

Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen



Nr. IV – 10/2017

Zusammengestellt von den Arbeitsgruppen IV (Bau- und Verfahrenstechnik) und Arbeitsgruppe III (Prozessbiologie und Analytik) des „Biogas Forum Bayern“:



Herbert Zölsmann, Andreas Mielke, Stefan Fischer, Christian Marx

UGN-Umwelttechnik GmbH



Dr. Mathias Effenberger

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung

Dr. Bettina Huber

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen

Inhaltsverzeichnis

1	Vorbetrachtungen	3
1.1	Biogas-Charakteristik	3
1.2	Relevante Prozesse im Gärbehälter.....	4
1.3	Schwefelwasserstoff bedingte Korrosion.....	4
2	Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen	7
2.1	Überblick	7
2.2	Auslegungsgrößen der Entschwefelungsverfahren	7
2.3	Verfahrensauswahl.....	12
3	Zusammenfassung	12
4	Literatur	13
Anhang 1: Überblick über Biogasentschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen.....		14
Anhang 2: Schema für die Bewertung von Entschwefelungsverfahren hinsichtlich Kosten, Genehmigungserfordernissen und Anlagentechnik		16

Einleitung

Mit der Weiterentwicklung der Biogastechnik in Richtung größerer Flexibilität bei gleichzeitig zunehmenden Rentabilitätsrisiken sowie angesichts verschärfter Anforderungen zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) kommt der optimalen Konditionierung - insbesondere der Entschwefelung - von Biogas noch größere Bedeutung zu. Die Entschwefelung von Biogas ist nicht nur bedeutsam für den Schutz des Motors und gegebenenfalls des Abgaskatalysators zur sicheren Einhaltung der Emissionsgrenzwerte, sondern hat auch Auswirkungen auf die Ertrags- und Gewinnsituation der gesamten Anlage. Die vorliegende Fachinformation gibt einen Überblick über marktübliche Technologien der Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Anlagen und gibt Hilfestellung zur Auswahl eines für den Einzelfall geeigneten Verfahrens.

Das gewählte Entschwefelungsverfahren hat Auswirkungen auf den Methanbildungsprozess, die Standzeit des Fermenterbauwerkes und der Einbauten, den Wirkungsgrad des Blockheizkraftwerkes (BHKW), die Betriebskosten, die Betriebssicherheit, den Vermögensschutz und die Anlagenbetriebseigenschaften. Für die Auswahl eines geeigneten Entschwefelungsverfahrens haben die Substrate, die Zielwerte der Entschwefelung und die Betriebssicherheitsanforderungen entscheidende Bedeutung. Aus diesen Gründen wurde diesem Thema ein separater Abschnitt gewidmet.

Die Effizienz und Nachhaltigkeit der marktüblichen Entschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen lässt sich nicht anhand des Preisanteils an der Gesamtinvestition einer Anlage festmachen. In vielen Fällen war und ist eine nicht vorhandene, falsch ausgewählte oder unzureichend abgestimmte Entschwefelung verantwortlich oder mitverantwortlich für vorzeitige Betriebsausfälle oder Reparaturaufwendungen an den BHKW, für erhöhten Ölverbrauch, verstärkte biogene Korrosion an Fermenterbauwerken und Anlagenteilen oder nicht eingehaltene Emissionswerte.

Eine gut funktionierende Entschwefelung hat zwar ihren Preis, wirkt sich jedoch nachhaltig über die Betriebskosten und die Betriebssicherheit positiv auf die Ertragslage der Anlage aus. Die ökologische Bewertung und damit auch Akzeptanz der Biogasanlage ist nicht zuletzt von einer wirksamen Entschwefelung des Biogases abhängig.

Für die Planung des Entschwefelungsverfahrens ist eine fachmännische, systemübergreifende und anlagenbezogene Beratung dringend zu empfehlen.

1 Vorbetrachtungen

Folgende Sachverhalte sind für die Konzeption und Auswahl von Entschwefelungsverfahren für Biogasanlagen grundlegend.

1.1 Biogas-Charakteristik

Biogas setzt sich aus mehreren Gasen / Stoffen zusammen, von denen im Wesentlichen nur die beiden Gasbestandteile Methan und Wasserstoff Energieträger sind (Tab. 1). Die Qualität des Biogases ist dabei vor allem von der Zusammensetzung der Einsatzstoffe abhängig.

Tab. 1: Charakterisierung und Bewertung der Bestandteile von Biogas (Quellen: [1],[2])

Bestandteil	Charakteristik	Volumenanteil	Quelle	Bewertung für Verbrennung
Methan CH ₄	Hauptenergieträger	55 – 75 %	Kohlenhydrate, Fette, Proteine	++
Kohlenstoffdioxid CO ₂	Volumenbildner	25 – 45 %	Kohlenhydrate, Fette, Proteine	o
Schwefelwasserstoff H ₂ S	Korrosionsbildner, Schadstoffbildner, Energieverbraucher	0,1 – 1 %	Proteine (Aminosäuren)	--
Stickstoff N ₂	Schadstoffbildner	< 2 %	Substrat- und Lufteintrag	-
Wasserstoff H ₂	Energieträger	< 1 %	Kohlenhydrate, Fette, Proteine	+
Ammoniak NH ₃	Korrosionsbildner, Schadstoffbildner	< 1 %	Proteine (Aminosäuren)	-
Sauerstoff O ₂	Volumenbildner	< 2 %	Substrat- und Lufteintrag	o
Chloride, Fluoride	Schadstoffbildner, Korrosionsbildner	in Spuren	Fällungsmittel / Gärhilfsstoffe	-
Wasserdampf H ₂ O	Energieverbraucher	2 – 7 %	Abbau und Verdampfung	-
Siloxane	Schadstoff, führt zu Abrieb und Ablagerung im BHKW	in Spuren	Aus der Vergärung von silikonhaltigen Stoffen (Bsp. Entschäumer, Reinigungsmittel, etc.)	--

Legende:

grün: Energieträger

rot: Schad- bzw. Störstoff

+: positiv

-: negativ

o: neutral

1.2 Relevante Prozesse im Gärbehälter

Der Methanbildungsprozess ist ein anaerober Prozess (unter Sauerstoffausschluss). Eine Zufuhr von Luftsauerstoff in den Fermenter, wie bei der sogenannten internen biologischen Entschwefelung praktiziert, verringert die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas, nicht aber die Gesamtschwefelfracht im Fermenter und kann daher die biogene Korrosion in Fermenter-, Nachgärer- und Endlagerbauwerken sowie in Gaskühltrocknungsstrecken fördern. Die entsprechenden Zusammenhänge verdeutlicht Abb. 1:

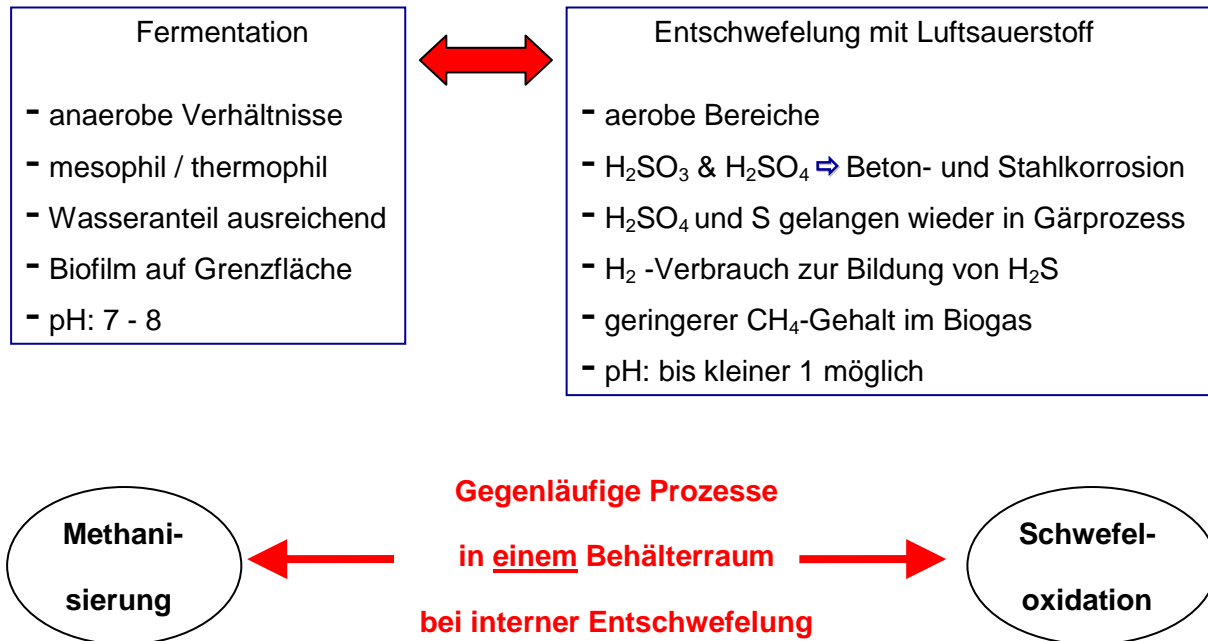


Abb. 1: Zusammenhänge und Wirkungen bei der internen Entschwefelung

1.3 Schwefelwasserstoff bedingte Korrosion

Das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff in wasserdampfgesättigtem Gas bei einer Temperatur über 25 °C sind wesentliche Ursachen und zugleich bestimmende Bedingungen für die biogene und chemische Korrosion an Bauwerken und Bauteilen. Weiter kann dieser Effekt noch verstärkt werden durch Überdosierung von chloridhaltigen Reaktivstoffen im Substrat (Stichwort „Korrosionsbildner“ in Tab. 1). In den folgenden Abbildungen sind die Wirkungen von Schwefelwasserstoff im Biogas infolge unvollständiger Entschwefelung auf Beton- und Stahlbauteile der Anlage sowie auf das BHKW dargestellt.

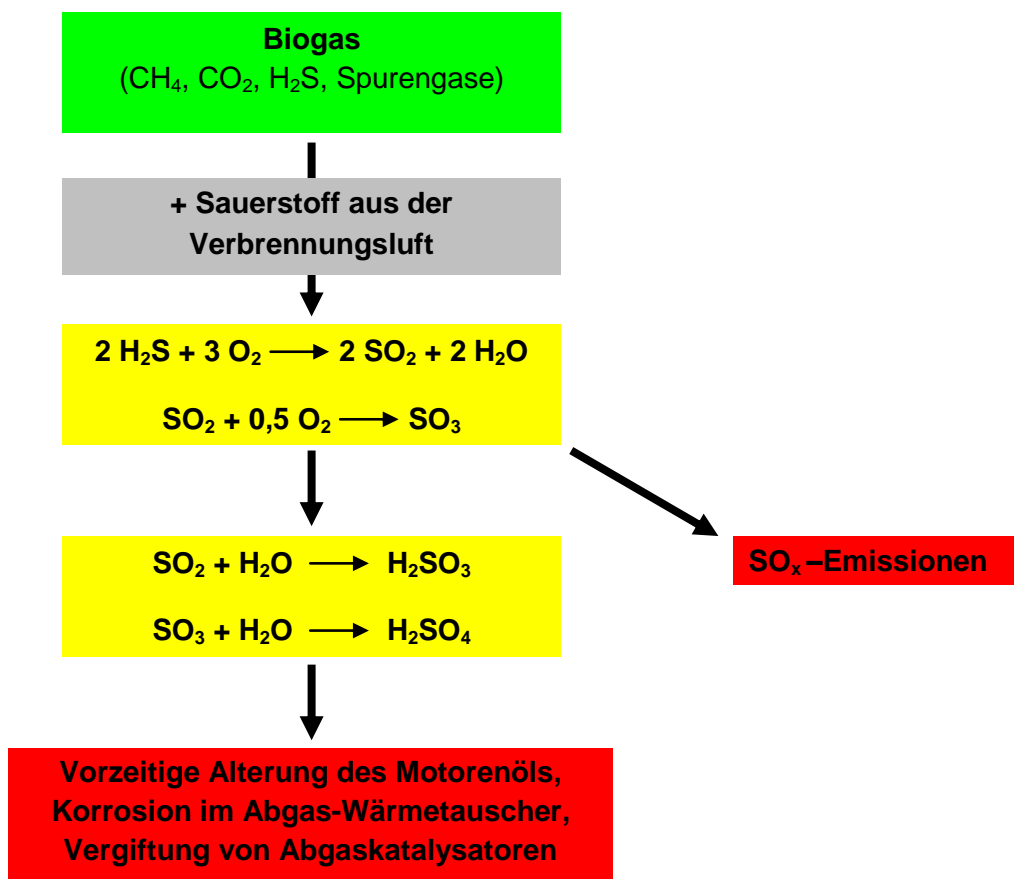
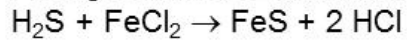


Abb. 2: Mögliche Schädigung schwefelhaltiger Verbindungen im Reingas auf das BHKW und Folgeanlagen

Abiotische Korrosion

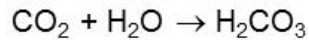
Salzsäurebildung:

Ursache: Zugabe von chloridhaltigen Fällungsmitteln zur Entschwefelung.

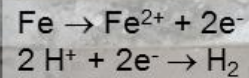


Kohlensäurebildung:

Kohlendioxid aus dem Biogas löst sich im Kondensatwasser.



Metallkorrosion



Kondensat

Holzkorrosion

H_2SO_4 greift Lignin an

Gasspeicherraum

Besiedlungsfläche für SOB
aus Holz/Kunststoff

H_2S CO_2

H_2S

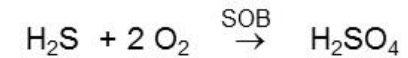


Gärgemisch

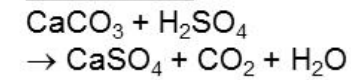
Biotische Korrosion

Biogene Schwefelsäure:

Voraussetzung: Eintrag von Luft/Sauerstoff.



Gipsbildung:



Betonkorrosion

Legende: SOB = Schwefel oxidierende Bakterien; SRB = Schwefel reduzierende Bakterien;  markiert besonders korrosionsgefährdete Bereiche

Abb. 3: Korrosionsprozesse an Biogasfermentern und beispielhafte Schadensbilder

2 Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen

2.1 Überblick

Prinzipiell werden die Entschwefelungsverfahren nach ihrer verfahrenstechnischen Anordnung zum Fermenter in „interne“ und „externe“ Verfahren unterschieden. Im Wesentlichen stehen zwei interne und drei externe Verfahren auf dem Markt zur Verfügung (Abb.).

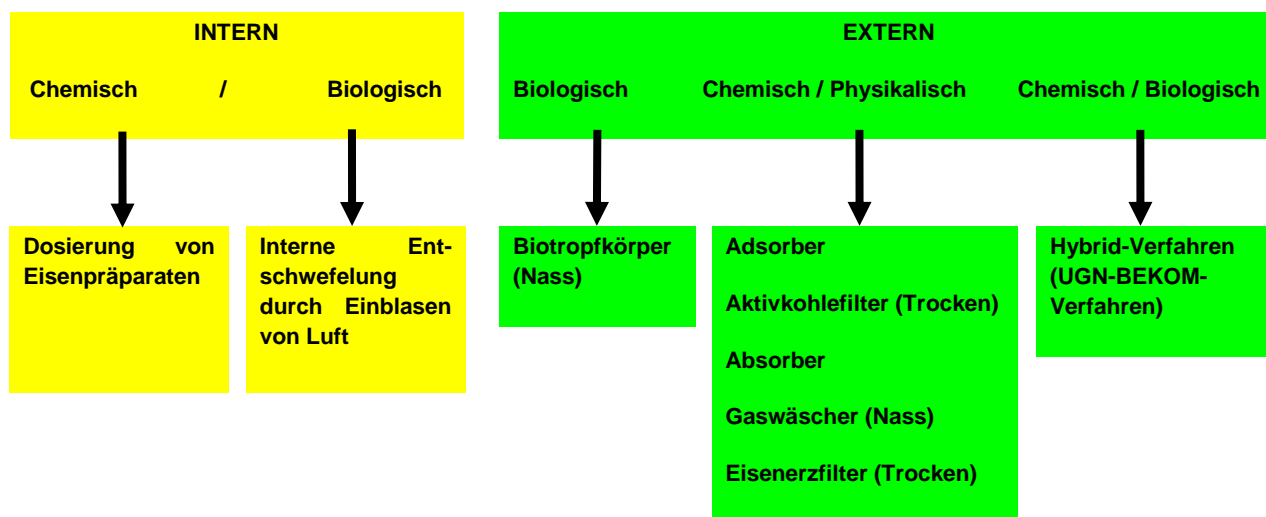


Abb. 4: Übersicht über marktverfügbare Entschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen

In Anlage 1 wurden für die einzelnen Entschwefelungsverfahren die wesentlichen Angaben zum technischen Lösungsansatz, die Vor- und Nachteile und die möglichen Kombinationen sowie ergänzende Bemerkungen in tabellarischer Form zusammengefasst.

2.2 Auslegungsgrößen der Entschwefelungsverfahren

Für die Entscheidung über ein internes oder externes Entschwefelungsverfahren sind die entsprechenden Besonderheiten der Verfahren in Verbindung mit der technischen und wirtschaftlichen Zielstellung der Biogasanlage zu beachten. Im Folgenden werden wesentliche Auslegungsgrößen kurz dargestellt.

2.2.1 Interne biologische Entschwefelung mit Einblasen von Luftsauerstoff

Die wesentlichen Einflussfaktoren auf das interne Entschwefelungsverfahren durch Lufteinblasen sind:

- der optimale Sauerstoffbedarf an der Besiedlungsfläche
- die Größe und Verfügbarkeit der Besiedlungsfläche
- die Verweilzeit an der Besiedlungsfläche
- die Prozesstemperatur.

Der minimale Luftbedarf (bei ca. 21 Vol.-% Sauerstoff) in Abhängigkeit vom H₂S-Gehalt und dem Volumenstrom des Biogases lässt sich wie folgt berechnen:

$$\text{Luft}_{\min} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{0,21} \cdot \Delta\text{H}_2\text{S (gasförmig)} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \quad \text{Formel 1}$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben sind der stöchiometrische Sauerstoffbedarf für die biologische Umwandlung von 1,5 mol Sauerstoff je 1 mol Schwefelwasserstoff, der abzutrennende Schwefelwasserstoff aus dem Biogas $\Delta\text{H}_2\text{S(gasförmig)}$ mit einer Konzentration von 1000 ppm und der Biogasvolumenstrom \dot{V}_{Biogas} von 300 m³/h. Gesucht ist der minimale Luftvolumenstrom Luft_{\min} :

$$\text{Luft}_{\min} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{0,21} \cdot 1000 \text{ ppm} \cdot 300 \text{ m}^3/\text{h} \quad \text{Formel 2}$$

Der minimale Luftvolumenstrom würde bei den genannten Parametern ca. 2 m³/h betragen.

2.2.2 Interne chemische Entschwefelung (Fällung) mit Eisenpräparaten

Durch Zugabe von zwei- oder dreiwertigen Eisen-Ionen in das Gärsubstrat werden Sulfid-Ionen, die mit Schwefelwasserstoff im Reaktionsgleichgewicht stehen, als Eisensulfide ausgefällt. Der Eisenbedarf (in Gramm pro Tag) lässt sich nach der folgenden Formel berechnen, wobei der Schwefelwasserstoff-Gehalt in der Brenngasleitung vor dem BHKW zu messen ist:

$$\text{Fe} = \beta \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{S}}} \cdot \left(\frac{\text{H}_2\text{S(aq)}}{f_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot \dot{V}_{\text{Substrat}} + \frac{\Delta\text{H}_2\text{S(g)}}{1000} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \right) \quad \text{Formel 3}$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben sind der Faktor der Überdosierung β mit 1 (nach Ries [3] wäre dieser 1,7-2,3 und nach Oechsner [4] 3-5), die molare Masse von Eisen M_{Fe} mit 55,85 g/mol, die molare Masse von Schwefel M_{S} mit 32 g/mol, der Substratvolumenstrom $\dot{V}_{\text{Substrat}}$ mit 50 m³/d, der abzutrennende Schwefelwasserstoff im Biogas $\Delta\text{H}_2\text{S(g)}$ mit einer Konzentration von 1000 ppm, die Dichte von Schwefelwasserstoff $\rho_{\text{H}_2\text{S}}$ mit 1,54 kg/m³ und der Biogasvolumenstrom \dot{V}_{Biogas} mit 300 m³/h. Der Quotient $\frac{\text{H}_2\text{S(aq)}}{f_{\text{H}_2\text{S}}}$ ist die Konzentration an gelöstem Sulfid-Schwefel im Gärsubstrat. Die Berechnung dieses Quotienten unter Berücksichtigung des Lösungsgleichgewichtes wird durch Ries [3] und Polster & Brummack [1] beschrieben. In diesem Berechnungsbeispiel werden 20 mg/l angenommen. Gesucht ist der Eisenbedarf Fe für die interne chemische Entschwefelung:

$$\text{Fe} = 1 \cdot \frac{55,85 \text{ g/mol}}{32 \text{ g/mol}} \cdot \left(0,02 \text{ g/l} \cdot 50 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 1000 \text{ l/m}^3 + \frac{1000 \text{ ppm}}{1000} \cdot 1,54 \text{ kg/m}^3 \cdot 300 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 24 \text{ h/d} \right) \quad \text{Formel 4}$$

Bei den aufgeführten Parametern müsste eine Menge von etwa 21 kg Eisenpräparat pro Tag dem Fermenter zugegeben werden, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Erfahrungsgemäß sollte jedoch eine Überdosierung um den Faktor 2 bis 5 erfolgen, da es im Gär-gemisch zu Querreaktionen kommt.

Um den tatsächlichen Bedarf an Entschwefelungspräparat zu ermitteln, ist dessen Eisenanteil zu berücksichtigen. Dieser kann nach folgender Formel berechnet werden [1]:

$$m_{\text{Zugabe}} = Fe \cdot \frac{100 \%}{\text{Eisenanteil} [\%]} \quad \text{Formel 5}$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben sei der Eisenanteil für FerroSorp DG[®] von ca. 40 % [5] und die berechnete Menge an Eisenpräparat von 21 kg pro Tag. Gesucht ist der tatsächliche Bedarf an Eisenpräparat:

$$m_{\text{Zugabe}} = 21 \text{ kg} / d \cdot \frac{100 \%}{40 \%} \approx 53 \text{ kg} / d$$

Eine Übersicht über am Markt angebotene Zusatzstoffe zur Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration findet sich in der Fachinformation [Marktübersicht Zusatz- und Hilfsstoffe in Biogasanlagen](#).

2.2.3 Externe biologische Entschwefelung mittels Biotropfkörper

Bei der externen biologischen Entschwefelung erfolgt wie beim internen Verfahren die biologische Oxidation von Schwefelwasserstoff an den Grenzflächen, dies jedoch nicht an entsprechenden Oberflächen im Gasraum des Gärbehälters, sondern in einer Füllkörperschüttung unter Zugabe von Luftsauerstoff, Frischwasser und NPK-Dünger. Der minimale Sauerstoff- bzw. Luftbedarf errechnet sich wie bei der internen biologischen Entschwefelung nach Formel 1. Als Waschmittel wird Wasser verwendet, welchem NPK-Dünger zugesetzt wird.

2.2.4 Externe chemisch-physikalische Entschwefelung

Bei diesen Verfahren erfolgt die Anlagerung des Schwefelwasserstoffes an ein Filtermedium wie Aktivkohle oder Eisenerz mit anschließender katalytischer Oxidation mit Luftsauerstoff zu elementarem Schwefel. Wichtig ist, dass bei Anwendung dieses Verfahrens das Biogas relativ „trocken“ sein sollte (relative Feuchte < 90 %). Entscheidende Auslegungsgrößen sind die Beladungskapazität des Filtermediums und die Verweilzeit im Filtermedium. Der Verbrauch an Aktivkohle kann nach folgender Formel berechnet werden [1]:

$$m = \frac{24}{K_{\text{Aktivkohle}}} \cdot \frac{M_S}{M_{H_2S}} \cdot \left(\Delta H_{2S(g)} \cdot \rho_{H_2S} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas}} \cdot 10^{-6} \right) \quad \text{Formel 6}$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben ist die Beladung $K_{\text{Aktivkohle}}$ mit 0,45 kg S/kg Aktivkohle (in der Praxis typische Werte sind 0,1 bis 0,62 kg S/ kg Aktivkohle), die molare Masse von Schwefel, M_S mit 32 g/mol, die molare Masse von Schwefelwasserstoff M_{H_2S} mit 34 g/mol, der abzutrennende Schwefelwasserstoff im Biogas $\Delta H_{2S(g)}$ von 1000 ppm, die Dichte von Schwefelwasserstoff ρ_{H_2S} mit

1,54 kg/m³ und der Biogasvolumenstrom \dot{V}_{Biogas} von 300 m³/h. Gesucht ist der Aktivkohleverbrauch m in kg pro Tag:

$$m = \frac{24}{0,45 \text{ kg S / kg Aktivkohle}} \cdot \frac{32 \text{ g / mol}}{34 \text{ g / mol}} \cdot (1000 \text{ ppm} \cdot 1,54 \text{ kg / m}^3 \cdot 300 \text{ m}^3 / \text{h} \cdot 10^{-6}) \approx 23 \text{ kg / d}$$

Die Verweilzeit im Filtermedium errechnet sich gemäß der folgenden Formel nach [1]:

$$t_{\text{FIM}} = \frac{V_{\text{FIM}}}{\dot{V}_{\text{Biogas}}} \cdot \varepsilon \quad \text{Formel 7}$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben ist das Volumen an Filtermedium V_{FIM} mit 4 m³, der Biogasvolumenstrom \dot{V}_{Biogas} mit 300 m³/h und die Porosität der Aktivkohle ε von etwa 0,38:

$$t_{\text{FIM}} = \frac{4 \text{ m}^3}{300 \text{ m}^3 / \text{h}} \cdot 0,38 \approx 18 \text{ s}$$

2.2.5 Externe Entschwefelung mittels Hybrid-Verfahren

Bei diesem Verfahren erfolgt eine katalytische Oxidation ggf. in Kombination mit einer biologischen Entschwefelung an den Grenzflächen eines Filtermaterials, welches auf Cellulosefaserreststoffen bzw. Birtreber basiert.

Als chemisch-biologisches Verfahren kann das UGN[®]-BEKOM H-Verfahren zur Reinigung von sauerstoffhaltigem Biogas wie auch zur zusätzlichen Reinigung nach der internen Entschwefelung angewandt werden. Das UGN[®]-BEKOM-Verfahren arbeitet rein katalytisch und kann zur Reinigung von sauerstofffreiem Biogas z.B. für die Gaseinspeisung eingesetzt werden.

Die wesentlichen Auslegungsgrößen für diese Verfahren sind die Beladungskapazität des Filtermediums, die Verweilzeit im Filtermedium sowie der Sauerstoffgehalt im Rohbiogas bei konstanter Feuchte = 100 % und Temperaturen von 30 bis 40°C.

Berechnungsbeispiel (UGN[®]-BEKOM H-Verfahren):

Die Beladung B_{UCP} für das chemisch-biologische Verfahren wird nach folgender Formel berechnet:

$$B_{\text{UCP}} = B_{\text{max}} + A \cdot \frac{1}{t_{\text{FIM}}} \quad \text{Formel 8}$$

Die Verweilzeit im Filtermedium, t_{FIM} berechnet sich nach Formel 7.

Gegeben ist die maximale Filterbeladung B_{max} mit 0,8 kg S/kg¹, die Materialkonstante, A mit 9,1 kg·s/kg², das Volumen an Filtermedium, V_{FIM} mit 4 m³, der Biogasvolumenstrom, \dot{V}_{Biogas} mit 300 m³/h und die Porosität der UgnCleanPellets[®], ε von 0,48. Gesucht ist die Beladung

¹ Berechnungsgröße

² Bezieht sich auf das Berechnungsbeispiel

der UgnCleanPellets[®], B_{UCP} in kg S/kg. Das Berechnungsbeispiel bezieht sich auf 1000 ppm Schwefelwasserstoff im Rohgas.

1. Berechnung der Verweilzeit:

$$t_{FIM} = \frac{4 \text{ m}^3}{300 \text{ m}^3/\text{h}} \cdot 0,48 = 23 \text{ s}$$

2. Berechnung der Beladung:

$$B_{UCP} = 0,8 \text{ kgS / kg} + (-0,91 \text{ kg} \cdot \text{s / kg}) \cdot \frac{1}{23 \text{ s}} \approx 0,4 \text{ kg S / kg}$$

Die Beladung der UgnCleanPellets[®] bei dem UGN[®]-BEKOM-H-Verfahren würde ca. 0,4 kg S/kg betragen, um eine Schwefelwasserstoffkonzentration im Reinbiogas von weniger als 5 ppm zu erhalten. Dies entspricht in Anlehnung an Formel 4 einem UgnCleanPellets[®]-Verbrauch von 26 kg pro Tag. Die Standzeit der UgnCleanPellets[®] verlängert sich entsprechend der biologischen Aktivität. Die biologische Aktivität, die durch das permanente Vorhandensein von Luftsauerstoff, optimaler Feuchtigkeit und Temperatur bestimmt wird, bewirkt die anteilige Umwandlung von elementarem Schwefel (im Bsp. 0,4 kg) in gelöste Sulfate. Diese werden über das entstehende Prozesswasser ausgetragen, wodurch der Verbrauch an Filtermaterial deutlich reduziert werden kann.

Berechnungsbeispiel (UGN[®]-BEKOM-Verfahren):

Die Beladung B_{UCP} für das chemische Verfahren wird nach folgender Formel berechnet:

$$B_{UCP} = (B_{\max}^* + A \cdot \frac{1}{t_{FIM}}) \cdot z \quad \text{Formel 9}$$

Die Verweilzeit, t_{FIM} berechnet sich wieder nach Formel 7.

Gegeben ist die maximale Filterbeladung B_{\max}^* , mit 0,1 kg S/kg für einen Zyklus, die Materialkonstante, A mit -1,1 kg·s/kg, das Volumen an Filtermedium, V_{FIM} mit 4 m³, der Biogasvolumenstrom, \dot{V}_{Biogas} mit 300 m³/h, die Porosität der UgnCleanPellets[®], ε von 0,48 und die Beladungszyklenzahl, z mit 8. Gesucht ist die Beladung der UgnCleanPellets[®] B_{UCP} in kg S/kg. Das Berechnungsbeispiel bezieht sich auf 1000 ppm Schwefelwasserstoff im Rohgas.

1. Berechnung der Verweilzeit:

$$t_{FIM} = \frac{4 \text{ m}^3}{300 \text{ m}^3/\text{h}} \cdot 0,48 = 23 \text{ s}$$

2. Berechnung der Beladung:

$$B_{UCP} = (0,1 \text{ kg S / kg} + (-1,1 \text{ kg} \cdot \text{s / kg}) \cdot \frac{1}{23 \text{ s}}) \cdot 8 \approx 0,4 \text{ kg S / kg}$$

Die Beladung der UgnCleanPellets[®] bei dem UGN[®]-BEKOM-Verfahren würde ca. 0,4 kg S/kg betragen, um eine Schwefelwasserstoffkonzentration im Reinbiogas von unter

5 ppm zu erhalten. Der Materialverbrauch beim Einsatz von UgnCleanPellets® S 3.5 entspräche 26 kg pro Tag.

2.3 Verfahrensauswahl

Für die Entscheidungsfindung bei der Auswahl eines geeigneten, wirtschaftlichen Entschwefelungsverfahrens sind neben den zu berücksichtigenden Investitions- und Betriebskosten auch technische und ggf. genehmigungsrechtliche Punkte zu beachten. Die Aufstellung in Anlage 2 soll hierbei eine Hilfestellung geben.

3 Zusammenfassung

Bei der Auswahl eines geeigneten Entschwefelungsverfahrens sollten besonders die eingesetzten Mengen und Schwefelgehalte der Ausgangssubstrate sowie die Anforderungen der BHKW-Hersteller für die Reingaswerte und die Einhaltung von Emissionswerten beachtet werden. Um eine nachhaltige Wirkung zu erhalten, sind auch Verfahrenskombinationen sinnvoll.

Vorteilhaft bei der internen Entschwefelung sind die geringen Investitionskosten. Jedoch finden zwei gegenläufige Prozesse in einem Reaktionsraum statt, so dass der Methanisierungsprozess behindert werden kann. Hinzu kommt das erhöhte Risiko der Korrosion an Behältern und Einbauteilen.

Beim Einsatz von Fällungsmitteln werden dem Gärprozess zusätzliche Stoffe (z.B. Eisenchlorid) zugeführt, die für die Methanisierung nicht erforderlich sind. Diese Stoffe könnten den Gärprozess beeinflussen und bei der Analyse von Störungen zusätzliche Fragen aufwerfen.

Ein externes Entschwefelungsverfahren kann zielgenau geregelt werden, da hier die anaerobe Vergärung und die aerobe Entschwefelung räumlich und anlagentechnisch voneinander getrennt sind.

Beim Einsatz aller vorgestellten Entschwefelungsverfahren müssen stets die entsprechenden Sicherheitsanforderungen beachtet werden, die in den jeweiligen Betriebsanweisungen und Sicherheitsdatenblättern enthalten sind.

4 Literatur

- [1] Polster, A. und Brummack, J. (2006): *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Abschlussbericht der Technischen Universität Dresden, Fakultät Maschinenbau, Institut für Verfahrenstechnik, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.
- [2] Reinhold, G.: Entschwefelung - eine Herausforderung an die Betreiber von Biogasanlagen. Vortrag vor der Arbeitsgruppe Biogas des TBV, Bösleben, 12.10.2005. [<http://www.tll.de/ainfo/pdf/ents1005.pdf>] Zugriff am 30.03.2017.
- [3] Ries, T. (1993): *Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid*. Schriftenreihe der Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Nr. 25.
- [4] Oechsner, H. (2000): Biogas in Blockheizkraftwerken. Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen der Universität Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim.
- [5] HeGo Biotec GmbH: Produktspezifikation *FerroSorp[→]DG*

Anhang 1: Überblick über Biogasentschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen

Verfahren	Charakteristik	Technische Lösung	Vorteile	Nachteile	Mögliche Kombinationen	Bemerkungen
1. Intern	a) Biologisch	Luft- oder Sauerstoffeintrag in den Gasraum des/der Gärbehälter(s) und ggf. Gärrestlagers; Einbau zusätzlicher Besiedlungsflächen für Mikroorganismen (z. B. Holzbalkendecke, Kunststoffnetze)	keine zusätzliche Anlage mit Einbauten im Fermenter erforderlich; geringe Investition und Betriebskosten	„Kreislaufführung“ von Schwefel im Gärbehälter möglich; eingeschränkt regelbar; Begünstigung der biogenen Korrosion; keine vollständige Entschwefelung	Mit chemischer Dosierung und/oder externer Entschwefelung bei Zielsetzung < 5 ppm H ₂ S	Sichere Entschwefelungswirkung von ca. 1.000 ppm auf < 300 ppm H ₂ S
	b) Chemisch	Eintrag von Eisen(II/III)-Präparaten in den Gärbehälter: <u>flüssige Präparate</u> mittels Dosierpumpe in den Hauptgärbehälter, <u>pulverförmige Präparate</u> mittels Feststoffeintrag	gute Vermischung; Großteil des Schwefels verbleibt im Gärrückstand; bei <u>pulverförmigen</u> Präparaten keine zusätzliche Dosiertechnik erforderlich	zeitlich verzögerte Reaktion möglich / eingeschränkte Regelbarkeit; keine vollständige Entschwefelung; Bildung von Sinkschichten möglich; Korrosionsrisiko bei Einsatz chloridhaltiger Präparate; <u>flüssige</u> Präparate ggf. wassergefährdend	Mit jeglicher externer Entschwefelung, insbesondere mit Nassverfahren und quasi-trockenem ³ (nur feuchtes warmes Gas) Verfahren; mit zusätzl. Gastrocknung auch mit Trockenverf. bei Zielsetzung < 5 ppm H ₂ S	Sichere Entschwefelungswirkung von ca. 4.000 ppm auf < 400 ppm H ₂ S; Überdosierung kann zu Nebenreaktionen führen und die chemische Korrosion fördern
2. Extern	a) Nassverfahren: Biologische Entschwefelung im Biowäscher/ Biotropfkörper	Rohgas wird direkt in einen Bioreaktor/eine Wäscherkolonne geleitet. Über ein Sprüh-/ Befeuchtungssystem wird die Waschflüssigkeit permanent verrieselt	Getrennt vom Gärprozess zu betreiben	Zudosierung von Nährstoffen erforderlich; Wärmebedarf; Genehmigung nach WHG; eingeschränkt regelbar; Aufwändige Reinigung des Reaktorbehälters/Entsorgung des Trägermaterials; vergleichsweise hohe Investitionskosten	Mit quasi-trockenem* Verfahren (feuchtes Gas); mit Gastrocknung auch mit Trockenverfahren bei Zielsetzung < 5 ppm H ₂ S	Sichere Entschwefelungswirkung von 4.000 ppm auf < 100 ppm H ₂ S

³ Kein prozessbedingter Zusatz von Wasser oder anderen wasserbasierten Suspensionen/Gemischen erforderlich!

(Fortsetzung von vorheriger Seite)

Verfahren	Charakteristik	Technische Lösung	Vorteile	Nachteile	Mögliche Kombinationen	Bemerkungen
2. Extern	b) Trockenverfahren: Chemische Entschwefelung mittels Eisengranulaten (granulierte Eisenoxide/-hydroxide)	Rohgas wird nach Vortrocknung/Entfeuchtung über die Eisengranulate in einem separaten Reaktorbehälter geleitet	Getrennt vom Gärprozess zu betreiben; praktisch vollständige Entschwefelungswirkung erzielbar	Gas muss vorgetrocknet und vorgewärmt werden; Eisengranulate müssen nach der Beladung entsorgt werden; sehr unterschiedliche Beladungskapazitäten je nach Hersteller und Struktur der Eisenzusammensetzung	Mit Trockenverfahren (z.B. Aktivkohle) bei Zielsetzung < 5 ppm H ₂ S	Entschwefelung von bis zu 10.000 ppm auf < 5 ppm H ₂ S technisch möglich; <u>Beachte:</u> Gefahr der Selbstentzündung der verbrauchten Eisenmasse beim Ausbau durch Oxidationswärme
	c) Trockenverfahren: Chemisch-physikalische Entschwefelung mittels Adsorber (z.B. Aktivkohle)	Rohgas wird über eine aktive Gastrocknung/Gaskühlung oder passive Kühlleitung mit nachfolgender Wiedererwärmung in einen mit Aktivkohle gefüllten Reaktorbehälter geleitet	Auch andere unerwünschte Gasbestandteile werden ggf. entfernt	Gas muss weitgehend trocken und warm sein ⇒ Zusätzlicher Energieaufwand; 100 % Entschwefelungswirkung nur bei relativ neuem Adsorbermaterial; sehr unterschiedliche Aktivkohlequalität bezüglich der Beladungskapazität ⇒ Haltbarkeit schwer vorhersehbar	Mit internen und externen Verfahren bei Zielsetzung Betriebskostensparnis	Entschwefelung von bis zu 500 ppm auf kleiner 5 ppm H ₂ S; als „Polizeifilter“ für eine sichere Entschwefelung auf niedrige Zielwerte sinnvoll
	d) Quasi*- Trockenverfahren: Hybride Entschwefelung mittels biochemisch reaktiven Filtermaterialien (z. B. mit Eisenhydrat dotierte Cellulose- oder Biertreber-Pellets)	Rohgas wird direkt in einen Hybrid-Reaktorbehälter geleitet	Getrennt vom Gärprozess zu betreiben; praktisch vollständige Entschwefelungswirkung erzielbar; keine Gasvortrocknung erforderlich	Vergleichsweise hohe Investitionskosten	Mit allen Entschwefelungsverfahren	Entschwefelung von mehr als 60.000 ppm auf < 5 ppm H ₂ S in einstufigen oder mehrstufigen Verfahren möglich; beladene Pellets sind landwirtschaftlich verwertbar

Anhang 2: Schema für die Bewertung von Entschwefelungsverfahren hinsichtlich Kosten, Genehmigungserfordernissen und Anlagentechnik

Kostenstelle bzw. Kriterium	Intern biologisch	Intern chemisch	Extern: Biowäscher	Extern: Aktivkohle	Extern: chemisch-biologisch
Investition					
separate technische Anlage	ja	ja	ja	ja	ja
interne Besiedlungsfläche (zusätzlich)	ja	nein	nein	nein	nein
Rohrleitungsbau	nein	nein	ja	ja	ja
zusätzliche Aufstellfläche	nein	ja	ja	ja	ja
Versorgungsleitung	ja	ja	ja	ja	ja
zusätzlicher Korrosionsschutz	ja	ja	nein	nein	nein
Betriebsmittel					
Filtermaterial	nein	nein	nein	ja	ja
Wasser	nein	nein	ja	nein	ja
zusätzliche Heizung/Kühlung	nein	nein	ja	ja	nein
Chemischer bzw. biologischer Zusatz	nein	ja	ja	nein	nein
Füllkörper	nein	nein	ja	nein	nein
Entsorgungskosten					
Abbauprodukt Schwefel	nein	nein	ja	ja	ja
Beladenes Filtermaterial	nein	nein	nein	ja	ja
Prozesswasser	nein	nein	ja	ja	ja
Füllkörper	nein	nein	ja	nein	nein
Genehmigung					
Wasserhaushaltsgesetz	nein	ja	ja	nein	nein
Bundes-Immissionsschutz-Gesetz	nein	nein	ja	ja	ja
Verfahrenstechnische Aspekte					
maximale Entschwefelungswirkung	70 % bis 80 %	50 % bis 60 %	80 % bis 95 %	bis 100 %	bis 100 %
Zuverlässigkeit der Entschwefelungswirkung	eingeschränkt	eingeschränkt	gut	sehr gut	sehr gut
biogene Korrosion an Behältern	möglich	möglich	nein	nein	nein
biogene Korrosion an Einbauteilen	möglich	möglich	nein	nein	nein
Explosions- und Betriebssicherheit	ja	nein	nein	nein	nein
Beeinflussung der Fermentation	möglich	möglich	nein	nein	nein
Arbeitsaufwand					
Austausch von Filtermaterial/Füllkörpern	nein	nein	ja	ja	ja
Wartung von Behältern und Anlagen	ja	ja	ja	ja	ja
Erneuerung Korrosionsschutz	ja	nein	nein	nein	nein

Das „Biogas Forum Bayern“ ist eine Informationsplattform zum Wissenstransfer für die landwirtschaftliche Biogasproduktion in Bayern.

Arbeitsgruppe IV (Bau- und Verfahrenstechnik)

Hier erarbeiten Experten Publikationen zu folgenden Themen:

- Sicherheit
- Emissionen
- Funktion
- System/Standort

Mitglieder der Arbeitsgruppe IV (Bau- und Verfahrenstechnik)

- ABB Automation Products GmbH
- Amt für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten Neustadt a.d. Saale
- Bayerisches Landesamt für Umwelt
- Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
 - Institut für Landtechnik und Tierhaltung
 - Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen
- Biogas Beratung Barth
- BIOVoltaik GmbH
- Böck Silosysteme GmbH
- C.A.R.M.E.N. e.V.
- ennox biogas technology
- Fachverband Biogas e.V.
- Gutachtergemeinschaft Biogas
- RegPower GmbH
- Technologiezentrum Energie – Hochschule Landshut
- Technische Hochschule Ingolstadt
- Land- und forstwirtschaftliche Sozialversicherung Franken und Oberbayern
- Landratsamt Neuburg-Schrobenhausen
- Regierung von Oberbayern (Gewerbeaufsichtsamt) und Oberfranken
- UGN-Umwelttechnik GmbH



Herausgeber:

Arbeitsgemeinschaft Landtechnik
und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.
Vöttinger Straße 36
85354 Freising
Telefon: 08161/71-3460
Telefax: 08161/71-5307
Internet: <http://www.biogas-forum-bayern.de>
E-Mail: info@biogas-forum-bayern.de