

Möglichkeiten des Einsatzes von Eisenhydroxid für die Bindung von Schwefelwasserstoff in Anaerob-Prozessen

Von Dr. Andreas Otto, Dipl.-Ing. Detlef Güßbacher, Dipl.-Ing. agr. Jenny Conrad

Einleitung

Als wohl bekanntestes Beispiel für einen Anaerob-Prozess kann die häufig in Kläranlagen angewandte Klärschlamm-fermentation benannt werden. Hier werden die unter Sauerstoffabschluss ablaufenden biochemischen Prozesse des Abbaus von der im Klärschlamm enthaltenen organischen Materie dazu genutzt, um methanhaltiges Gas zu erzeugen, welches anschließend für die Energiegewinnung in Blockheizkraftwerken genutzt werden kann. Anaerob-Prozesse lassen sich ebenso vorteilhaft bei der Behandlung organisch hoch belasteter Abwässer zum Beispiel in der Lebensmittel- oder Papierindustrie einsetzen. Vor dem Hintergrund der im Sinne des Klimaschutzes notwendig werdenden verstärkten Nutzung regenerativer Energien zur Reduktion der energiebedingten Emissionen von Treibhausgasen gewann in den vergangenen Jahren die landwirtschaftliche Biogasgewinnung und -nutzung zunehmend an Bedeutung. Neben Vergärungsanlagen für rein landwirtschaftliche Produkte (Gülle, Getreide und Silagen) wurden ebenso Anlagen für die Kofermentation (zusätzlicher Einsatz von Abfallstoffen) sowie reine Abfallvergärungsanlagen errichtet. Ende 2007 waren in Deutschland ca. 3.700 derartige Biogasanlagen in Betrieb. Tabelle 1 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas. Neben Methan und Kohlendioxid enthält Biogas als unerwünschten Bestandteil ebenso Schwefelwasserstoff, der vor einem Einsatz in Blockheizkraftwerken zu entfernen ist.

Tabelle 1: Durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas

Bestandteil	Konzentration
Methan (CH ₄)	50-75 Vol.-%
Kohlendioxid (CO ₂)	20-45 Vol.-%
Wasser (H ₂ O)	2-7 Vol.-% (20-40°C)
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	20-20.000 ppm
Stickstoff (N ₂)	< 2 Vol.-%
Sauerstoff (O ₂)	< 2 Vol.-%
Wasserstoff (H ₂)	< 1 Vol.-%

Neben bekannten Verfahren wie der biologischen Oxidation, der Gaswäsche und der Ausfällung durch Einsatz von Eisensalzen hat in den zurückliegenden Jahren der Einsatz von Eisenhydroxid basierten Produkten für die Eliminierung von Schwefelwasserstoff bei Anaerob-Prozessen stark an Bedeutung gewonnen. Auf die Eigenschaften und Wirkungsweise von Eisenhydroxid für die Bindung von Schwefelwasser-

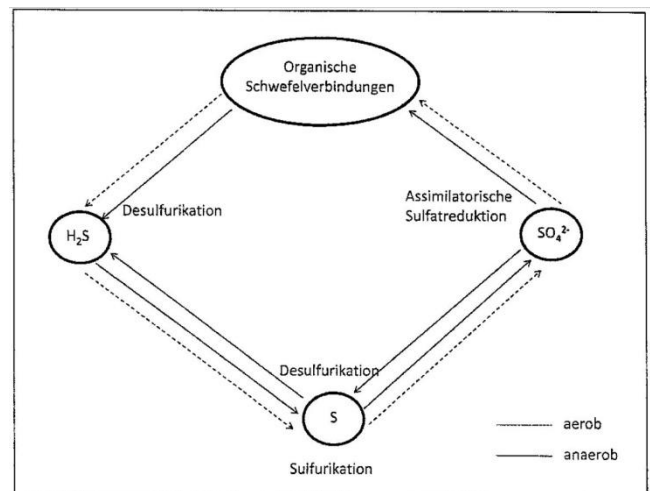
stoff bei der biologischen Vergärung von organischen Substraten, unter Berücksichtigung des Schwerpunktes „Biogasanlagen“ im Vergleich zu den bekannten Verfahren der Entschwefelung, soll in den folgenden Ausführungen näher eingegangen werden.

Entstehung von Schwefelwasserstoff

Schwefel ist ein essenzielles Element in der Ernährung von Organismen und unterliegt durch aerobe und anaerobe Umwandlungsprozesse dem sogenannten „natürlichen Schwefelkreislauf“ (Bild 1).

Mit den verwendeten Substraten, sowie dem als fluide Phase dienenden Wasser gelangt der Schwefel in den Gärreaktor von Biogasanlagen. Er kann dort sowohl in organischer als auch in anorganischer Form vorliegen. Organisch gebundener Schwefel ist vor allem in Eiweißen in Form von Mercapto-Gruppen enthalten. Eine Bildung zu Schwefelwasserstoff erfolgt unter mikrobiellen anaeroben Bedingungen durch Desulfurasen. In anorganischer Form liegt Schwefel im Gärreaktor hauptsächlich als Sulfat vor, welches unter anaeroben Verhältnissen durch Desulfuricanten zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wird. Speziell bei der Kovergärung industrieller Nebenprodukte oder Abfallstoffe können Sulfate in höheren Konzentrationen in den Gärreaktor eingetragen werden.

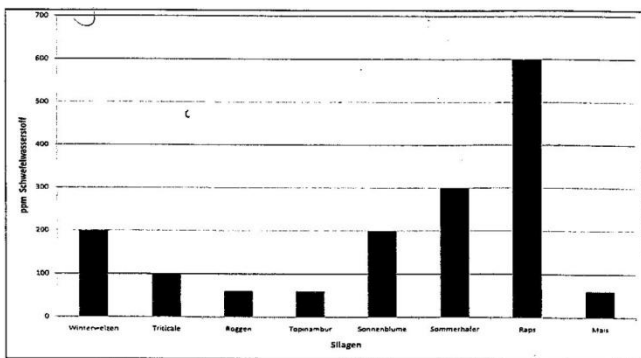
Bild 1: Natürlicher Schwefelkreislauf [1]



Jedoch ist bei der Ermittlung von Schwefelquellen auch der Sulfatgehalt des Grund- oder Leitungswassers am Standort der Biogasanlage zu berücksichtigen, da erhöhte Sulfatge-

halte einen erheblichen Einfluss auf die Bildung von Schwefelwasserstoff haben können. Da bei Vorhandensein von Schwefel im Biogasfermenter die mikrobiologischen Prozesse der Methanbildung und die Bildung von Schwefelwasserstoff parallel und nahezu unbeeinflusst voneinander ablaufen, lässt sich die Bildung von Schwefelwasserstoff praktisch nicht verhindern. In Bild 2 sind die bei Verwendung verschiedener Substrate ermittelten Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas dargestellt.

Bild 2: H₂S-Konzentrationen ausgesuchter Ganzpflanzensilagen [2]



Während in rein landwirtschaftlichen Biogasanlagen Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 500 bis 2.500 ppm gemessen werden, kann der Gehalt an Schwefelwasserstoff bei Einsatz von industriellen Reststoffen und Abfällen bis zu 30.000 ppm erreichen.

Eigenschaften von Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses und in niedrigen Konzentrationen nach faulen Eiern riechendes Gas, welches auf den Menschen stark toxisch wirkt. Es reizt die Schleimhäute der Augen und der Atemwege, es wirkt bei höheren Konzentrationen (1.000 ppm) in kürzester Zeit tödlich. Auf den Betrieb einer Biogasanlage wirkt sich vor allem die stark korrosive Wirkung von Schwefelwasserstoff negativ aus. Betroffen hiervon sind alle Teile, die mit Schwefelwasserstoff bzw. dem Verbrennungsprodukt (Schwefeldioxid) in Verbindung kommen.

Tabelle 2: Standzeiterwartung von Schmierölen und Zündkerzen bei BHKWs in Abhängigkeit vom H₂S-Gehalt des verbrennenden Biogases [3]

H ₂ S - Konzentration	Betriebseinschränkung	Standzeiterwartung in Betriebsstunden
< 250 ppm	bestmöglich/uneingeschränkt	800-1000
250-450 ppm	erhöhter Wartungsaufwand	400-500
> 450 ppm	hoher Wartungsaufwand	max. 300

Speziell die Motoren von Blockheizkraftwerken unterliegen bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff einer hohen Kor-

rosionsgefahr. In Tabelle 2 ist der Zusammenhang zwischen der H₂S-Konzentration in Biogas und dem Wartungsaufwand der BHKW-Motoren gegenübergestellt.

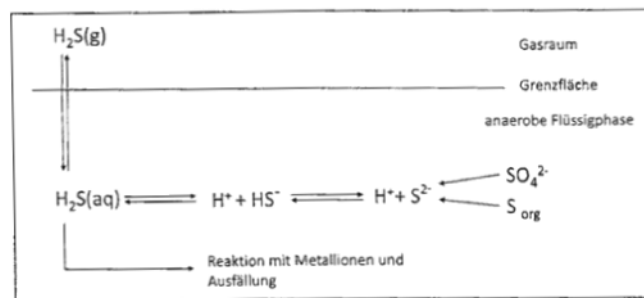
Sind die BHKW-Motoren mit Oxidationskatalysatoren zur Reinigung der Abgase ausgerüstet, so machen sich auch hier die negativen Eigenschaften des Katalysatorgiftes „Schwefel“ bemerkbar. Ein weiteres Problem, welches direkt mit dem Auftreten von Schwefelwasserstoff bei anaeroben Vergärungsprozessen verknüpft ist, besteht in der toxischen Wirkung des im Wasser gelösten Moleküls „H₂S“ auf die Methan bildenden Mikroorganismen. In der Literatur werden Schwefelwasserstoffkonzentrationen zwischen 3.000 und 10.000 ppm im Gas genannt, ab denen sich eine messbare Beeinträchtigung der Methanbildner ergibt [4]. Außerdem führt Schwefelwasserstoff zu einer Ausfällung der von Methanbildnern benötigten Spurenelemente.

Schwefelwasserstoff tritt im Fermenter in unterschiedlichen Formen auf:

- als Schwefelwasserstoff im Gas
- als in der Flüssigkeit gelöster Schwefelwasserstoff
- in den Dissoziationsstufen HS⁻ und S²⁻ in der Flüssigphase
- in gebundener Form (Schwermetallsulfide) oder inkorporiert in Biomasse

Die sich hieraus ergebenden Gleichgewichte sind in Bild 3 dargestellt.

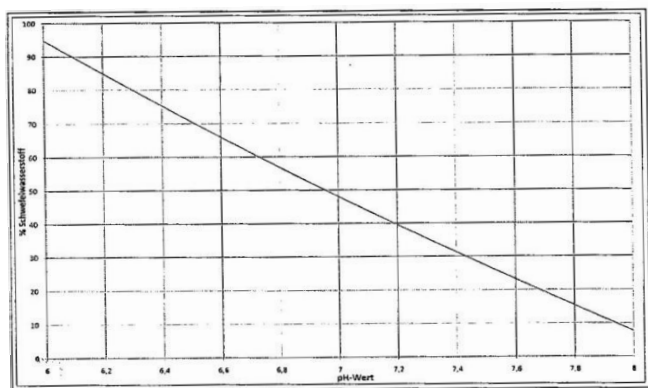
Bild 3: H₂S-Bildung im Biogasprozess [1]



Der in der Gasphase des Gärreaktors enthaltene Schwefelwasserstoff steht mit dem undissoziierten H₂S in der Flüssigphase im Gleichgewicht. Hierbei handelt es sich um ein physikalisches Gleichgewicht, welches sich in Abhängigkeit der vorherrschenden Temperatur und Druckverhältnisse einstellt. Mit steigender Temperatur sinkt die Sättigungskonzentration von Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase und das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung Gasphase. In der Praxis unterliegt die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase allerdings noch anderen Einflüssen. So wird der Übergang von H₂S in die Gasphase auch durch den Austritt der eigentlichen Biogasmoleküle (CH₄, CO₂) beeinflusst. Ursache hierfür ist der mit der Gasproduktion steigende Partialdruck in der Gasphase, der zu einem höheren Anteil von gelöstem H₂S führt. In der Flüssigphase liegt Schwefelwasserstoff im Gleichgewicht mit

seinen Dissoziationsstufen HS^- und S^{2-} vor. Hierbei handelt es sich um ein Dissoziationsgleichgewicht, welches sich in Abhängigkeit des vorherrschenden pH-Wertes einstellt. Der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen H_2S und HS^- in dem in Biogasanlagen anzutreffenden pH-Bereich zwischen 6 und 8 ist in Bild 4 dargestellt.

Bild 4: Anteil von H_2S an dem in der Flüssigphase gelösten Gesamtsulfid in Abhängigkeit des pH-Wertes ($T=38^\circ\text{C}$)



Es ist zu erkennen, dass die Konzentration an gelöstem H_2S im Reaktor mit sinkendem pH-Wert zunimmt. Bei einem für die anaerobe Vergärung üblichen pH-Wert von 7,2 liegen ca. 40 % des Schwefelwasserstoffes als molekular gelöstes H_2S vor.

Möglichkeiten zur Verringerung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas

Um die Konzentration von Schwefelwasserstoff im Biogas zu verringern bieten sich prinzipiell zwei Varianten an:

- Reduzierung von Schwefelwasserstoff bereits im Gärprozess
- Eliminierung von Schwefelwasserstoff aus dem Biogas

Um ein Austreten von Schwefelwasserstoff in das Biogas zu verhindern, besteht die Möglichkeit, dieses durch Zugabe von Eisensalzen auszufällen. Eisensalze bilden mit den mit Schwefelwasserstoff im Gleichgewicht stehenden Sulfidionen schwer lösliche Eisensulfide, sodass es auf diese Weise sehr effektiv gelingt, die Konzentration an Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase des Gärreaktors zu reduzieren. Problematisch ist in diesem Zusammenhang, dass es sich bei Eisensalzen um saure Produkte handelt, deren Einsatz zu einer pH-Verschiebung im Gärsubstrat führen kann. Da mikrobiologische Prozesse empfindlich auf Veränderungen des pH-Milieus reagieren, sollten diese Produkte stets von einer pH-Wert-Kontrolle begleitet werden. Außerdem führt die Zugabe von sauren Substanzen zu einer Verringerung des Puffervermögens der Gärflüssigkeit. Weiterhin ist zu beachten, dass es sich bei vielen Eisensalzen um Gefahrstoffe handelt, deren Lagerung und Handhabung gesetzlichen Regelungen unterliegt (doppelwandige Lagerbehälter und Dosierleitungen). Durch die in Eisenlösungen immer enthaltenen Anionen (Chloride oder Sulfate) erfolgt zusätzlich

eine Aufsalzung des Gärmediums und damit des zukünftigen Düngemittels „Gärgülle“.

Externe Entschwefelungsverfahren entziehen dem bereits gebildeten Biogas Schwefelwasserstoff. Als bekanntestes Verfahren wäre die Zugabe von Sauerstoff in den Gasraum des Fermenters zu nennen. Dieses Verfahren hat eine große Verbreitung erfahren, da es mit einem geringen operativen Aufwand verbunden ist und nur sehr geringe Betriebskosten verursacht. Der im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoff wird entweder auf einer gebildeten Schwimmdecke des Fermenters oder auf speziellen Einbauten des Bioreaktors, auf denen sich Schwefelbakterien ansiedeln, zu elementarem Schwefel oxidiert. Problematisch bei diesem Verfahren ist insbesondere, dass es nur selten gelingt, die zudosierte Luft homogen im Biogas zu verteilen, sodass insbesondere in Bereichen mit hoher Sauerstoffkonzentration (Nähe der Zugabestelle) die Oxidation über den elementaren Schwefel hinaus zum Sulfat fortgeführt wird, welches sich in der Bildung von Schwefelsäure und den damit verbundenen Korrosionsproblemen bemerkbar macht. Praxiserfahrungen haben ebenso gezeigt, dass der auf diese Weise gebildete elementare Schwefel im Gärreaktor wieder als Quelle für die erneute Schwefelwasserstoffbildung zur Verfügung steht.

Ein weiteres Verfahren zur Eliminierung von Schwefelwasserstoff aus dem Biogas ist die Anwendung von Biowäschern. Hierbei handelt es sich in der Regel um turmförmige Apparate, in denen Mikroorganismen auf geeigneten Füllkörpern immobilisiert, eine Oxidation des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel, ebenfalls unter Zugabe von Sauerstoff, bewirken. Zur Aufrechterhaltung optimaler Lebensbedingungen für Mikroorganismen im Entschwefelungsreaktor müssen diese mit Nährstoffen, die über das Berieselungswasser zugeführt werden, versorgt werden. Zu Problemen bei dieser Form der externen Entschwefelung kommt es häufig, wenn aus dem Biogas größere Mengen Schwefelwasserstoff abzuscheiden sind. Oft ist die Berieselungswasserleitung nicht ausreichend dimensioniert, sodass der gebildete Schwefel nur unzureichend ausgeschwemmt wird und es zu einem Verbleib des Schwefels in den Füllkörpern und auf dessen Oberfläche kommt. Dies führt schließlich zu einer Erhöhung des Druckverlustes für das durchströmende Biogas, sodass im Rahmen einer Wartung die gesamten Füllkörper zu entnehmen und zu reinigen sind. Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus dem Biogas besteht im Einsatz von Aktivkohlefiltern. Durch die Verwendung spezieller Aktivkohlen gelingt es, Biogas weitestgehend von Schwefelwasserstoff zu befreien. Problematisch beim Einsatz von Aktivkohlen ist der speziell beim Auftreten höherer Schwefelwasserstoffkonzentrationen benötigte Adsorptionsmassenverbrauch, der zu hohen Betriebskosten führt.

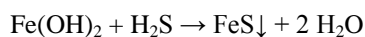
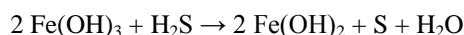
Allen externen Entschwefelungsverfahren ist es gemeinsam, dass sie den Schwefelwasserstoff erst dann aus dem Biogas entfernen, wenn dieser die Flüssigphase des Gärsubstrates bereits verlassen hat. Somit gelingt es durch eine externe Entschwefelung nicht, mögliche biologische Hemmprozesse

aufgrund von Schwefelwasserstoff oder auch eines Spurenelementmangels im Gärsubstrat aufzuheben.

Eisenhydroxide für die Bindung von Schwefelwasserstoff

Wie bereits beschrieben, eignen sich für die Ausfällung von Schwefelwasserstoff in flüssigen Gärmedien besonders gut Eisenbasierte Verbindungen. Eisenhydroxid oder besser Eisen(III)-Oxidhydrat fällt als Nebenstoff in vielen Prozessen der Grundwasseraufbereitung an. So verfügen viele Wasserwerke, die Trinkwasser aus Grundwasser produzieren, über eine sogenannte Enteisungs- und Entmangungsstufe. Bei diesen Verfahrensschritten wird das Grundwasser belüftet, was zu einer Oxidation von gelösten Fe(II)-Ionen zu rot-braunem, unlöslichem Eisen(III)-Oxidhydrat führt. Diese Verbindung wird anschließend durch Filtration abgetrennt. Die Filterspülwässer enthalten Eisenoxidhydrat in einer Konzentration zwischen 0,5 und 3 %. Durch weitergehende Verfahrensschritte der Entwässerung mittels Trockenbeeten, Zentrifugen oder Kammerfilterpressen werden stichfeste, hoch eisenhaltige Schlämme erhalten. Der Einsatz dieser Wasserwerksnebenprodukte erfolgt an geeigneten Standorten in Form einer direkten Lieferbeziehung zwischen dem Wasserwerk als Anfallstelle und der Biogasanlage als Verwerter. Problematisch ist hierbei, dass in der Regel komplette LKW-Partien abzunehmen sind, die vom Betreiber der Biogasanlage auf geeignete Weise zwischenzulagern und den Gärsubstraten zuzugeben sind.

Als Alternative hierzu wird von der HeGo Biotec GmbH, Berlin unter der Bezeichnung FerroSorp[®] DG ein Reaktionsmittel auf Basis von Eisenhydroxid angeboten, welches bereits von einer Vielzahl von Biogasanlagen mit großem Erfolg zur Reduzierung von Schwefelwasserstoff im Biogas eingesetzt wird. Der Eisengehalt des Produktes beträgt mindestens 40 % (zum Vergleich: FeCl₂-Lösung enthält ca. 8,7 % Fe). Die Reaktion mit Schwefelwasserstoff verläuft nach den folgenden Reaktionsgleichungen:



In einem ersten Schritt wird unter anaerobem Milieu dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem Eisen reduziert. Als Reaktionspartner kommt hier unter anderem Schwefelwasserstoff in Betracht, was zu einer Bildung von elementarem Schwefel führen würde. Erst das zweiwertige Eisen ist in der Lage, den Schwefelwasserstoff unter Bildung von schwarzem feindispersen Eisensulfid auszufällen. Dieses Eisensulfid wird mit dem Gärrest aus dem Bioreaktor ausgetragen. Im Falle der Verwendung des Gärrestes als Düngemittel erfolgt unter Sauerstoffeinfluss auf der landwirtschaftlich genutzten Fläche eine Oxidation des Eisensulfides unter Bildung von Schwefel beziehungsweise Sulfat, welches anschließend von den Pflanzen wieder aufgenommen werden kann.

Die gelegentlich gestellte Frage nach einer möglichen Phosphorfestlegung durch das auf diese Weise ebenfalls entste-

hende Eisenoxidhydrat kann eindeutig dahin gehend beantwortet werden, dass aufgrund der geringen Dosiermenge von Eisenpräparaten in Biogasanlagen und dem daraus resultierenden Fe:P-Verhältnis im Gärrest in der Praxis noch keine Mangelerscheinungen an Pflanzen beobachtet werden konnten. Ein besonderer Vorteil der Verwendung von Eisenoxidhydrat für die interne Entschwefelung in Biogasanlagen resultiert neben der hohen Wirksamkeit des verwendeten Präparates insbesondere aus der unproblematischen und ungefährlichen Handhabung des pulverförmigen Eisenhydroxides. Eine Zugabe dieses Mittels erfolgt entweder in eine dem eigentlichen Gärprozess vorgeschaltete Anmischgrube, in der häufig bereits die Hydrolyse als erster Schritt des anaeroben Abbaus stattfindet oder mittels Feststoffschnecken gemeinsam mit dem Substrat direkt in den Fermenter. Eisenhydroxid hat einen pH-Wert von 7 - 8. Deshalb sind auch bei großen Zugabemengen (hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen) keine Veränderungen des pH-Wertes zu befürchten. Eine eventuelle Hemmung der Methanbildner kann auf einfache Weise aufgehoben werden. Durch die Ausfällung des Schwefelwasserstoffs wird die Verfügbarkeit von Spurenelementen insbesondere bei NawaRo-Anlagen deutlich verbessert. In Abhängigkeit von dem Bedarf einer Biogasanlage kann das Produkt als Sackware, in Big Bags oder lose für die Dosierung mittels Austragseinrichtung aus Schüttgutsilos bezogen werden.

Zusammenfassung

Schwefelwasserstoff entsteht bei anaeroben Abbauprozessen von organischen und anorganischen Schwefelverbindungen. Es stellt einen unerwünschten Begleitstoff im Biogas dar, der aufgrund seiner schädlichen Einflüsse sowohl auf die Biologie als auch die nachgeschaltete Anlagentechnik weitestgehend zu entfernen ist. Eine Möglichkeit zur wirksamen Reduzierung des Schwefelwasserstoffgehaltes stellt die Dosierung von Eisenhydroxid-Präparaten dar. Sie bietet somit eine hoch effektive und ökologisch sowie ökonomisch sinnvolle Alternative zu anderen Entschwefelungsarten dar.

Literaturverzeichnis

- [1] Fachhochschule Jena: Entstehung und Wirkung von Schwefelwasserstoff im Biogas; interner Bericht
- [2] Vetter A.; TLL (2005)
- [3] Köhler&Ziegler: Grenzwerte für Schadstoffe im Klärgas oder Deponiegas; Info zum Betrieb von BHKW's (1999)
- [4] Kroiss H.: Anaerobe Abwasserreinigung, Wiener Mitteilungen, Bd. 62, Wien 1982

Autoren:

Dr. Andreas Otto,
Dipl.-Ing. Detlef Güßbacher,
Dipl.-Ing. agr. Jenny Conrad,
HeGo Biotec GmbH
Goerzallee 305 b
14167 Berlin
info@hego-biotec.de