

Daniel Preißler, Ulrich Drochner, Andreas Lemmer, Hans Oechsner und Thomas Jungbluth

# Schwefelbindung in Biogasanlagen mittels Eisensalzen

Bei nahezu allen Verwertungswegen von Biogas ist ein möglichst geringer Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases anzustreben, um korrosive Schäden an Komponenten der Biogasanlage zu vermeiden. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass Schwefelwasserstoff im Biogasprozess nicht nur bei der Umsetzung von organisch gebundenem Schwefel freigesetzt werden kann, sondern auch durch die Umsetzung von elementarem Schwefel, der zuvor bei der biologischen Entschwefelung gebildet worden war. Im zweiten Versuchsabschnitt konnte durch Einbringung von Eisensalzen in das Gärsubstrat der Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases durch einfache stöchiometrische Dosierung deutlich gesenkt werden; das Eisensulfat erwies sich jedoch als ungeeignet.

## Schlüsselwörter

Biogas, Eisensalze, Schwefel, Schwefelfällung, Schwefelwasserstoff

## Keywords

Biogas, ferric salts, hydrogen sulphide, sulphur, sulphur precipitation

## Abstract

Preißler, Daniel; Drochner, Ulrich; Lemmer, Andreas; Oechsner, Hans and Jungbluth, Thomas

## Sulphur binding in biogas plants using ferric salts

Landtechnik 65 (2010), no. 3, pp. 201-203, 2 figures, 3 references

Almost all biogas utilization methods aim for a preferably low hydrogen sulphide content of the biogas, to avoid corrosive damages to the biogas plant components. The studies presented here show that in the biogas process hydrogen sulphide can be released not only during the conversion of organic bonded sulphur, but also through the conversion of elemental sulphur, which was previously formed during the biological desulphurisation. In the second section of the experiment, through the insertion of iron salts in the fermentation substrate, it was possible to clearly reduce the hydrogen sulphide content of the biogas by basic stoichiometric dosage. Iron sulphate however was proved to be inappropriate.

■ Biogas enthält bis zu 1 % Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). Insbesondere Substrate wie Gülle und Koppelprodukte (z.B. Rapspresskuchen), mit deren Einsatz aufgrund der EEG-Novelle seit 2009 vermehrt zu rechnen ist, tragen zu einem Anstieg der  $H_2S$ -Konzentration im Biogas bei. Hohe Schwefelgehalte im Gärsubstrat hemmen den Biogasprozesses direkt, aber auch indirekt über eine Fällung von essenziellen Spurenelementen. Weiterhin führen hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Biogas durch die biologische Entschwefelung im Fermenter zur Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure, die Korrosionen an gasführenden Bauteilen verursachen können [1; 2].

Derzeit erfolgt die Reduktion der  $H_2S$ -Konzentration im Biogas überwiegend mittels der biologischen Entschwefelung direkt im Fermenter. Die Nachteile dieser Methode sind, dass zum einen eine große Menge Luftstickstoff in das Biogas gelangt, was bei einer nachfolgenden Aufbereitung des Biogases auf Erdgasqualität unerwünscht ist. Zum anderen kann die übermäßige Sauerstoffzufuhr zur Bildung von korrosiver schwefliger Säure führen. Dagegen wird bei einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr der Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases nicht in ausreichendem Maße reduziert, was Korrosionsschäden an Blockheizkraftwerken hervorrufen kann. Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass die biologische Schwefelwasserstoffreduktion in der Regel im Gasraum des Fermenters erfolgt und die dort gebildeten Schwefelablagerungen von Zeit zu Zeit von der Fermenterdecke in das Gärsubstrat abbrechen.

Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen sollte zunächst geklärt werden, welche Schwefelquellen zur Schwefelwasserstoffbildung beitragen. Ob Eisensulfat, -hydroxid oder -chloride zur Bindung des Schwefelwasserstoffes gleichermaßen geeignet sind, war Gegenstand der zweiten Frage.

## Material und Methoden

Die Untersuchungen wurden in stehenden Laborfermentern mit einem Netto-Volumen von 27 Litern durchgeführt. Zur Messung des Schwefelwasserstoffgehaltes wurde ein Chemosensor der Firma Awite Bioenergie GmbH eingesetzt (Messbereich von 0–1500 ppm). Die Gasqualitäts- und Mengenerfassung erfolgte einmal täglich. Hierfür wurde das Biogas in gasdichten Säcken der Firma Tesseraux gesammelt. Der Biogasertrag wurde mittels Massendurchflussmessgerät EL-FLOW der Bronkhorst High-Tech B.V. gemessen. Im zweiten Versuchsabschnitt wurde zwischen Tag 19 und 25 aus technischen Gründen die Gasqualität nicht erfasst.

Die Versuche wurden im thermophilen Bereich bei 50 °C durchgeführt. Als Inokulum wurde ein Gärsubstrat einer landwirtschaftlichen Biogasanlage genutzt, die überwiegend Maissilage und Rindergülle einsetzt. Als Substrat kam Maissilage zu Verwendung. Die Faulraumbelastung betrug 3 kg organische Trockensubstanz je Kubikmeter und Tag ( $\text{kg oTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ). Die Verweilzeit wurde mittels Zugabe des Inokulums auf 40 Tage eingestellt.

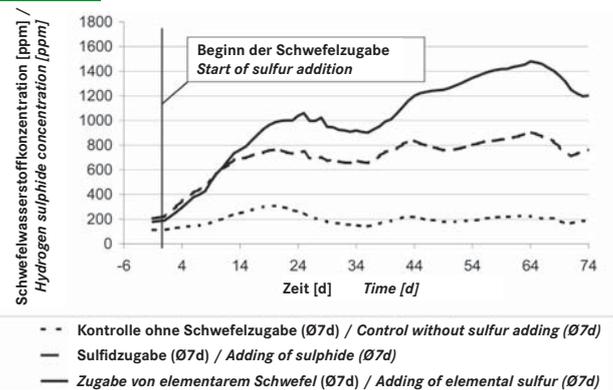
Zur Klärung der Frage, ob von der Fermenterdecke in das Gärsubstrat herabfallender elementarer Schwefel zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden kann, wurde im ersten Versuchsabschnitt dem Gärsubstrat täglich elementarer Schwefel zugesetzt. Als Kontrolle diente eine Variante ohne weitere Schwefelzugabe sowie eine Variante, in der der Schwefel in Form von Natriumsulfat zugesetzt wurde. Die Schwefelgabe wurde so berechnet, dass diese bei vollständiger Umsetzung des Schwefels in Schwefelwasserstoff zu einem Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration des Biogases um 1 100 ppm führen würde; dies entspricht bei den gewählten Versuchsparametern ungefähr  $3,12 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  Schwefel. Hierbei wurde unterstellt, dass der gebildete Schwefelwasserstoff vollständig in die Gasphase übertritt. Der Ausgangswert der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas, gebildet aus dem Inokulum und der Maissilage, lag bei 200 ppm, die maximal erwartete Konzentration somit bei 1 300 ppm.

Im zweiten Versuchsabschnitt wurden unterschiedliche Eisenverbindungen auf ihre Effizienz bei der Schwefelbindung untersucht. Als Inokulum diente erneut das Gärsubstrat aus der zuvor genannten Biogasanlage. Die übrigen Prozessparameter blieben ebenfalls konstant. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases wurde durch die Zugabe von Natriumsulfat erhöht. Der Ausgangswert der Schwefelwasserstoffkonzentration lag bei 350 ppm, die Zielgröße ohne Eisensalzzugabe bei 1 100 ppm. Als Eisensalze wurden Eisen(II)-Sulfat, Eisen(III)-Chlorid, Eisen(II)-Chlorid und Eisenhydroxid eingesetzt.

## Ergebnisse

Im Rahmen des ersten Versuchsansatzes sollte untersucht werden, welche Schwefelverbindungen im Inputsubstrat zur Schwefelwasserstoffbildung beitragen. Die Kontrollvariante, in der lediglich das Inokulum und die Maissilage dem Fermenter zugeführt wurden, zeigte über die gesamte Versuchsdauer einen stabilen Schwefelwasserstoffgehalt des Biogases von etwa

Abb. 1



Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas in der Kontrollvariante sowie bei der Zugabe von elementarem Schwefel und Sulfid. Labor-Durchflussversuch, thermophile Vergärung von Maissilage und Inokulum, HRT 40 d

Fig. 1: Hydrogen sulphide concentration of the biogas in the control variant and after the addition of elemental sulphur and sulphide. Laboratory flow experiment, thermophilic fermentation of corn silage and inoculum, HRT 40 d

200 ppm (**Abbildung 1**). In den Varianten, in denen zusätzlich elementarer Schwefel oder Natriumsulfid zugeführt wurden, stieg die Schwefelwasserstoffkonzentration im gebildeten Biogas deutlich an. 14 Tage nach der ersten Zugabe erreichte die  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration ca. 700 ppm. Während sich die Schwefelwasserstoffkonzentration der Variante mit der Natriumsulfidzugabe in der Folge auf einem Niveau von etwa 800 ppm stabilisierte, stieg die Schwefelwasserstoffkonzentrationen bei Zugabe von elementarem Schwefel sogar auf 1 000 bis 1 400 ppm an.

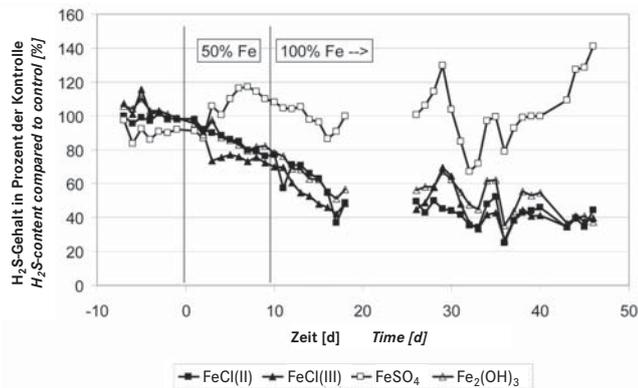
Im Rahmen eines zweiten Versuchsansatzes sollte untersucht werden, ob alle Eisensalze gleichermaßen für eine Schwefelwasserstoffreduktion geeignet sind. Die Zugabemenge wurde für die Eisenverbindungen so berechnet, dass eine vollständige Reduktion der maximalen Schwefelwasserstoffkonzentration ermöglicht wurde.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte zwischen den zwei- und dreiwertigen Eisensalzen, sowie zwischen den Chloriden und dem Hydroxid kein nennenswerter Unterschied festgestellt werden (**Abbildung 2**). Eventuell lässt sich bei der Eisen(III)-Chlorid-Variante eine etwas schnellere Reduktion des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes erkennen. Bei stöchiometrisch gleicher Eisenzugabe wurde bei den Chloriden und dem Hydroxid eine Reduktion des Schwefelwasserstoffgehaltes um 60 % gegenüber der Kontrolle erzielt. Durch Zugabe des zweiwertigen Eisensulfates ließ sich keine Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration erkennen. Ein Einfluss der Schwefel- und Eisengabe auf den Methan-gehalt und -ertrag konnte in keinem der beiden durchgeführten Versuche festgestellt werden.

## Schlussfolgerungen

Im ersten Versuchsabschnitt konnte gezeigt werden, dass auch elementarer Schwefel im Gärsubstrat von Biogasanlagen wieder reduziert wird und damit als Ausgangsstoff zur Schwefelwas-

Abb. 2



Relative Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas bei der Zugabe verschiedener Eisensalze in den Fermenter im Vergleich zur Kontrollvariante. Labor-Durchflussversuch, thermophile Vergärung von Maissilage und Inokulum, HRT 40 d

Fig. 2: Relative hydrogensulfide content in biogas during addition of different ferric salts compared to control. Laboratory flow-through trial, thermophilic digestion of maize silage and inoculum, HRT 40d

serstoffbildung dienen kann. Damit muss die langfristige Wirksamkeit der biologischen Entschwefelung diskutiert werden. Im Rahmen der Untersuchungen wurde bei gleicher Schwefelmenge durch die Zugabe von elementarem Schwefel im Vergleich zu einer Sulfidzugabe sogar die höchsten H<sub>2</sub>S-Werte im Biogas gemessen.

Im zweiten Versuchsabschnitt konnte gezeigt werden, dass Eisensulfat in den untersuchten Konzentrationen für die Entschwefelung von Biogas ungeeignet ist. Damit wurden frühere Untersuchungen an der Landesanstalt bestätigt [3]. Bei allen untersuchten Varianten war zur vollständigen Schwefelwasserstoffreduktion eine überstöchiometrische Eisenzugabe erforderlich. Das theoretisch höhere Schwefelbindungsvermögen der dreiwertigen Eisensalze konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

### Literatur

- [1] Kretzschmar, F. und H. Markert: Qualitätssicherung bei Stahlbeton-Fermentern. Biogas-Journal 4 (2002), H. 1, S. 19
- [2] Richter, T.: Beton für Behälter in Biogasanlagen. Bauen für die Landwirtschaft 37 (2000), H. 3, S. 31
- [3] Havrda, S.: Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Reduzierung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas durch Eisen-(II)-sulfat. Diplomarbeit. Universität Hohenheim, Stuttgart, 2001

### Autoren

**Dipl.-Ing. agr. Daniel Preißler** und **Dr. Andreas Lemmer** sind wissenschaftliche Mitarbeiter der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim (740), Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart (Leitung: Dr. Hans Oechsner), E-Mail: daniel.preissler@uni-hohenheim.de

**Ulrich Drochner** hat das Projekt „Einfluss von Schwefel auf den Biogasprozess in NawaRo-Biogasanlagen“ als Bachelorarbeit am Institut für Agrartechnik bei Prof. Dr. Thomas Jungbluth bearbeitet.

### Danksagung

Dieser Beitrag ist im Rahmen des Forschungsprojekts „Güllefreie Vergärung von Grüngut“ im Auftrag des Ministeriums für Ernährung und Ländlichen Raum Baden-Württemberg entstanden und wurde mit Mitteln der Landesstiftung gefördert.