

Entschwefelung von Biogas

in landwirtschaftlichen Biogasanlagen



www.biogas-forum-bayern.de/bif44

Biogas Forum Bayern, Verfasser:

Herbert Zölsmann, Stefan Fischer
UGN-Umwelttechnik GmbH

Mathias Effenberger, Bettina Huber
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

Claus Bogenrieder
Züblin Umwelttechnik GmbH

Foren der ALB Bayern e.V.

ALB-Arbeitsblätter, ALB-Beratungsblätter, ALB-Infobriefe, ALB-Leitfäden und Fachinformationen werden in den Foren der Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. erarbeitet.

Die Foren, denen Fachleute der jeweiligen Sachgebiete angehören, sind Expertenausschüsse zum Informationsaustausch und zur Wissensvermittlung in die landwirtschaftliche Praxis.

Foren der ALB Bayern e.V.:

- ▶ Bau Forum Bayern (BaF),
Leitung: Jochen Simon, LfL-ILT
- ▶ Bewässerungsforum Bayern (BeF)
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Biogas Forum Bayern (BFB),
Leitung: Dr. Martin Müller, ALB
- ▶ Landtechnik Forum (LaF),
Leitung: Dr. Markus Demmel, LfL-ILT

Partner



Bayerisches Staatministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten



Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft



Ämter für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

Impressum

Herausgeber Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und Landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.
(ALB), Vöttinger Straße 36, 85354 Freising

Telefon 08161 / 887-0078
Telefax 08161 / 887-3957
E-Mail info@alb-bayern.de
Internet www.alb-bayern.de

2. Auflage 2023
© ALB Alle Rechte vorbehalten
Titelfoto Zölsmann, UGN-Umwelttechnik GmbH

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	4
2. Vorbetrachtungen	4
2.1 Biogas-Charakteristik	4
2.2 Relevante Prozesse im Gärbehälter	6
2.3 Schwefelwasserstoff bedingte Korrosion	6
3. Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen	8
3.1 Überblick	8
3.2 Auslegungsgrößen der Entschwefelungsverfahren	8
3.2.1 Interne biologische Entschwefelung durch Einblasen von Luftsauerstoff	9
3.2.2 Interne chemische Entschwefelung (Fällung) mit Eisenpräparaten.....	9
3.2.3 Externe biologische Entschwefelung mittels Biotrickling-Filter.....	11
3.2.4 Biologische Vorentschwefelung mit dem Biologischen Entschwefelungsfilter (System ZÜBLIN)	11
3.2.5 Externe chemisch-physikalische Entschwefelung (Aktivkohlefilter)	12
3.2.6 Externe Entschwefelung mit dem Eisengranulat-Filter.....	13
3.2.7 Externe Entschwefelung mittels Hybrid-Verfahren	14
3.3 Verfahrensauswahl	16
3.4 Sicherheitstechnische Anforderungen an die Entschwefelungsverfahren	16
4 Zusammenfassung.....	16
5. Literatur.....	17

1. Einleitung

Mit der Weiterentwicklung der Biogastechnik in Richtung größerer Flexibilität bei gleichzeitig zunehmenden Rentabilitätsrisiken sowie angesichts verschärfter Anforderungen zur Reinhaltung der Luft (44. BImSchV) 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 der Abgaskatalysatoren (SCR- und Oxidationskatalysatoren) zur sicheren Einhaltung der Emissionsgrenzwerte bei der Verstromung, sondern hat auch Auswirkungen auf die Ertrags- und Gewinnsituation der gesamten Anlage. Die weiter an Bedeutung gewinnende Aufbereitung zu Biomethan erfordert neben geringsten H₂S-Gehalten auch sehr niedrige Konzentrationen an Sauerstoff und Stickstoff im Biogas. Das muss bei der Auswahl des passenden Entschwefelungsverfahrens berücksichtigt werden. 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 Betriebscharakteristik der gesamten Biogasanlage. Für die Auswahl eines geeigneten Ent-

schwefelungsverfahrens 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 und den Katalysatoren, für erhöhten Ölverbrauch, für verstärkte biogene Korrosion an Fermenterbauwerken und Anlagenteilen oder für nicht eingehaltene Emissionswerte.

Eine gut funktionierende Entschwefelung hat zwar ihren Preis, verringert jedoch die Betriebskosten und erhöht die Betriebssicherheit, was sich positiv auf die Ertragslage der Anlage auswirkt. 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.

2. Vorbetrachtungen

Folgende Sachverhalte sind für die Konzeption und Auswahl von Entschwefelungsverfahren für

Biogasanlagen grundlegend.

2.1 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] und [2]).

Bestandteil	Charakteristik	Volumen- anteil	Quelle	Bewertung für Verbren- nung
Methan (CH ₄)	Hauptenergieträger	55 - 75 %	Kohlenhydrate, Fette, Proteine	++
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	Volumenbildner	25 - 45 %	Kohlenhydrate, Fette, Proteine	o
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	Korrosionsbildner, Schadstoff- bildner, Energieverbraucher	0,05 - 0,2 %	Proteine (Aminosäuren)	--
Stickstoff (N ₂)	Schadstoffbildner	< 2 %	Substrat- und Lufteintrag	-
Wasserstoff (H ₂)	Energieträger	< 1 %	Kohlenhydrate, Fette, Proteine	+
Ammoniak (NH ₃)	Korrosionsbildner, Schadstoff- bildner	< 1%	Proteine (Aminosäuren)	-
Sauerstoff (O ₂)	Volumenbildner	< 2%	Substrat- und Lufteintrag	o
Choride, Fluoride	Korrosionsbildner, Schadstoff- bildner	in Spuren	Fällungsmittel / Gärhilfs- stoffe	-
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, Reinigungs- mittel, etc.)	--

Legende:

grün: Energieträger
rot: Schad- bzw. Störstoff

+: positiv
-: negativ
o: neutral

2.2 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 Gaskühl-trocknungsstrecken fördern. Die entsprechenden Zusammenhänge verdeutlicht Abb. 1:

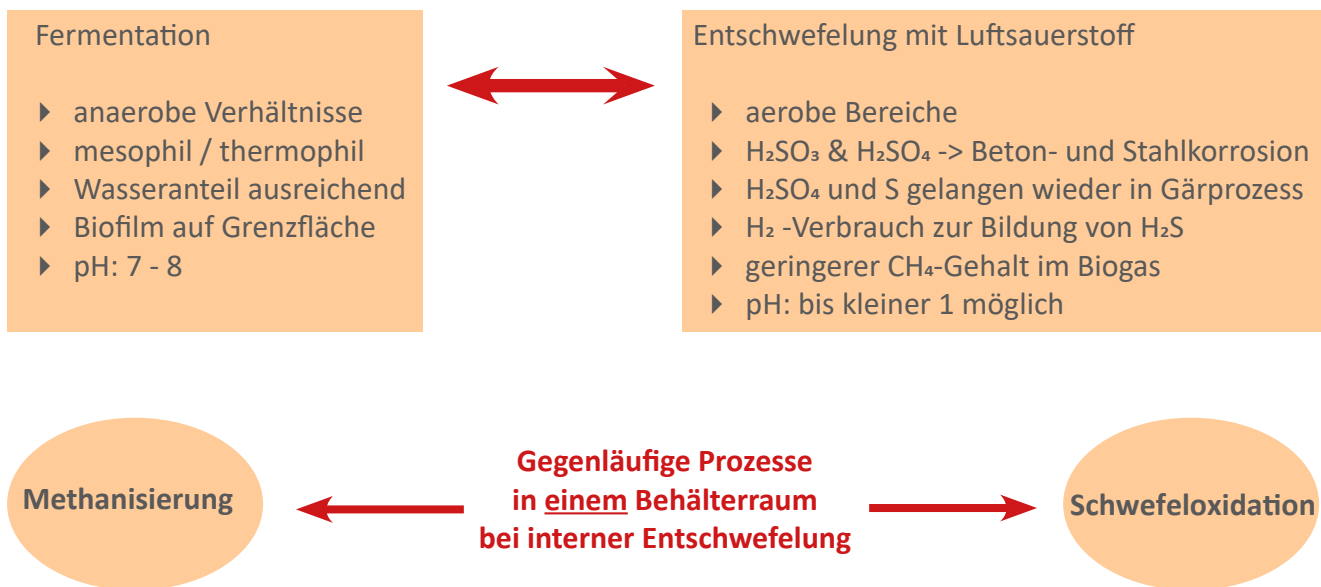


Abb. 1: Zusammenhänge und Wirkungen bei der internen Entschwefelung mit Luftsauerstoff

2.3 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 wie z.B. Eisen-III-Chlorid (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.

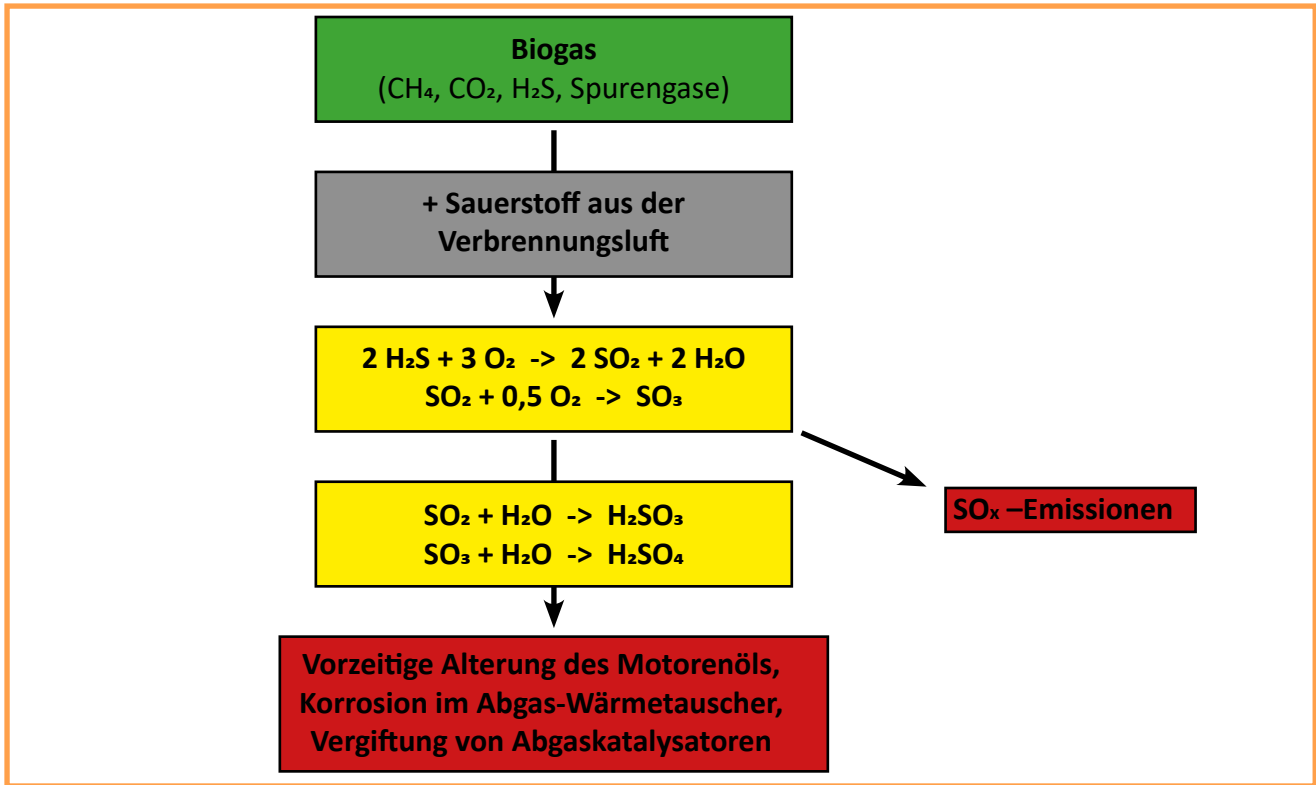


Abb. 2: Mögliche Schädigung schwefelhaltiger Verbindungen im Reingas auf das BHKW und Folgeanlagen

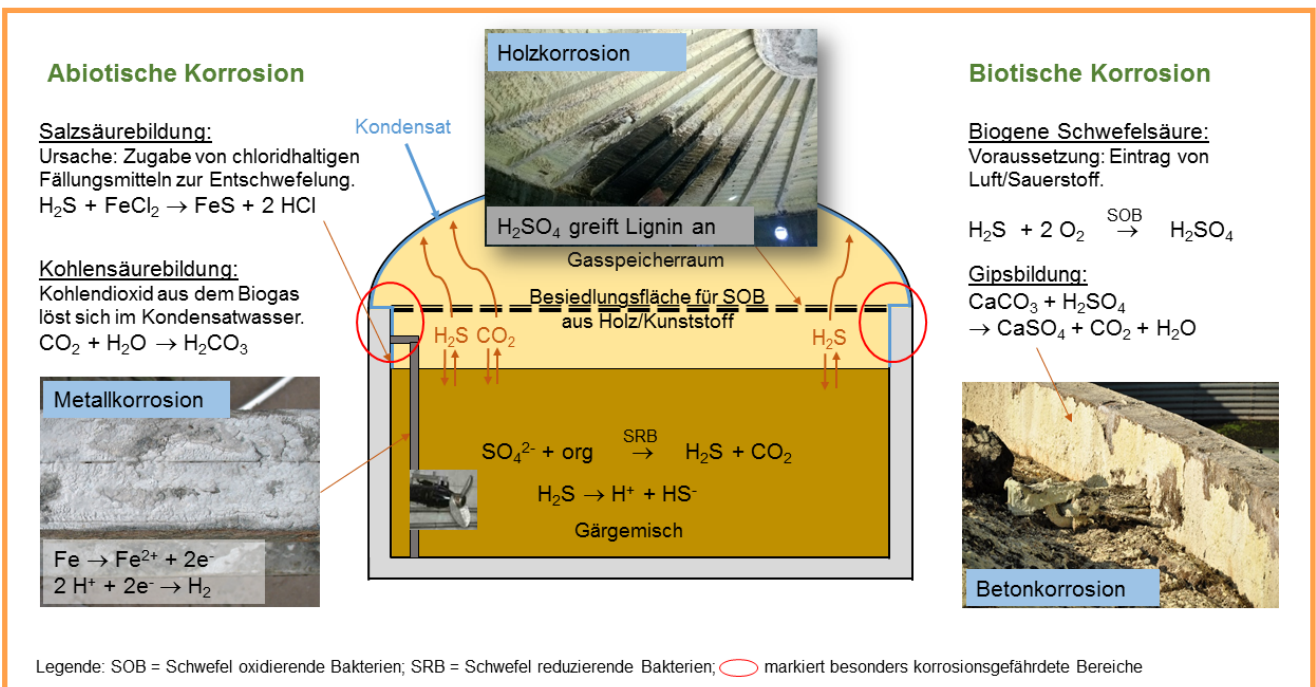


Abb. 3: Korrosionsprozesse an Biogasfermentern und beispielhafte Schadensbilder (eigene Darstellung)

3. Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen

3.1 Überblick

Prinzipiell wird bei den Entschwefelungsverfahren entsprechend ihrer verfahrenstechnischen Anordnung zum Fermenter zwischen „internen“

und „externen“ Verfahren unterschieden. Im Wesentlichen stehen zwei interne und drei externe Verfahren auf dem Markt zur Verfügung (Abb. 4).

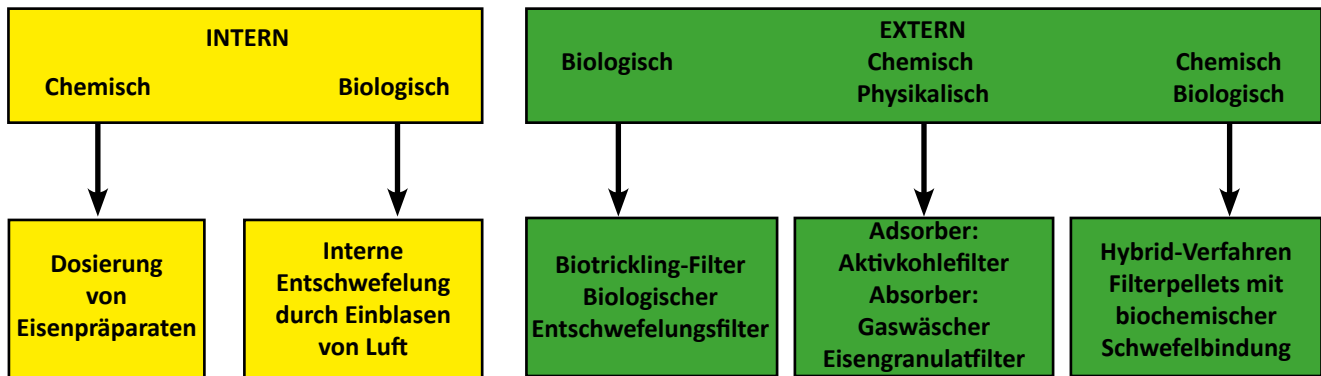


Abb. 4: Übersicht über marktverfügbare Entschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen

Soll das Biogas zu Biomethan aufbereitet werden, gilt es zu berücksichtigen, dass nicht mehr als 0,5 Vol% Luft und weniger als 10 ppm Schwefelwasserstoff enthalten sein dürfen. Kommt es an dieser Stelle verfahrensbedingt zum Lufteintrag, muss diese in einem zusätzlichen Prozess

entfernt werden. Entschwefelungstechniken bei denen kein Lufteintrag erfolgt sind zur Biomethanaufbereitung gut geeignet. Liegt der Lufteintrag unter 0,5 Vol% eignen sie sich bedingt, liegt er darüber, sind sie zur Aufbereitung auf Erdgasqualität eher nicht geeignet (Tab. 1).

Tab. 2: Eignung von Entschwefelungsverfahren für die Aufbereitung auf Erdgasqualität

Zugabe von Eisenpräparaten zum Gärgemisch	Lufteinblasung	Aktivkohlefilter	Gaswäscher	Eisengranulatfilter	Hybrid-Verfahren
+	-	o	+	-	+/-

Legende: +: geeignet -: nicht geeignet o : bedingt geeignet

In Anhang 1 wurden für die einzelnen Entschwefelungsverfahren die wesentlichen Angaben zum technischen Lösungsansatz, die Vor- und Nach-

teile und die möglichen Kombinationen sowie ergänzende Bemerkungen in tabellarischer Form zusammengefasst.

3.2 Auslegungsgrößen der Entschwefelungsverfahren

Für die Entscheidung über ein internes oder externes Entschwefelungsverfahren sind die entsprechenden Besonderheiten der Verfahren in Verbindung mit der technischen und wirtschaft-

lichen Zielstellung der Biogasanlage zu beachten. Es können auch interne und externe Verfahren kombiniert werden. Im Folgenden werden wesentliche Auslegungsgrößen kurz dargestellt.

3.2.1 Interne biologische Entschwefelung durch Einblasen von Luftsauerstoff

Die wesentlichen Einflussfaktoren auf dieses Verfahren sind:

- ▶ die Sauerstoffversorgung der gesamten Besiedlungsfläche (gleichmäßige Verteilung)
- ▶ 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:

Formel 1

$$Luft_{min} = \frac{1,5 \cdot 10^{-6}}{0,21} \cdot \Delta H_2S \text{ (gasförmig)} \cdot V_{Biogas}$$

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 ΔH_2S (gasförmig) mit einer Konzentration von 1000 ppm und der Biogasvolumenstrom V_{Biogas} von 300 m³/h. Gesucht ist der minimale Luftvolumenstrom $Luft_{min}$:

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

Der minimale Luftvolumenstrom würde bei den genannten Parametern ca. 2 m³/h betragen. Die mit dem Lufteintrag zusammenhängenden kritischen Punkte bezüglich der biogenen Korrosion wurden bereits in den Kapiteln 2.2 und 2.3 besprochen. Dennoch ist die interne Entschwefelung im landwirtschaftlichen Bereich die am häufigsten angewandte Methode. Ursache dafür dürften die vergleichsweise niedrigen Investitions- und Betriebskosten sowie der geringe technische Aufwand sein. Kritiker dieses Systems merken an, dass die Besiedlungsfläche durch Schwefelablagerungen kleiner wird und so die

Entschwefelungsleistung mit der Zeit abnimmt. Außerdem kann das Einrühren von abgebrochenen Schwefelablagerungen oder Schwimmschichten durch erneute H₂S-Bildung zu H₂S-Spitzen im Biogas führen. Ein gezielter Austrag des Schwefels ist nicht möglich und im Extremfall müssen aufgrund statischer Anforderungen von Holzbalkendecken oder Netzen die angereicherten Schwefelablagerungen am geöffneten Behälter manuell beseitigt werden. Der elementare Schwefel im Gärrest wiederum wirkt sich positiv auf dessen Eigenschaft als Dünger aus.

3.2.2 Interne chemische Entschwefelung (Fällung) mit Eisenpräparaten

Durch Zugabe von zwei- oder dreiwertigen Eisenionen 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:

Formel 2

$$Fe = \beta \cdot \frac{M_{Fe}}{M_S} \cdot \left(\frac{H_2S(aq)}{f_{H_2S}} \cdot V_{Substrat} + \frac{\Delta H_2S(g)}{1000} \cdot \rho_{H_2S} \cdot V_{Biogas} \right)$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben sind der Faktor der Überdosierung β (nach Ries [3]: 1,7 - 2,3; 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 $V_{Substrat}$ mit 50 m³/d, der abzutrennende Schwefelwasserstoff im Biogas $\Delta H_2S(g)$ mit einer Konzentration von 1.000 ppm, die Dichte von Schwefelwasserstoff ρ_{H_2S} mit 1,54 kg/m³ und der Biogasvolumenstrom V_{Biogas}

mit 300 m³/h. Der Quotient 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 0,02 g/l angenommen. Gesucht ist der Eisenbedarf Fe für die interne chemische Entschwefelung:

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

Bei den aufgeführten Parametern müsste eine Menge von etwa 21 kg Eisen pro Tag dem Fermenter zugegeben werden, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Erfahrungsgemäß sollte jedoch eine Überdosierung um den Faktor $\beta = 2$ bis 5 erfolgen, da es im Gärgemisch zu Quer-

reaktionen kommt.

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

Formel 3

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

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 (ohne Überdosierung):

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

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

Ein kritischer Punkt bei der Fällung mit Eisenpräparaten ist, dass der Schwefel in Form von Eisensulfid nicht mehr als Pflanzennährstoff zur Verfügung steht.

3.2.3 Externe biologische Entschwefelung mittels Biotrickling-Filter

Das Biotropfkörper-Verfahren (Biorieselbettverfahren, Biotrickling-Filter) ist ein Verfahren zur externen biologischen Entschwefelung und wird bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen eingesetzt. Es stellt ein bewährtes Verfahren dar und basiert auf dem Prinzip der chemisch-biologischen Gaswäsche [6], [7]. Hierbei wird der im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoff durch biologisch aktive aerobe Mikroorganismen umgesetzt, die als Biofilm auf den Füllkörperpackungen der Biorieselbettreaktoren angesiedelt werden. Bei diesem Verfahren der externen biologischen Entschwefelung erfolgt die biologische Oxidation von Schwefelwasserstoff wie beim internen Verfahren an den Grenzflächen, dies jedoch nicht an entsprechenden Oberflächen im Gasraum des Gärbehälters, sondern in einer Füllkörperschüttung.

Die Füllkörperpackung wird mit einer Nährstoffflüssigkeit beaufschlagt. Diese Nährstoffflüssigkeit wird durch geeignete Pumpen im Kreislauf geführt und durch eine automatisierte Berieselungstechnik über den Füllkörpern versprüht. Im Biofilm auf den Füllkörpern wird der Schwefelwasserstoff überwiegend zu Sulfat und Thiosulfat umgewandelt und in regelmäßigen Zyklen mit der Kreislauf Flüssigkeit aus dem Biotrickling-Filter ausgeschleust. Kreislaufwasser und Nährstoffe müssen entsprechend der Austragszyklen ersetzt

werden. Zusätzlich wird der pH-Wert der Kreislauf Flüssigkeit in den für den mikrobiologischen Prozess optimalen Bereich geregelt.

Neben der Anlagentechnik für die Entschwefelung (Kreislaufwasserpumpe, Dosiertechnik, motorbetriebene Absperrarmaturen, Sensorik etc.) erfordert das Verfahren auch eine speicherprogrammierbare Anlagensteuerung (SPS) oder ein Prozessleitsystem [8]. Wie bei der internen biologischen Entschwefelung ist das Vorhandensein von Luftsauerstoff erforderlich. Der minimale Sauerstoff- bzw. Luftbedarf errechnet sich wie bei der internen biologischen Entschwefelung nach Formel 1.

Das Biotrickling-Verfahren wird dann eingesetzt, wenn die Schwefelwasserstoffkonzentration so hoch ist, dass die Entschwefelung beispielsweise in einem Aktivkohlefilter aufgrund des hohen Aktivkohleverbrauchs nicht wirtschaftlich ist. Gemäß VDI-Richtlinie 3478-2 [6] wird bei diesem Verfahren eine Eliminationskapazität von 45 bis 65 g/(m³h) erreicht. Wegen der relativ aufwändigen Anlagentechnik und des dadurch notwendigen Investitionsaufwands ist dieses Verfahren für landwirtschaftliche Anlagen in der Regel nicht üblich. Eine Alternative wird im folgenden Abschnitt 3.2.4 dargestellt.

3.2.4 Biologische Vorentschwefelung mit dem Biologischen Entschwefelungsfilter (System ZÜBLIN)

Ein relativ neues Verfahren zur biologischen Entschwefelung ist der Biologische Entschwefelungsfilter. Dieser Filter ist speziell zur Vorreinigung von Biogas mit hoher Schwefelwasserstoffbelastung konzipiert und ist eine Alternative zu dem

Biotrickling-Filter-Verfahren. Die Eliminierung des im Gas enthaltenen Schwefelwasserstoffes findet durch biologischen Abbau auf einem speziell präparierten Filtermaterial statt.

Das Verfahren zeichnet sich durch besonders einfache Handhabung aus. Das Rohbiogas wird ohne weitere Vorbehandlung direkt aus dem Fermenter auf den biologischen Entschwefelungsfilter geleitet. Es durchströmt das vergleichsweise grobe Porensystem der Filtermaterialschüttung, der enthaltene Schwefelwasserstoff wird im Porenwasserfilm absorbiert und durch Mikroorganismen im Biofilm auf den Feststoffpartikeln zu elementarem Schwefel, Thiosulfat und Sulfat oxidiert [8]. Zusätzliche Betriebsstoffe werden nicht benötigt. Der gebildete elementare Schwefel verbleibt als Anhaftung auf der Oberfläche der Filtermaterialpartikel. Die löslichen Oxidationsprodukte Sulfat und Thiosulfat werden mit dem Kondensat abgeschlämmt und aus dem System ausgeschleust [9]. Der Großteil der Schwefelfracht wird dadurch aus dem Gas entfernt.

Die Reinigungseffizienz der aeroben Umwand-

lungsprozesse im Filter und die Verteilung der oxidierten Reaktionsprodukte (elementarer Schwefel, Sulfat, Thiosulfat) wird maßgeblich durch die Zufuhr von Luftsauerstoff zum Biogas beeinflusst [10]. Das auf diese Weise vorbehandelte Biogas kann in einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter vollständig gereinigt werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Vorentschwefelung mit dem Biologischen Vorentschwefelungsfilter zu einer deutlichen Erhöhung der Standzeit der Aktivkohle und einer deutlichen Senkung der Betriebskosten führt [8]. Aufgrund der gegenüber dem Biotrickling-Filter-Verfahren deutlich vereinfachten Anlagentechnik ist dieses Verfahren insbesondere für landwirtschaftliche Anwendungen gut geeignet. Sowohl der Investitionsaufwand ist gegenüber dem Biotrickling-Filter geringer, als auch der Aufwand zum Betrieb der Anlage, da zum Beispiel die Überwachung von Pumpen und Mess- und Regeleinheiten wegfällt.

3.2.5 Externe chemisch-physikalische Entschwefelung (Aktivkohlefilter)

Bei diesen Verfahren erfolgt die Anlagerung des Schwefelwasserstoffes an das Filtermedium Aktivkohle mit anschließender katalytischer Oxidation mit Luftsauerstoff zu elementarem Schwefel. Wichtig ist, dass bei Anwendung dieses Verfahrens die relative Feuchte des Biogases unter 60 % liegen sollte. Ferner ist zu beachten, dass auch bei einer vorgeschalteten Gaskühlung (Trocknung), das Gas feuchtegesättigt ist, das heißt, durch die Kühlung wird zwar der absolute Feuchtegehalt gesenkt, die relative Feuchte liegt aber immer noch im Sättigungsbereich. Deshalb ist eine "Nacherwärmung" nach der Gaskühlung (aber auch bei Anwendungen ohne Gaskühlung) zwingend erforderlich.

Bei der Adsorption des Schwefelwasserstoffes an die Aktivkohle handelt es sich um eine sogenannte Chemisorption. Das heißt, es findet gleichzeitig zu der Anlagerung in den Meso- und Mikroporen der Aktivkohle noch eine chemische Umwandlung zu elementarem Schwefel statt. Hierzu ist die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich. Das notwendige Verhältnis gemäß der

Reaktionsgleichung beträgt theoretisch $O_2 : H_2S = 1 : 2$ (als Volumenverhältnis). In der Praxis ist es jedoch vorteilhaft, mit einem Sauerstoffüberschuss von mindestens $O_2 : H_2S = 5 : 1$ (v/v) zu arbeiten. Daraus ergibt sich bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 1.000 ppm (0,1 %) ein Sauerstoffbedarf von ca. 0,5 Vol.-% O_2 . Dieser Sauerstoff muss dem Biogas (üblicherweise in Form von Luft mittels einer separaten Dosiereinrichtung) zugeführt werden.

Adsorptive Verfahren ermöglichen eine vollständige Abscheidung des Schwefelwasserstoffs aus dem Biogas, solange das Adsorbens nicht bzw. nur teilgesättigt ist [8]. Dies kann als Grund dafür betrachtet werden, dass die Aktivkohlebehandlung das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur externen Feinentschwefelung ist.

Entscheidende Auslegungsgrößen sind die Beladungskapazität des Filtermediums und die Verweilzeit im Filtermedium. Der Verbrauch an Aktivkohle kann nach folgender Formel berechnet werden [1]:

Formel 4

$$m = \frac{24}{K_{\text{Aktivkohle}}} \cdot \frac{M_S}{M_{\text{H}_2\text{S}}} \cdot (\Delta\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{S}} \cdot V_{\text{Biogas}} \cdot 10^{-6})$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben ist die Beladungskapazität $K_{\text{Aktivkohle}}$ 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 $M_{\text{H}_2\text{S}}$ mit 34 g/mol, der abzutrennende Schwefelwas-

serstoff im Biogas $\Delta\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ von 1000 ppm, die Dichte von Schwefelwasserstoff $\rho_{\text{H}_2\text{S}}$ mit 1,54 kg/ m³ und der Biogasvolumenstrom 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]:

Formel 5

$$t_{\text{FIM}} = \frac{V_{\text{FIM}}}{V_{\text{Biogas}}} \cdot \varepsilon$$

Berechnungsbeispiel:

Gegeben ist das Volumen an Filtermedium V_{FIM} mit 2 m³, der Biogasvolumenstrom V_{Biogas} mit

350 m³/h und die Porosität der Aktivkohle ε von etwa 0,38:

$$t_{\text{FIM}} = \frac{2 \text{ m}^3}{350 \text{ m}^3/\text{h}} \cdot 0,38 \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} \cong 8 \text{ s}$$

Übliche Kenngrößen für die Auslegung des Aktivkohlefilters sind:

- ▶ Durchströmungsgeschwindigkeit (berechnet als sogenannte Leerrohrgeschwindigkeit): 0,1 bis 0,5 m/s [11]

- ▶ Verweilzeit (bezogen auf den leeren Behälter, sogenannte EBRT = „Empty Bed Residence Time“): ca. 20 s. Bei einer Porosität der Aktivkohle von 38 % entspricht das einer "realen Verweilzeit" von 7 – 8 s

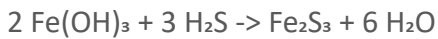
3.2.6 Externe Entschwefelung mit dem Eisengranulat-Filter

Eine weitere Möglichkeit der externen Entschwefelung bietet der sogenannte Eisengranulat-Filter. Der Filterbehälter ist vom Aufbau her mit einem Aktivkohlefilter vergleichbar. Anstatt Aktivkohle wird jedoch ein Eisenhydroxid-Produkt eingesetzt. Genauer handelt es sich dabei um ein Eisenoxid-Eisenhydroxid-Granulat. Auf diesem

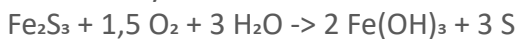
Granulat findet gleichzeitig eine Beladung und eine Regeneration des Filtermaterials statt. Im ersten Schritt, der Beladung, findet eine Eisensulfid-Bildung statt. Im zweiten Schritt, der Regeneration, wird die sulfidische Eisenverbindung unter Zugabe von Sauerstoff wieder in Eisenhydroxid umgewandelt.

Dabei bildet sich elementarer Schwefel, der auf dem Filtermaterial verbleibt.

1. Beladung: Reaktion mit dem im Filtergranulat befindlichen Eisenhydroxid



2. Regeneration: Oxidation der sulfidischen Eisenverbindung, Bildung von elementarem Schwefel und Eisenhydroxid



Für diesen Prozess muss kontinuierlich Sauerstoff bereitgestellt werden. Dieser muss zum Beispiel mit einer separaten Luft- (oder Sauerstoff-) dosierung dem Biogas zugeführt werden, wenn nicht bereits durch eine interne Entschwefelung dem Gas Luft zugeführt wurde. Beide Reaktionen verlaufen exotherm. Um eine unkontrollierte Regeneration und die damit verbundene starke Er-

wärmung der Granulate, bei plötzlichem Eintrag von Sauerstoff, zu vermeiden, ist eine kontinuierliche Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr zu gewährleisten. Vorsicht ist vor allem geboten, wenn die Sauerstoffdosierung eine Zeitlang unterbrochen ist. Eine gewisse Gasfeuchtigkeit ist sowohl für den Prozess der Absorption als auch für die Regenerationsprozesse notwendig. I.d.R. liegen diese je nach Material bei 40 – 80 %. Die Herstellerangaben sind zu beachten. Die notw. Sauerstoffmenge liegt bei mind. 2 - 4-facher stöchiometrischem Überschuss, als Empfehlung dient der Wert von 0,2 - 0,4 % Sauerstoff im Biogas. Die Angaben zu der möglichen Beladung liegen bei ca. 20 - 40 % (w/w). Zum Vergleich, bei Aktivkohle liegt die Beladungskapazität je nach Qualität der Aktivkohle in der Regel bei 40 – 60 %, bei sehr hochwertiger Aktivkohle ist eine Beladungskapazität bis 80 % möglich.

3.2.7 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 basiert. Diese chemisch-biologische Methode wird hier anhand des Verfahrens der Firma UGN (UGN®-BEKOM H) beschrieben, das auch zur zusätzlichen Reinigung von sauerstoffhaltigem Biogas nach der internen Entschwefelung angewandt werden kann.

Die wesentlichen Auslegungsgrößen sind die Be-

ladungskapazität des Filtermediums, die Verweilzeit im Filtermedium sowie der Sauerstoffgehalt im Rohbiogas bei konstanter Feuchte = 100 % und Temperaturen von 30 - 40 °C.

- ▶ Bis zu einem H₂S Gehalt von 300 ppm kann es vor der Biomethanaufbereitung eingesetzt werden. Luftdosierung wird durch Reinstsauerstoffdosierung ergänzt
- ▶ Über 300 ppm erfolgt der Einsatz des BEKOM Verfahrens ohne den Eintrag von Luft oder Sauerstoff in das Biogas

Berechnungsbeispiel (UGN®-BEKOM H-Verfahren):

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

Formel 6

$$B_{UCP} = B_{\max} + A \cdot \frac{1}{t_{FIM}}$$

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

Formel 7

$$t_{FIM} = \frac{V_{FIM}}{V_{Biogas}} \cdot \varepsilon$$

Gegeben: Max. Filterbeladung B_{\max} mit 0,8 kg S/kg¹, Materialkonstante A mit -9,1 kg·s/kg, Volumen an Filtermedium, V_{FIM} mit 4 m³, Biogasvolumenstrom V_{Biogas} mit 300 m³/h und Porosität des Filtermediums (Pellets) ε von 0,48.

¹Berechnungsgröße

Gesucht ist die Beladung der Pellets, B_{UCP} in kg S/kg. Das Berechnungsbeispiel bezieht sich auf

1.000 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 Pellets 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 - Pelletverbrauch von 26 kg pro Tag. Die Standzeit der Pellets verlängert sich entsprechend der biologischen Aktivität. Die biologische Aktivität, die durch das permanente Vorhanden-

sein 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 H-Verfahren):

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

Formel 8

$$B_{UCP} = (B_{max}^* + A \cdot \frac{1}{t_{FIM}}) \cdot V_{Biogas}$$

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,

V_{Biogas} mit 300 m³/h, die Porosität der Pellets, ϵ von 0,48 und die Beladungszyklenzahl, z mit 8. Gesucht ist die Beladung der Pellets 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 Pellets würde ca. 0,4 kg S/kg betragen, um eine Schwefelwasserstoffkonzentration im Reinbiogas von unter 5 ppm zu erhal-

ten. Der Materialverbrauch beim Einsatz von Pellets entspräche 26 kg pro Tag.

3.3 Verfahrensauswahl

Für die Entscheidungsfindung bei der Auswahl eines geeigneten, wirtschaftlichen Entschwefelungsverfahrens sind neben den zu berücksichtigenden Investitions- und Betriebskosten auch

technische und ggf. genehmigungsrechtliche sowie sicherheitstechnische Punkte zu beachten. Die Aufstellung in Anhang 2 soll hierbei eine Hilfestellung geben.

3.4 Sicherheitstechnische Anforderungen an die Entschwefelungsverfahren

Die Entschwefelung in Biogasanlagen geht mit unterschiedlichen Gefährdungen einher und bedarf daher einer individuellen Gefährdungsbeurteilung. Folgende potenzielle Gefahren können sich ergeben:

- ▶ Umgang mit dem Gefahrstoff H_2S
- ▶ Brandgefahr durch Schwefelablagerungen und Freisetzung von Schwefeloxiden
- ▶ Explosionsgefahr durch Sauerstoffeintrag ins gasführende System
- ▶ Verwendung von Entschwefelungsstoffen mit Gefahrstoffeigenschaften
- ▶ Umgang mit (nur teilweise) beladener Aktivkohle (Selbstentzündung)

Insbesondere bei Instandhaltungsarbeiten im gasführenden System und den Entschwefelungs-

einrichtungen ist auf die besonderen Gefahren zu achten.

Erfolgt eine Entschwefelung durch Luftzugabe in Gasräume von Gärbehältern, ist die zudosierte Luft räumlich zu verteilen und so auszulegen, dass auch bei einer Fehlfunktion der Mengenregulierung kein höherer Gesamtvolumenstrom als 6 % des im selben Zeitraum erzeugten Biogases gefördert werden kann. In der Zuleitung zum Gasraum ist möglichst nahe am Gasraum eine Rückstromsicherung erforderlich. Zwischen Rückstromsicherung und Gasraum dürfen keine weiteren Armaturen außer einer Absperreinrichtung angebracht sein. Der Zwischenraum zwischen Rückstromsicherung und Dosierpumpe muss bei deren Stillstand nach außen in einen sicheren Bereich entspannt werden [12, 13].

4 Zusammenfassung

Bei der Auswahl eines geeigneten Entschwefelungsverfahrens sollten besonders die eingesetzten Mengen und Schwefelgehalte der Ausgangssubstrate sowie die Anforderungen der BHKW- und Katalysatoren-Hersteller an das Reingas 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. Hierbei finden jedoch zwei gegenläufige Prozesse in einem Reaktionsraum statt, so dass der Methanisierungs-

prozess 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 räum-

lich und anlagentechnisch voneinander getrennt sind.

Beim Einsatz aller vorgestellten Entschwefelungsverfahren müssen stets die entsprechenden

Sicherheitsanforderungen beachtet werden, die in den jeweiligen Betriebsanweisungen, Sicherheitsdatenblättern und Gefährdungsbeurteilungen enthalten sind.

5. 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-Reihe [<https://www.hego-biotec.de/produkte/ferrosorp-dg>] Zugriff am 26.07.2023

[6] VDI 3478 Blatt 2 (2008): Biologische Abgasreinigung – Biorieselbettreaktoren; Beuth Verlag

[7] Nägele, H.-J., Lindner, J., Merkle, W., Lemmer, A., Jungbluth, T., Bogenrieder, C., (2013): Effects of temperature, pH and O₂ on the removal of hydrogen sulfide from biogas by external biological desulfurization in a full scale fixed-bed trickling bioreactor (FBTB); International Journal of Agricultural and Biological Engineering

[8] Maile, A., Bogenrieder, C. (2020): Biologische Vorentschwefelung zur Reinigung von Biogas mit hohem Schwefelgehalt; Beitrag in: Biogas Innovationskongress 2020, Tagungsband

[9] Wessel, I. (2016): Verfahren zur biologischen Entschwefelung von Biogas am Beispiel

eines neuartigen Biogas Biofilters bei der MKW Großefehn. Masterarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

[10] Nägele, N. (2020): Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die biologische Entschwefelung von Biogas am Beispiel des biologischen Biogas-Filters der Biovergärungsanlage Backnang-Neuschöntal. Masterarbeit, Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

[11] VDI 3674 (2013): Abgasreinigung durch Adsorption - Prozessgas- und Abgasreinigung; Beuth Verlag

[12] TRAS 120 (2019): [https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE-Technische-Regel-fuer-Anlagensicherheit-TRAS-120--Sicherheits-technische-Anforderungen-an-Biogasa/\\$file/Le-sefassTRAS120.pdf](https://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE-Technische-Regel-fuer-Anlagensicherheit-TRAS-120--Sicherheits-technische-Anforderungen-an-Biogasa/$file/Le-sefassTRAS120.pdf)

[13] TRGS 529 (2015): <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-529.html>

Anhang 1: Überblick über Biogasentschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen

Verfahren	Charakteristik	Technische Lösung	Vorteile	Nachteile	Mögliche Kombinationen	Bemerkungen
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
Intern	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*-Trockenverfahren (nur feuchtes warmes Gas) 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
Extern	a) Nassverfahren: Biologische Entschwefelung im Biotropfkörper/ Biotrickling-Filter	Rohgas wird direkt in einen Bioreaktor/eine Wäscherkolonne geleitet. Über ein Sprüh-/ Befeuchtungssystem wird die Waschflüssigkeit verrieselt	Getrennt vom Gärprozess zu betreiben; Geeignetes Verfahren für hohe H ₂ S-Beladung	Zudosierung von Nährstoffen erforderlich; Wärmebedarf; Genehmigung nach WHG; eingeschränkt regelbar; Aufwändige Reinigung des Reaktorbehälters/Entsorgung des Trägermaterials; vergleichsweise hohe Investitionskosten	Mit Quasi*-Trockenverfahren: (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

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

Anhang 1: Überblick über Biogasentschwefelungsverfahren für landwirtschaftliche Biogasanlagen (Fortsetzung)

Verfahren	Charakteristik	Technische Lösung	Vorteile	Nachteile	Mögliche Kombinationen	Bemerkungen
Extern	b) Nass-/Trockenverfahren: Biologischer Entschwefelungsfilter	Rohgas wird ohne Vorbehandlung durch einen Behälter mit organischem Filtermaterial geführt; biologische Elimination des Schwefelwasserstoffes	Getrennt vom Gärprozess zu betreiben; keine zusätzlichen Betriebsstoffe notwendig, wirkungsvolle Vorentschwefelung bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen; geringer apparativer Aufwand, dadurch geringerer Investitionsbedarf im Vergleich zu Nassverfahren	Gas muss warm und feucht sein. In der Regel wird ein zusätzlicher Nachreinigungsstufe (Aktivkohlefilter) nachgeschaltet.	Mit Trockenverfahren (z.B. Aktivkohle) bei Zielsetzung < 5 ppm H ₂ S	Sinnvoll als Vorentschwefelungsstufe bei hoher Schwefelwasserstoffkonzentration, dadurch erhebliche Einsparung beim Verbrauch an Aktivkohle oder bei Eisenpräparaten
Extern	c) 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 -gewärmt und Eisengranulate müssen nach der Beladung entsorgt werden; sehr untersch. Beladungskapazitäten je nach Hersteller u. Struktur d. Eisenzusammensetzung	Mit Trockenverfahren bei Zielsetzung < 5 ppm H ₂ S	Entschwefelung bis zu 10.000 ppm auf < 5 ppm H ₂ S technisch möglich; Beachte: Gefahr der Selbstentzündung der verbrauchten Eisengranulat-Filtermaterials beim Ausbau durch Oxidationswärme
Extern	d) Trockenverfahren: Chemisch-physikalische Entschwefelung mittels Adsorber (z.B. Aktivkohle)	Rohgas wird üblicherweise über eine aktive Gastrocknung/Gaskühlung o. passive Kühlleitung mit nachfolgender Wiedererwärmung in einen mit Aktivkohle gefüllten Reaktorbehälter geleitet	Sichere Abscheidung des Schwefelwasserstoffes in der Regel bis 0 ppm; auch andere unerwünschte Gasbestandteile werden ggf. entfernt	Gas muss weitgehend trocken und warm sein -> Zusätzlicher Energieaufwand; 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
Extern	e) Quasi*-Trockenverfahren: Hybr. Entschwefelung mittels biochem.reaktiven Filtermaterialien (z.B. Eisenhydrat dotierte Cellulose- o. 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 ein- oder mehrstufigen Verfahren möglich; beladene Pellets sind landwirtschaftlich verwertbar

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

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

Kostenstelle bzw. Kriterium	Intern: biologisch	Intern :chemisch	Extern: Biotrickling-Filter	Extern: Entschwefelungsfilter	Extern: Aktivkohle	Extern: chemisch-biologisch
Investition						
separate technische Anlage	ja	ja	ja	ja	ja	ja
interne Besiedlungsfläche (zusätzlich)	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Rohrleitungsbau	nein	nein	ja	ja	ja	ja
zusätzliche Aufstellfläche	nein	ja	ja	ja	ja	ja
Versorgungsleitung	ja	ja	ja	?	ja	ja
zusätzlicher Korrosionsschutz	ja	ja	nein	nein	nein	nein
Betriebsmittel						
Filtermaterial	nein	nein	nein	ja	ja	ja
Wasser	nein	nein	ja	nein	nein	ja
zusätzliche Heizung/Kühlung	nein	nein	ja	nein	ja	nein
Chemischer bzw. biologischer Zusatz	nein	ja	ja	nein	nein	nein
Füllkörper	nein	nein	ja	nein	nein	nein
Entsorgungskosten						
Abbauprodukt Schwefel	nein	nein	ja	ja	ja	ja
Beladenes Filtermaterial	nein	nein	nein	ja	ja	ja
Prozesswasser	nein	nein	ja	ja	ja	ja
Füllkörper	nein	nein	ja	nein	nein	nein
Genehmigung						
Wasserhaushaltsgesetz	nein	ja	ja	nein	nein	nein
Bundes-Immissionsschutz-Gesetz	nein	nein	ja	ja	ja	ja

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

Kostenstelle bzw. Kriterium	Intern biologisch	Intern chemisch	Extern: Biotrickling-Filter	Extern: Entschwefelungsfilter	Extern: Aktivkohle	Extern: chemisch-biologisch
Verfahrenstechnische Aspekte						
maximale Entschwefelungswirkung	70 % bis 80 %	50 % bis 60 %	80 % bis 95 %	80 % bis 95 %	bis 100 %	bis 100 %
Zuverlässigkeit der Entschwefelungswirkung	eingeschränkt	eingeschränkt	gut	gut	sehr gut	sehr gut
biogene Korrosion an Behältern	möglich	möglich	nein	nein	nein	nein
biogene Korrosion an Einbauteilen	möglich	möglich	nein	nein	nein	nein
Explosions- und Betriebssicherheit	ja	nein	nein	nein	nein	nein
Beeinflussung der Fermentation	möglich	möglich	nein	nein	nein	nein
Arbeitsaufwand						
Austausch von Filtermaterial/Füllkörpern	nein	nein	ja	ja	ja	ja
Wartung von Behältern und Anlagen	ja	ja	ja	bedingt	bedingt	ja
Erneuerung Korrosionsschutz	ja	nein	nein	nein	nein	nein

Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und
Landwirtschaftliches Bauwesen (ALB)
in Bayern e.V.
Vöttinger Straße 36, 85354 Freising

Telefon	08161 / 887-0078
Telefax	08161 / 887-3957
E-Mail	info@alb-bayern.de
Internet	www.alb-bayern.de