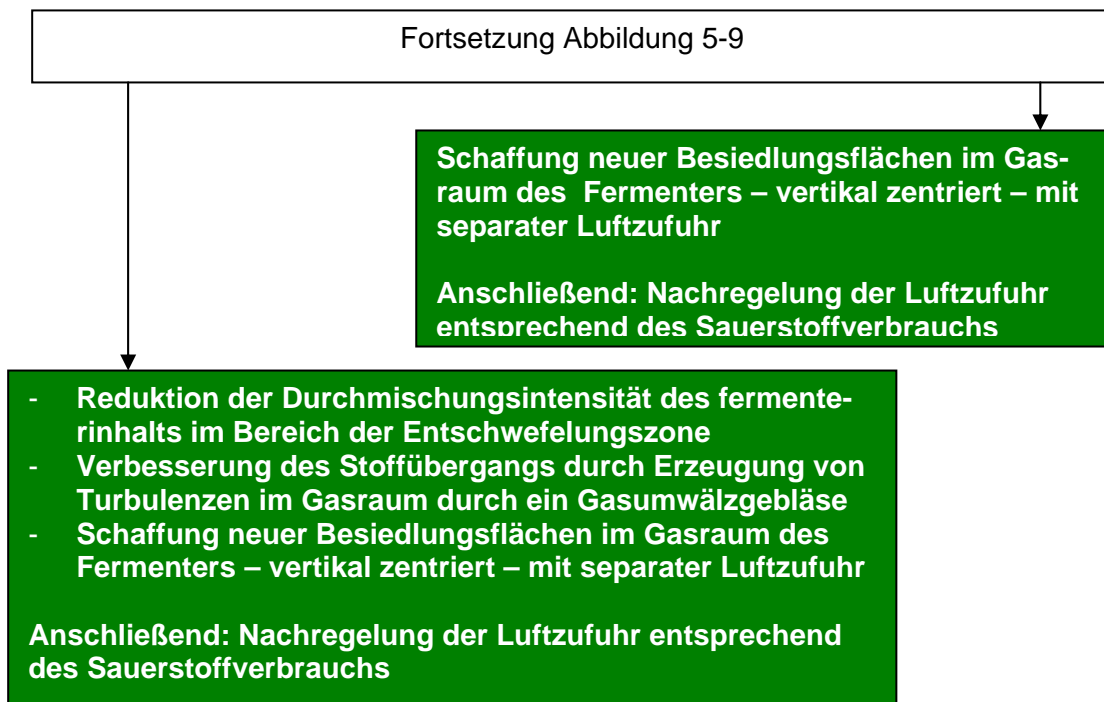
Die Strategie zur Optimierung der Luftentschwefelung basiert auf der kontinuierlichen Überwachung der Schwefelwasserstoffkonzentration und des Sauerstoffverbrauchs in Abhängigkeit des Anlagenbetriebszustandes. Geeignete Maßnahmen zur Erhöhung der Reinigungsleistung sind:

- Erhöhung des Luftstroms
- Vergrößerung der Besiedlungsfläche
- Erzeugung von Turbulenzen im Gasraum des Fermenters
- Anpassung der Durchmischungsintensität



Die vorgeschlagene Strategie zur Optimierung der Luftentschwefelung ist vorteilhaft entlang der folgenden Entscheidungskette umzusetzen (Abbildung 5-9):





**Abbildung 5-8: Entscheidungskette zur Optimierung der Luftentschwefelung**

Kann die Schwefelwasserstoffkonzentration durch die vorgeschlagenen Maßnahmen immer noch nicht dauerhaft auf ein unkritisches Niveau gesenkt werden, ist über den Einsatz weiterer Entschwefelungsverfahren zu entscheiden.

#### **5.4 Strategie für einen verbesserten Einsatz der Eisensalz- und Aktivkohleentschwefelung**

Das strategische Ziel eines verbesserten Einsatzes von Eisensalzen zur Entschwefelung ist die Reduktion der zugegebenen Menge bei gleicher Entschwefelungsleistung. Ein guter Wirkungsgrad von Eisensalzen bei der Schwefelwasserstoffentfernung ergibt sich bei Dosierungen zwischen 30 und 40 l/d (vgl. Abbildung 3-5 und Kapitel 2.5). Höhere Zugabemengen verschlechtern die Sulfidfällung durch parallel laufende Reaktionen mit anderen im Faulschlamm enthaltenen Stoffen.

Die Effektivität der Eisensalzentschwefelung wird direkt vom Grad der Verteilung des Materials im Fermenter beeinflusst. In vielen Anlagen werden die Eisensalze in die Vorgrube dosiert. Dabei wird eine bessere Verteilung als bei der Zugabe in den Fermenter erreicht. In Kombination mit der Luftentschwefelung lassen sich die Rührwerkseinstellungen so auch separat an die jeweiligen Erfordernisse anpassen.



Eine Verbesserung der Aktivkohleentschwefelung wird durch effizientere Ausnutzung des Filtermaterials erreicht. Wird der Aktivkohleverbrauch (Gl 2-22 und 2-23) sowie die Schwefelwasserstoffkonzentration im Reingas täglich überwacht, lässt sich das Material optimal ausnutzen.

Die einzige Option zur Steuerung der Aktivkohleentschwefelung ist die geregelte Bypassführung. Im Regelfall geht der gesamte Biogasstrom durch die Aktivkohlefilter einer Anlage und wird in Abhängigkeit der Filterbeladung fast vollständig entschwefelt. Um definierte Reingaskonzentrationen einzustellen, könnte ein Teil des Biogasstroms um den Filter herum geleitet werden (Bypass). Dieser Teilstrom ist entsprechend der Filterbeladung anzupassen, wodurch sich die Standzeit bei gleicher Beladungskapazität verlängert. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die Motoren eine ausreichend hohe Schwefelwasserstofftoleranz aufweisen (ab 1000 ppm) sowie entsprechend genaue Gasmesstechnik vorhanden ist.





## 6 Zusammenfassung

Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) ist ein Bestandteil des Biogases besonders in landwirtschaftlichen Anlagen. Hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen verursachen Mehrkosten und stark erhöhte Betriebsrisiken für die Betreiber von Biogasanlagen. In Verbrennungsmotoren führt  $H_2S$  zu einer beschleunigten Versäuerung des Motorenöls. Des Weiteren wirkt es in wässriger Lösung hochgradig korrosiv. Aus diesem Grund beschränken Motorenhersteller die zulässige Schwefelwasserstoffkonzentration im Verbrennungsgas und schließen Gewährleistungsansprüche bei nachweisbarer Überschreitung aus. Eine gründliche Entschwefelung von Biogas wird damit zur Voraussetzung für eine energetische Nutzung.

Schwefelwasserstoff entsteht durch sulfatreduzierende Mikroorganismen in der Methanbildungsphase des anaeroben Abbaus von Biomasse. Eine Unterdrückung der Schwefelwasserstoffproduktion würde auch zu einer Beeinträchtigung der Methanbildung führen. Der Schwefelwasserstoff kann also erst nach seiner Entstehung aus dem Biogas entfernt werden.

Zur Charakterisierung der aktuellen Situation der Biogasentschwefelung im Freistaat Sachsen wurde eine Umfrage unter Betreibern landwirtschaftlicher Biogasanlagen durchgeführt. Die folgenden Verfahren kommen in der Praxis zum Einsatz:

- Luftentschwefelung
- Luftentschwefelung in Verbindung mit der Eisensalzenschwefelung
- Luftentschwefelung in Verbindung mit der Aktivkohleentschwefelung
- biologische Gaswäsche

In Abhängigkeit der anlagenspezifischen Randbedingungen kommt es in vielen Anwendungsfällen zu ungenügenden Reinigungsleistungen. Ziel dieses Forschungsprojektes, ist die Erarbeitung von kurzfristig umsetzbaren Strategien und Maßnahmen zur Verbesserung der Entschwefelungsverfahren in der Praxis der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung.

Das mit Abstand am häufigsten im Freistaat Sachsen eingesetzte Verfahren ist die Luftentschwefelung. Vergleichsweise geringe Kosten und flexible Anwendbarkeit verleihen dem Verfahren ein sehr hohes Nutzungspotenzial. Es lässt sich sowohl ausschließlich, als auch in Kombination mit anderen Verfahren zur Entschwefelung einsetzen. Ein wesentliches Ergebnis der durchgeführten Praxisumfrage ist die Erkenntnis, dass die Luftentschwefelung das größte Optimierungspotenzial im Sinne der Zielstellung dieses Forschungsprojektes hat. Alle durchgeführten Untersuchungen wurden somit schwerpunktmäßig auf dieses Verfahren ausgerichtet.



Eine effektive Reinigungsleistung der Luftentschwefelung kann nur dann erzielt werden, wenn alle Verfahrensparameter im richtigen Verhältnis zueinander stehen. Insbesondere das Luftmanagement bestehend aus Luftzufuhr, Luftverteilung und Sauerstoffübergang ist an vielen Anlagen nicht optimal gestaltet. Im Projektzeitraum durchgeführte Langzeitgasanalysen an 4 verschiedenen Biogasanlagen im Freistaat Sachsen resultieren in einem vertieften Verständnis für die im Fermenter ablaufenden Prozesse. Der wichtigste Parameter zur Prozessüberwachung ist der Sauerstoffverbrauch. Die Berechnungsgrundlagen zu dessen Ermittlung sind ausführlich im Kapitel 2 dargestellt. Wird der Sauerstoffverbrauch in Verbindung mit der Schwefelwasserstoffkonzentration in geeigneten Abständen erfasst und aufgezeichnet, lassen sich die Ursachen für ungenügende Reinigungsleistungen systematisch eingrenzen und bis zu einem gewissen Grad ausschließen.

Eine Verfahrensoptimierung ist nur dann erfolgreich, wenn auch ausreichend Verbesserungspotenzial vorhanden ist. Für dessen richtige Einschätzung ist die Kenntnis der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ohne Entschwefelung von Bedeutung. In der Praxis ist diese Rohgaskonzentration aufgrund des Risikos, die Anlage ohne Entschwefelung zu betreiben, in der Regel nicht bekannt. Aus diesem Grund wird im Kapitel 4 eine Vorgehensweise zur mathematischen Abschätzung auf Basis von Substratanalysen vorgestellt. Damit wird den Betreibern von Biogasanlagen die Möglichkeit geboten, über den modularen Einsatz weiterer Entschwefelungsverfahren sachkundig zu entscheiden.

Grundlage für die Verfahrensoptimierung ist Gasmesstechnik, die zuverlässige Daten liefert. Für eine richtige Anwendung sind viele Randbedingungen einzuhalten, die ausführlich in Kapitel 5 vorgestellt sind. Insbesondere die kritische Infragestellung gewonnener Messwerte beugt falschen Schlussfolgerungen aufgrund von fehlerhaften Daten vor.

Für eine gezielte Verbesserung der Luftentschwefelung ist in Kapitel 5 eine strategische Vorgehensweise aus den an Biogasanlagen durchgeführten Analysen abgeleitet. Konkrete Maßnahmen zur Verfahrensverbesserung beinhalten die Schaffung neuer Besiedlungsflächen an dafür geeigneten Stellen im Gasraum des Fermenters sowie die Verbesserung des Sauerstoffüberganges von der Gas- in die Flüssigphase. Das Verbesserungspotenzial der Eisensalzenschwefelung beschränkt sich auf die homogene Verteilung im Gärsubstrat. Aufgrund von Sekundärreaktionen mit Phosphaten sollte in jedem Fall eine Überdosierung vermieden werden.

Die Aktivkohleentschwefelung ist das zuverlässigste Entschwefelungsverfahren. Konzentrationen  $< 200$  ppm werden sicher erreicht. Dafür ist das Filtermaterial in regelmäßigen Abständen zu erneuern. Ein Berechnungsansatz für die Überwachung der Aktivkohlebeladung ist in Kapitel 2 vorgestellt, die Parametrierung wurde in der Praxis durchgeführt. Damit besteht für Anwender dieses Verfahrens die Möglichkeit das Filtermaterial optimal bis an seine Beladungsgrenze zu auszunutzen.



## 7 Literatur

- [1] Wagner, R.: *Messung der Schwefelwasserstoffbildung durch Bakterien-schlämme*. In: *Vom Wasser* 53, Jg. 1979, S. 107 – 119.
- [2] Muche, H.; Lemgo: *Schwefelwasserstoff im Klärgas*. In: *Korrespondenz Abwasser* 34, Jg. 1987, S. 349 - 354
- [3] Schlegel, H.G.: *Allgemeine Mikrobiologie*. 7. überarbeitete Auflage, 1992
- [4] Braun, R.: *Biogas – Methangärung organischer Abfallstoffe*. 1982
- [5] Kroiss, H.; Wabnegg, F.: *Das Problem der Sulfatreduktion bei der anaeroben Reinigung sulfatreicher Industrieabwässer*. In: *Wiener Mitteilungen* 49, Jg. 1982, S.191 – 218
- [6] Spiller, K.: *Toxizitätsfrüherkennung in der anaeroben Abwasserbehandlung*. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 76, 1990
- [7] Svardal, K.: *Anaerobe Abwasserreinigung – Ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter*. Wiener Mitteilungen Band 95.
- [8] Ries, T.: *Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid*. Schriftenreihe der Siedlungswasserwirtschaft Bochum 25, 1993.
- [9] Hansuredi, S.; Dea, V.; Jaime, L.G-H. and Wili, G.: *Mathematical Modell for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion*. Environmental Science and technology 36, S.1113-1123, 2002
- [10] „Köberle, E.: *Maßnahmen zur Verbesserung der Biogasqualität – Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Anlagen*. 8. Biogastagung des Fachverband Biogas e.V.; 7.-9. Januar 1999; Weckweiler, Baden-Württemberg“.
- [11] Verink, J.: *Sulfatreduktion und Sulfateliminierung bei der ein- und zweistufigen anaeroben Behandlung hochsulfatreicher Abwässer*. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 70, 1988
- [12] Kronos ecochem: Produktspezifikation *Kronofloc – Eisen-II-chlorid-Lösung*, 2002

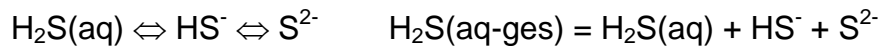


- [13] HeGo Biotec GmbH: Produktspezifikation *FerroSorp*<sup>®</sup> DG
- [14] Hubatsch, C.: *Auslegung eines Aggregates zur biologischen Entschwefelung von Biogas*, Diplomarbeit an der Berufsakademie Sachsen, Staatliche Studienakademie Riesa, 2005
- [15] Ansorge, R.: *Untersuchungen zu der verfahrenstechnischen Auslegung von Tropfkörperanlagen zur mikrobiellen Entschwefelung von brennbaren Gasen*, Diplomarbeit an der Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, 2004
- [16] Kommission Reinhaltung der Luft in VDI und DIN: *Biologische Abgasreinigung*, Tagung Heidelberg, 9.-11. März 1994, VDI-Berichte 1104
- [17] Tagung der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft: *Biologische Abgasreinigung – Praktische Erfahrungen und neue Entwicklungen*, Tagung Köln, 23.-24. Mai 1989, VDI-Berichte 735
- [18] VDI-Richtlinie 3478: *Biologische Abgasreinigung – Biowäscher und Biorieselbettreaktoren*, 1996
- [19] Oechsner, H.: *Biogas in Blockheizkraftwerken*; Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen der Universität Hohenheim, 2000
- [20] Schneider, R.; Quicker, P.; Anzer, T.; Prechtel, S.; Faulstich, M.; ATZ-Evus, Entwicklungszentrum für Verfahrenstechnik: *Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas*. In: Bayrisches Landesamt für Umweltschutz: *Biogasanlagen – Anforderungen zur Luftreinhaltung*, (Augsburg, 17 Oktober 2002), Augsburg, 2002
- [21] Bernard, O.; Hadj-Sadok, Z.; Dochain, D.; Genovesi, A.; Steyer, J.-P.: *Dynamical Model Development and Parameter Identification for an Anaerobic Wastewater Treatment Process*. *Biotechnology and Bioengineering* 2001, Vol. 75 No. 4, pp 424-438
- [22] Mora-Naranjo, N.; Alamar-Provecho, C.; Meima, J.; Haarstrick, A.; Hempel, D.C.: *Experimental investigation and modelling of the effect of sulfate on anaerobic biodegradation processes in municipal solid waste*. In: *Water Science and Technology* 2003, Vol 48 No. 4 pp 221-227
- [23] Messtechnik Eheim GmbH: *Automatische Prozessüberwachung (Online-Messung)*, Vortrag zum Biogasseminar am IBBK, 25.10.2005, Wolpertshausen



## Anhang 1

### Berechnung des Schwefelwasserstoffgleichgewichts in der Flüssigphase:



Die Gesamtsulfidmenge in der Flüssigphase setzt sich wie folgt zusammen:

$$1 = f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} + f_{\text{HS}^-} + f_{\text{S}^{2-}}$$

Der Anteil an undissoziiertem Schwefelwasserstoff  $f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$  am gesamten gelösten Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  ist relevant für die  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration in der Gasphase und kann nach 2 Arten berechnet werden:

- nach [5] in Abhängigkeit des pH-Werts:

$$f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} = 6,55 - 3,12 \ln(\text{pH}) \quad \text{für} \quad 6 < \text{pH} < 7,8$$

- nach [7] in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Werts

$$f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} = \left( 1 + \frac{K_{s1}}{H^+} + \frac{K_{s1} \cdot K_{s2}}{(H^+)^2} \right)^{-1} \cdot 100\% \quad \text{GI A1-1}$$

$$f_{\text{HS}^-} = \frac{K_{s1}}{H^+} \cdot \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \cdot 100\% \quad \text{GI A1-2}$$

$$f_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{s1} \cdot K_{s2}}{(H^+)^2} \cdot \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \cdot 100\% \quad \text{GI A1-3}$$

$$K_{s1} = 10^{-\left( \frac{1351,9}{T[\text{K}]} + 0,0992 + 0,00792 \cdot T[\text{K}] \right)} \quad \text{GI A1-4}$$

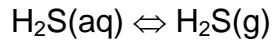
$$K_{s2} = 10^{-11,96} \quad \text{GI A1-5}$$

$$H^+ = 10^{-\text{pH}} \quad \text{GI A1-6}$$

Die Gleichungen A1-4 bis A1-6 sind zur Berechnung von  $f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$  in Gleichung A1-1 einzusetzen. Die in der Literatur häufig zu findende Aussage, dass der Anteil an  $\text{S}^{2-}$  im pH-Bereich der anaeroben Vergärung vernachlässigbar klein ist [5], [7], wird durch Gleichung A1-3 bestätigt.



## Berechnung des Schwefelwasserstoffübergangs in die Gasphase



Der Schwefelwasserstoffübergang in die Gasphase berechnet sich unter idealen Bedingungen nach dem HENRY'schen Gesetz, unter realen Bedingungen nach [8]. Haupteinflussgröße ist die Temperatur und die Gesamtsulfidkonzentration in der Flüssigphase  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq-ges})$

- Berechnung nach dem HENRY'schen Gesetz:

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \frac{\text{H}_2\text{S}(\text{aq-ges}) \cdot f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}}{K_{\text{H-H}_2\text{S}}} \quad \text{GI A1-7}$$

Für die HENRY'sche Konstante  $K_{\text{H-H}_2\text{S}}$  finden sich in der Literatur unterschiedliche Berechnungsgleichungen, die sich bis ca. 10% unterscheiden können.

$$[7]: \quad K_{\text{H-H}_2\text{S}} = M_{\text{H}_2\text{S}} \cdot 10^{\left(\frac{1851}{T[\text{K}]} - 10,337 + 0,0105 \cdot T[\text{K}]\right)} \quad [\text{g}/(\text{l} \cdot \text{bar})] \quad \text{GI A1-8}$$

$$M_{\text{H}_2\text{S}} = 34 \text{ g/mol}$$

$$[8]: \quad K_{\text{H-H}_2\text{S}} = \frac{32,064 \cdot 4,67 \cdot 10^{\left(\frac{1,761 \cdot t[^\circ\text{C}]}{116,94 + t[^\circ\text{C}]}\right)}}{22,41} \quad [\text{g}/(\text{l} \cdot \text{bar})] \quad \text{GI A1-9}$$

In [9] ist vorgeschlagen, die HENRY'sche Konstante bei der Berechnung des Phasenübergangs im Fermenter aufgrund von Nichtidealitäten um 10% zu erhöhen. Für die im Bericht vorgenommenen Berechnungen der HENRY'schen Konstanten wurde diese Vorgehensweise übernommen.

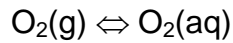
- Berechnung nach [8]

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = e^{(6,42 + 0,78 \cdot \ln(\text{H}_2\text{S}(\text{aq-ges}) \cdot f_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq}))})} \quad \text{GI A1-10}$$

Dieser Zusammenhang ist in [8] als Ergebnis von 22 Einzelversuchen im labortechnischen Maßstab ermittelt worden.



### Berechnung des Sauerstoffübergangs in die Flüssigphase



Die Sauerstoffkonzentration im Biogas ist sehr gering (2-4 Vol%). In diesem Fall gilt das HENRY'sche Gesetz zur Beschreibung des Phasenüberganges.

$$\text{O}_2(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) \cdot K_{\text{H-H}_2\text{S}} \quad \text{GI A-11}$$

Für die Druck- und insbesondere Temperaturabhängige HENRY-Konstante kann folgende Berechnungsvorschrift angewendet werden:

$$K_{\text{H-O}_2} = \frac{(p_o + p_{\ddot{u}}) [\text{Pa}] \cdot M_{\text{O}_2}}{8,3145 \cdot T [\text{K}]} \cdot \frac{1}{e^{\left(144,4080745 - \frac{7775,06}{T [\text{K}]} - 18,3974 \cdot \ln(T [\text{K}]) - 9,44354 \cdot 10^{-3} \cdot T [\text{K}]\right)}} \quad \text{GI A-12}$$

mit  $p_o = 101325 \text{ Pa}$  und  $p_{\ddot{u}} = \text{Überdruck im Fermenter [Pa]}$ .