

Pulverförmige Eisenpräparate zur Entschwefelung im Biogasprozess

Franziska Schäfer, Michael Dittrich-Zechendorf, Matthias Leiker, Jürgen Pröter

Strategien zur Entschwefelung sind essenziell für jede Biogasanlage, da ein hoher Schwefelwasserstoffgehalt die Gasqualität erheblich beeinträchtigt. Der Einsatz von Eisenpräparaten zur internen chemischen Entschwefelung bietet die Vorteile der substratbezogenen Dosierung sowie der Vermeidung von Prozessbeeinträchtigungen und Korrosion gasberührender Fermenterbauteile. Bislang wurden Eisenpräparate jedoch häufig nur anhand des Eisengehaltes eingesetzt, ohne die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Präparate zu berücksichtigen. Um genau diesem Ansatz nachzugehen, wurden pulverförmige Eisenpräparate unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Korngröße als Zuschlagsstoffe in Biogasreaktoren im Labormaßstab verglichen und die Wirkung in Abhängigkeit von Prozessparametern wie Hydrodynamik und Verweilzeit untersucht. Im Ergebnis der Forschung können nun zielgerichtete Aussagen dazu getroffen werden, welches Eisenpräparat in Abhängigkeit von den vorliegenden Prozessparametern am besten geeignet ist, um eine optimale Entschwefelung zu gewährleisten. Der Vergleich zwischen reinen Eisen(III)-oxiden und Eisen(III)-hydroxid-Präparaten zeigte beispielsweise bei geringen Verweilzeiten von 8 Tagen einen deutlich besseren Entschwefelungseffekt der eisenhydroxidbasierten Produkte. Darüber hinaus wurden Effekte hinsichtlich der Prozessstabilisierung und des Methangehalts beobachtet.

Schlüsselwörter

Entschwefelung, Biogas, Eisenhydroxid, Eisenoxid, Schwefelwasserstoff

Biogas, das beim anaeroben Abbau organischer Substrate in Biogasreaktoren entsteht, enthält neben dem erwünschten Methan bis zu 2 % Schwefelwasserstoff (FNR 2013). Quellen für Schwefelwasserstoff im Biogasprozess sind organisch gebundener Schwefel (Mercaptogruppen der Proteine) und anorganischer Schwefel in Form von Sulfat (WAGNER 1979). Hohe Schwefelwasserstoffgehalte führen nicht nur zur Korrosion von gasführenden Bauteilen bei Biogasanlagen, Blockheizkraftwerken und Heizkesseln (FNR 2013, MOLLEKOPF et al. 2006), sie hemmen auch den Biogasprozess durch die toxische Wirkung auf die am Prozess beteiligten Mikroorganismen direkt (KROISS und WABNEGG 1982, VERINK 1988). Hinzu kommt eine indirekte Prozesshemmung durch die Fällung essenzieller Spurenelemente, verursacht durch Schwefel in Form von Hydrogensulfid bzw. Sulfid-Ionen (KROISS und WABNEGG 1982). Somit sind Strategien zur Entschwefelung für jede Biogasanlage wichtig, da ein hoher Schwefelwasserstoffgehalt die Gasqualität erheblich beeinträchtigt.

Das in landwirtschaftlichen Biogasanlagen am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Senkung der Schwefelwasserstoffkonzentration ist die Luftentschwefelung, die intern via Luftdosierung über den Fermenterkopf, aber auch extern in einem separaten Bauteil möglich ist. Durch den Kontakt mit Luftsauerstoff oxidieren chemo- und photoautotrophe Schwefelbakterien den Schwefel aus dem

Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel (Sulfidoxidation). Nachteile des Verfahrens sind unter anderem eine mögliche Prozessbeeinträchtigung, eine Minderung der Gasqualität und die Gefahr der Bildung explosiver Gasgemische durch den Sauerstoffeintrag sowie die schlechte Regulierbarkeit des Verfahrens (MOLLEKOPF et al. 2006). Häufig wird zur Unterstützung der Luftentschwefelung eine interne chemische Entschwefelung mittels Eisenpräparaten vorgenommen (OTTO und GÜSSBACHER 2013). Bei diesem Verfahren ist im Gegensatz zur reinen Luftentschwefelung eine substratbezogene Dosierung möglich, Prozessbeeinträchtigungen und die Korrosion gasführender Fermenterbauteile durch den Sauerstoffeintrag werden vermieden (MOLLEKOPF et al. 2006).

Neben Eisensalzen wie Eisen(II)-chlorid als wässrige Lösung mit stark saurem pH-Wert (OTTO und GÜSSBACHER 2013) wird häufig Eisen(III)-hydroxid und Eisen(III)-oxid als Pulver eingesetzt. Bislang erfolgt die Dosierung jedoch nur anhand des Eisengehaltes und ohne Berücksichtigung chemischer und physikalischer Eigenschaften der Eisenpräparate. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen dagegen, dass gerade diese Parameter großen Einfluss auf die Entschwefelung haben. Darüber hinaus wurden sogar Effekte auf Prozessstabilität und Methangehalt beobachtet. Der gezielte Einsatz von Eisenverbindungen dient letztendlich dazu, durch Auswahl von geeignetem Präparat und Dosierung für die jeweiligen Prozessbedingungen eine optimale Entschwefelungsleistung zu erreichen. Dies spart Kosten im laufenden Betrieb, die durch die Überdosierung mit Eisenpräparaten beziehungsweise durch die aufwendige Feinent Schwefelung des Biogases bei Unterdosierung der Präparate verursacht werden. Vor diesem Hintergrund wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene pulverförmige Eisenpräparate unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Korngröße verglichen und deren Wirkung in Abhängigkeit von Prozessparametern wie Hydrodynamik und Verweilzeit im Labormaßstab untersucht.

Als Substrat für die Labor-Biogasreaktoren wurde Getreideschlempe, ein Nebenprodukt der Bioethanolproduktion, gewählt. Dieses Substrat weist einen hohen Proteingehalt auf und ist reich an Sulfat aus der Stärke-Hydrolyse mittels Schwefelsäure, die bei der Bioethanolproduktion zum Einsatz kommt (GUSTAVSSON et al. 2013). Folglich ist bei der Schlempevergärung mit relativ hohen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen zu rechnen, weshalb dieses Substrat gut geeignet ist um Entschwefelungsverfahren zu untersuchen. Da bei der Bioethanolproduktion große Mengen des Nebenprodukts Schlempe in kurzer Zeit anfallen (5–10 L Schlempe pro L Bioethanol, MURPHY und POWER 2008), sind Verfahren zur Vergärung von Schlempe mit hoher Raumbelastung (bis zu $10 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) bei geringen Verweilzeiten ($< 10 \text{ d}$) gefragt. SCHMIDT et al. (2014) konnten einen stabilen Prozess bei der Vergärung von Getreideschlempe in Rührkesselreaktoren bei einer Verweilzeit von 6 Tagen nachweisen. Die bei diesen Versuchsreihen adaptierten Hochleistungsstämme wurden als Inokulum für die Untersuchungen zur Entschwefelung bei der Vergärung von Getreideschlempe verwendet, was die Arbeit bei geringen Verweilzeiten ermöglichte.

Material und Methoden

Die in Tabelle 1 aufgeführten Eisenpräparate, die sich in chemischer Zusammensetzung und Korngröße unterschieden, sollten hinsichtlich ihrer Entschwefelungsleistung in Biogasreaktoren verglichen werden. Dazu wurden Versuche in fünf baugleichen, semi-kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren durchgeführt, deren Arbeitsvolumen jeweils 10 L betrug. Das Durchmischen erfolgte durchgehend mit einer Drehzahl von 80 min^{-1} . Mittels Schlauchpumpe wurde im 30-min-Takt eine der festgelegten Raumbelastung entsprechende Menge Substrat zugeführt. Da die Reaktoren nicht mit einem automatischen Ablauf ausgestattet waren, wurde täglich eine dem Zulaufvolumen entsprechende Menge Ablauf entnommen. Zur Prozesskontrolle wurden zweimal wöchentlich folgende Parameter analysiert: Trockensubstanz (TS) und organische Trockensubstanz (oTS) (STRACH 2013a), Gesamtmenge freier organischer Säuren (FOS) nach Kapp und FOS/TAC-Wert nach FAL (STRACH und DITTRICH-ZECHENDORF 2013), Säurespektrum mittels Gaschromatographie(GC)-Analyse (APELT 2013) und Ammoniumstickstoffgehalt (STRACH 2013b). Der pH-Wert und das produzierte Biogasvolumen wurden täglich bestimmt und die Gaszusammensetzung dreimal täglich über ein AwifLEX-Messsystem (Awite Bioenergie GmbH, Langenbach, Deutschland) analysiert.

Tabelle 1: Für die Versuche genutzte Eisenpräparate

Produkt	Chemische Zusammensetzung	Korngröße in μm				Eisengehalt ²⁾ in g kg TS^{-1}	Calciumgehalt ²⁾ in g kg TS^{-1}
		< 63	63–250	250–500	> 500		
Typ 1	Eisenhydroxid	99,61%	0,10%	0,09%	0,20%	338	127
Typ 2	Eisenhydroxid	13%	62%	21%	3%	352	113
Typ 3	Eisenhydroxid	1%	6%	69%	24%	362	105
Typ 4	Eisenhydroxid, Eisenoxid	13%	62%	21%	3%	450	88
Typ 5 ¹⁾	Eisenoxid	13%	62%	21%	3%	629	0,4

¹⁾ Typ 5 wurde nur im ersten Versuch (Abbildung 1, Tabelle 2) eingesetzt.

²⁾ Ermittelt via ICP-OES (iCAP 6200 ThermoFisher) nach Salpetersäureaufschluss.

Die Reaktoren wurden bei einer Raumbelastung von $8 \text{ kg}_{\text{oTS}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ und einer Verweilzeit von 8 Tagen (d) betrieben. Die Temperatur wurde über ein Thermostat bei $38\text{--}41 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Während der Anfahrphase wurde die Raumbelastung ausgehend von $5 \text{ kg}_{\text{oTS}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ täglich unter Zugabe von $1\text{--}5 \text{ g NaHCO}_3$ um 0,2 erhöht. Als Substrat kam gesiebte Schlempe (flüssige Phase von resuspendierter getrockneter Schlempe, Markenname: Protigrain; Crop Energies, Zeitz) zum Einsatz. Dazu wurde die in Form von Pellets vorliegende Schlempe im Verhältnis 1 : 3,75 mit Wasser gemischt, 24 h gerührt und anschließend gesiebt (0,4 mm Maschenweite). Je nach Charge ergaben sich folgende Werte: TS = 10–16%, oTS = 89–98% TS und je kg TS 56 g Rohasche, 341 g Rohprotein, 86 g Rohfett, 100 g Rohfaser, 418 g stickstofffreie Extraktstoffe in Charge 1 (Versuchstag 1 bis 443), 60 g Rohasche, 315 g Rohprotein, 76 g Rohfett, 107 g Rohfaser, 441 g stickstofffreie Extraktstoffe in Charge 2 (Versuchstag 444 bis 598). Dem Substrat wurde eine Spurenelementlösung in der folgenden Dosierung beigemischt: $140 \text{ mg NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $35 \text{ mg CoCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $22 \text{ mg Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, $13 \text{ mg (NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ je kg TS.

Während der Anfahrphase wurde allen Reaktoren ein Substrat zugeführt, das mit 0,06 g Eisenpräparat Typ 1 je g TS versetzt wurde. Im Anschluss erfolgte der Wechsel auf eines der fünf untersuch-

ten Eisenpräparate mit einer der unterschiedlichen Eisenkonzentrationen entsprechenden Dosierung (1,86 g Fe pro d). Sowohl die Dosierung der Eisenpräparate als auch verschiedene Prozessparameter wie Rührleistung und Verweilzeit wurden in den Versuchsphasen variiert. Bei Auftreten von Prozessinstabilitäten wurde mittels Zugabe von NaHCO_3 der pH-Wert über 7 gehalten.

Ergebnisse und Diskussion

Einfluss der chemischen Zusammensetzung

Beim Vergleich der verschiedenen Eisenpräparate (Tabelle 1) fiel in erster Linie ein Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Entschwefelungsleistung auf (Abbildung 1). Die Eisenhydroxid-Präparate (Typ 1–3) hatten bei einer Verweilzeit von 8 Tagen einen bis zu 50-fach besseren Entschwefelungseffekt verglichen mit Typ 5. Typ 5, das reine Eisenoxid-Präparat, wies damit den geringsten Entschwefelungseffekt auf. Der schlechtere Entschwefelungseffekt eisenoxidhaltiger Präparate ist vermutlich auf die geringere chemische Reaktivität der Eisenoxide im Vergleich zu den Eisenhydroxiden zurückzuführen.

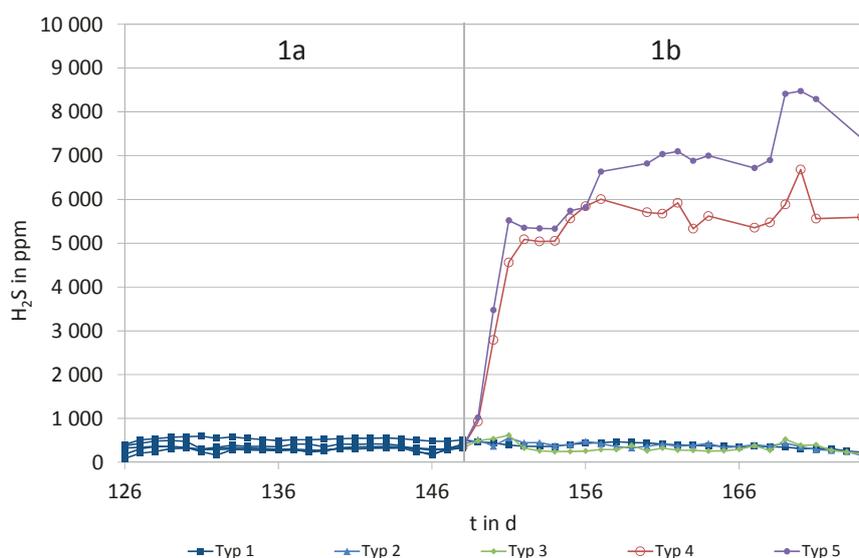


Abbildung 1: Schwefelwasserstoff(H_2S)-Konzentration der Reaktoren unter Zusatz des Eisenpräparates Typ 1 in der Anfahrphase (1a) und nach Umstellung auf verschiedene Eisenpräparate (1b)

Eine höhere Reaktivität von Eisenhydroxid- im Vergleich zu reinen Eisenoxid-Produkten auch bei Batch-Experimenten zeigten RAHN et al. (2015a), basierend auf einer Versuchsanordnung zur Simulation anaerober Fermentationsprozesse. Die Entschwefelungsleistung wurde hier anhand der Schwarzfärbung, die durch die Eisensulfidbildung verursacht wird, in anaeroben Abwasserproben photometrisch bestimmt. Durch ihre quasi-kontinuierliche Versuchsanordnung ermöglichten die mit Schlempe betriebenen Versuchsreaktoren darüber hinaus eine Veränderung des Prozessparameters Verweilzeit während der Versuche. Durch eine Ausdehnung der Verweilzeit des Substrates im Reaktor von 8 auf 11 Tage verlängert sich dementsprechend die Reaktionszeit der Eisenpräparate. Dadurch wurde eine Verbesserung der eisenoxidhaltigen Präparate hinsichtlich ihrer Entschwefelungsleistung erzielt, während sich dieser Effekt bei eisenhydroxidhaltigen Produkten nicht weiter verbesserte. Bei Versuchen mit verringerter Verweilzeit wurde jedoch wiederum deutlich, dass die

eisenhydroxidhaltigen Präparate aufgrund der höheren chemischen Reaktivität im Vergleich zu den eisenoxidhaltigen Präparaten gerade bei kurzen Verweilzeiten eine bessere Entschwefelungsleistung aufweisen (Abbildung 2).

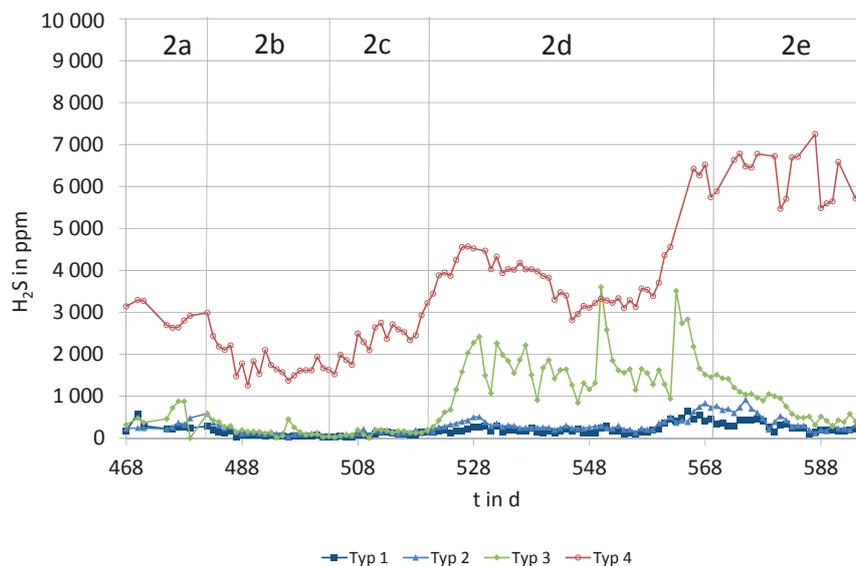


Abbildung 2: Schwefelwasserstoff(H₂S)-Konzentration der Reaktoren bei einer Verweilzeit von 8 Tagen (2a), 6,5 Tagen (2b), 5 Tagen (2c), 3,5 Tagen (2d) und 2 Tagen (2e)

Einfluss der Korngröße

Die eisenhydroxidhaltigen Präparate, die bei einer hohen Dosierung keine Unterschiede hinsichtlich ihrer Entschwefelungsleistung aufwiesen (Abbildung 1), zeigten bei geringerer Dosierung Unterschiede in Abhängigkeit von ihrer Korngröße. Bei einer dreifach niedrigeren Eisenzugabe im Vergleich zur Ausgangsdosierung zeigte das feinkörnigste eisenhydroxidhaltige Produkt, Typ 1, die beste Entschwefelungsleistung und das grobkörnigste, Typ 3, die schlechteste (Abbildung 3). Die höhere chemische Reaktivität dieser Produkte kann mit der Vergrößerung der spezifischen Teilchenoberfläche bei abnehmender Korngröße erklärt werden.

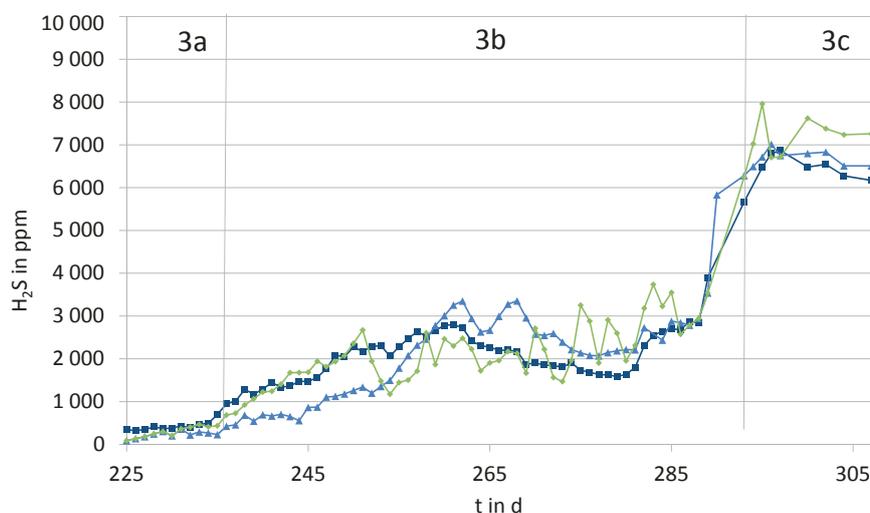


Abbildung 3: Schwefelwasserstoff(H₂S)-Konzentration der Reaktoren bei unterschiedlichen Dosierungen der Eisenpräparate; pro g Trockensubstanz: 1,86 g Eisen (3a), 1,24 g Eisen (3b) und 0,62 g Eisen (3c)

Bei einer Verringerung der Rührleistung von 80 auf 40 min⁻¹ war ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Entschwefelungsleistung erkennbar. Größere Partikel sanken bei geringerer Durchmischung im Gärrest stärker ab, woraus eine schlechtere Verfügbarkeit des Eisenpräparates im Reaktor und demzufolge eine verminderte Entschwefelungsleistung resultierte. Der mit dem grobkörnigsten der eingesetzten Eisenpräparate, Typ 3, betriebene Reaktor zeigte eine deutlich verringerte Entschwefelungsleistung. Hier hat sich die Entschwefelungsleistung 10-fach verringert (Abbildung 4). Der leichte Anstieg des Schwefelwasserstoffgehaltes bei den mit Typ 1 und 2 betriebenen Reaktoren unmittelbar nach Halbierung der Rührleistung kann als Reaktion auf die Prozessstörung interpretiert werden. Nach kurzer Adaptationszeit der Mikroorganismen konnte ein stabiler Prozessverlauf hergestellt werden. Bereits nach einer Verweilzeit (8 Tage) war der Schwefelwasserstoffgehalt dieser Reaktoren wieder bei den Ausgangswerten. Ein ähnliches Bild ergab sich bei Versuchen mit verringerter Verweilzeit. Es ist anzunehmen, dass die Viskosität der Gärreste durch die Einstellung der Verweilzeit bei gleichbleibender Raumbelastung, über Wasserzugabe zum Substrat, abnahm. Dadurch sanken die größeren Partikel stärker ab und waren schlechter verfügbar. Somit nahm unter diesen Versuchsbedingungen die Entschwefelungsleistung mit steigender Korngröße ab. Bei dem mit dem grobkörnigsten eisenhydroxidhaltigen Produkt, Typ 3, betriebenen Reaktor ergab sich bei der Umstellung auf eine Verweilzeit von 3,5 d eine 10-fache Verringerung der Entschwefelungsleistung.

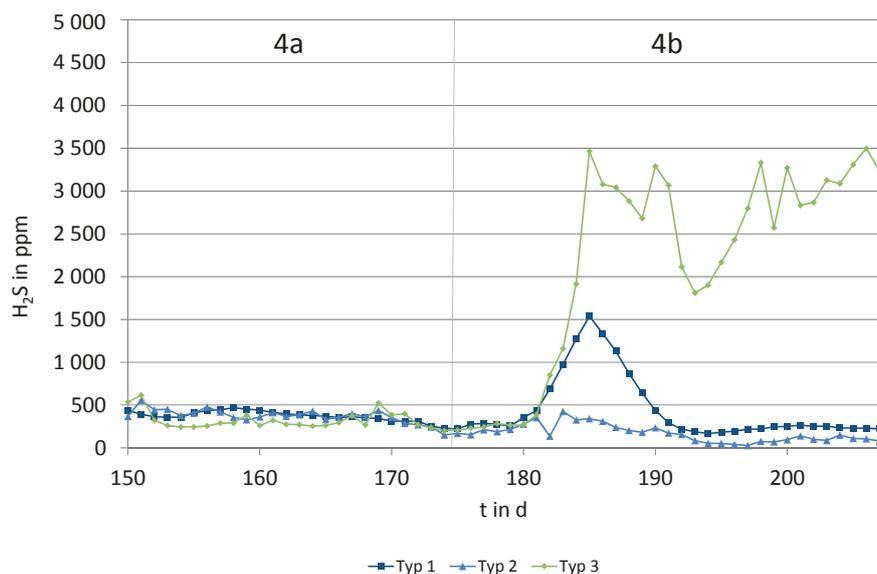


Abbildung 4: Schwefelwasserstoff(H₂S)-Konzentration der Reaktoren bei einer Rührleistung von 80 min⁻¹ (4a) und 40 min⁻¹ (4b)

Einfluss der Eisenpräparate auf Prozessstabilität und Gaszusammensetzung

Neben der Entschwefelung der Biogasreaktoren wurde bei gleichbleibender spezifischer Gasproduktion ein Einfluss der Eisenpräparate auf den Methangehalt festgestellt. Die Gaszusammensetzung der mit Eisenoxid (Typ 5) betriebenen Reaktoren wies im Durchschnitt 1 % weniger Methan auf (Tabelle 2), was auf die hemmende Wirkung von Schwefelwasserstoff zurückgeführt werden könnte, der in den betreffenden Reaktoren 50-fach höher war. Denn auch wenn eine direkte toxische Wirkung auf die am Biogasprozess beteiligten Mikroorganismen wahrscheinlich erst ab Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 13.000 ppm und mehr zu erwarten ist (KROISS und WABNEGG 1982), kommt es bei erhöhten Konzentrationen zur Ausfällung von Spurenelementen, sodass der Biogasprozess indirekt über die Limitierung der für die Enzyme essenziellen Spurenelemente und damit auch die Aktivität der Mikroorganismen gehemmt wird (GUSTAVSSON et al. 2013, SCHMIDT et al. 2014).

Tabelle 2: Spezifische Gasproduktion, Methangehalt und Schwefelwasserstoffgehalt der Reaktoren

	Typ 1–3 (Versuchstag 150–174)	Typ 5 (Versuchstag 150–174)	Ohne Eisenzugabe (Versuchstag 234–258)
Spezifische Gasproduktion ¹⁾ in mL g oTS ⁻¹	620 ± 46	630 ± 46	600 ± 40
Methangehalt ¹⁾ in %	57 ± 0,3	56 ± 0,3	55 ± 0,2
Schwefelwasserstoffgehalt in ppm	380 ± 84	6.000 ± 1.047	10.270 ± 682

¹⁾ Die Ergebnisse wurden einer hierarchischen Varianzanalyse mittels SPSS Statistics (IBM Deutschland GmbH, Ehningen) unterzogen. Der Test unter einem Signifikanzniveau von 5% ergab einen signifikanten Unterschied beim Methangehalt ($p = 0,007 < 0,05$), während sich die spezifische Gasproduktion nicht signifikant unterscheidet ($p = 0,781 > 0,05$).

Ohne Eisenzugabe stieg der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas des untersuchten Reaktors bis auf Maximalwerte zwischen 11.000 und 12.000 ppm, was auf den hohen Schwefelgehalt in der als Substrat eingesetzten Schlempe zurückzuführen ist. Hier wurde durchschnittlich 2% weniger Methan produziert (Tabelle 2). Eine mögliche Erklärung ist die Wasserstoffkonkurrenz sulfatreduzierender Bakterien zu methanogenen Archaeen bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen, die eine Limitierung der Methanproduktion bewirken kann (BRAUN 1982).

Des Weiteren zeigten die Versuche zur Verkürzung der Verweilzeit einen Einfluss der Eisenpräparate auf die Prozessstabilität. Bei der Umstellung auf eine Verweilzeit von 3,5 d war bei allen Reaktoren ein Absinken des pH-Wertes und ein Anstieg des FOS-Gehaltes zu beobachten. Dieser Effekt fiel bei den mit Typ 1 und 2 betriebenen Reaktoren vergleichsweise gering aus, der FOS-Gehalt ist in beiden Fällen unter 1 g L^{-1} geblieben. Der FOS-Gehalt des mit Typ 3, dem grobkörnigsten eisenhydroxidhaltigen Produkt, betriebenen Reaktors stieg bis auf $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Der höchste Anstieg war bei dem mit Typ 4 betriebenen Reaktor zu beobachten. Hier wurden Werte bis zu 6 g L^{-1} gemessen (Abbildung 5).

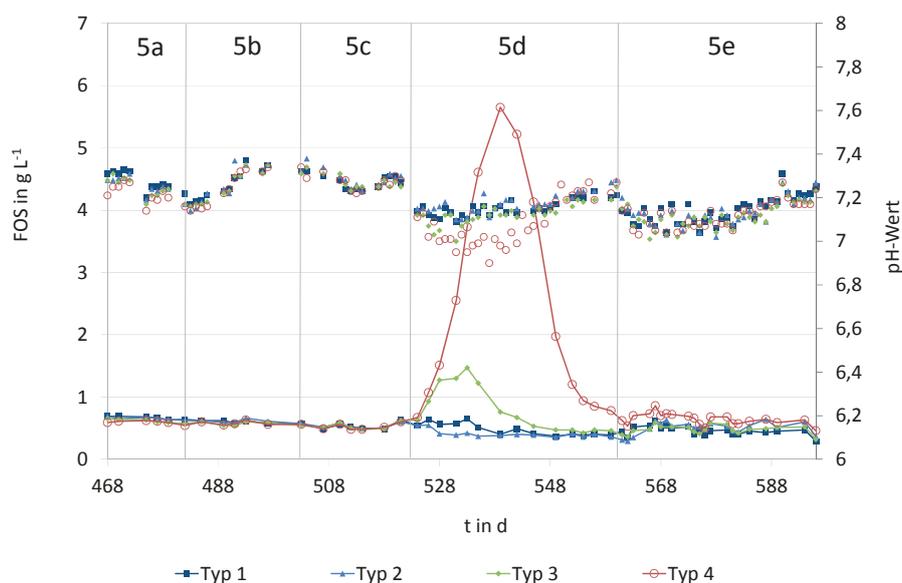


Abbildung 5: Konzentration der flüchtigen organischen Säuren (FOS) und pH-Wert der Reaktoren bei einer Verweilzeit von 8 Tagen (5a), 6,5 Tagen (5b), 5 Tagen (5c), 3,5 Tagen (5d) und 2 Tagen (5e)

Somit ergab sich eine höhere Prozessstabilität bei den Reaktoren, die aufgrund des gewählten Eisenpräparates eine bessere Entschwefelungsleistung zeigten. Die schlechtere Prozessstabilität ist vermutlich auf die höheren Schwefelwasserstoffkonzentrationen (Abbildung 2) und die damit zusammenhängenden direkten und indirekten Folgen für den Biogasprozess zurückzuführen. Eine weitere Ursache könnte die Zusammensetzung der Eisenpräparate sein. Die hier untersuchten eisenhydroxidhaltigen Präparate enthalten im Gegensatz zu den eisenoxidhaltigen Präparaten einen größeren Anteil an Kalkkomponenten in Form von Calciumcarbonat, was die Pufferkapazität der betreffenden Reaktoren erhöht (OTTO und GÜSSBACHER 2013). Die spezifische Gasproduktion nahm durch die Verkürzung der Verweilzeit, wie erwartet, bei allen Reaktoren ab. Der mit Eisenpräparat Typ 4 betriebene Reaktor zeigte bei einer Verweilzeit von 3,5 d die stärkste vorübergehende Verringerung der spezifischen Gasproduktion parallel zu einer erhöhten Säurebildung (Abbildung 6). Aussagen über

die Prozessstabilisierung eisenoxidhaltiger Produkte konnten bei dieser Versuchsanordnung nicht getroffen werden, da diese – wie in Abbildung 2 gezeigt – bei derart geringen Verweilzeiten nicht oder kaum wirksam werden. Dazu wären Versuche mit längeren Verweilzeiten erforderlich. Vermutlich weisen Eisenoxidpräparate eine prozessstabilisierende Wirkung bei langen Verweilzeiten auf, da sie aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften im Reaktor langsamer gelöst werden als Eisenhydroxidpräparate und ihre Wirkung nachhaltiger entfalten (RAHN et al. 2015a, RAHN et al. 2015b).

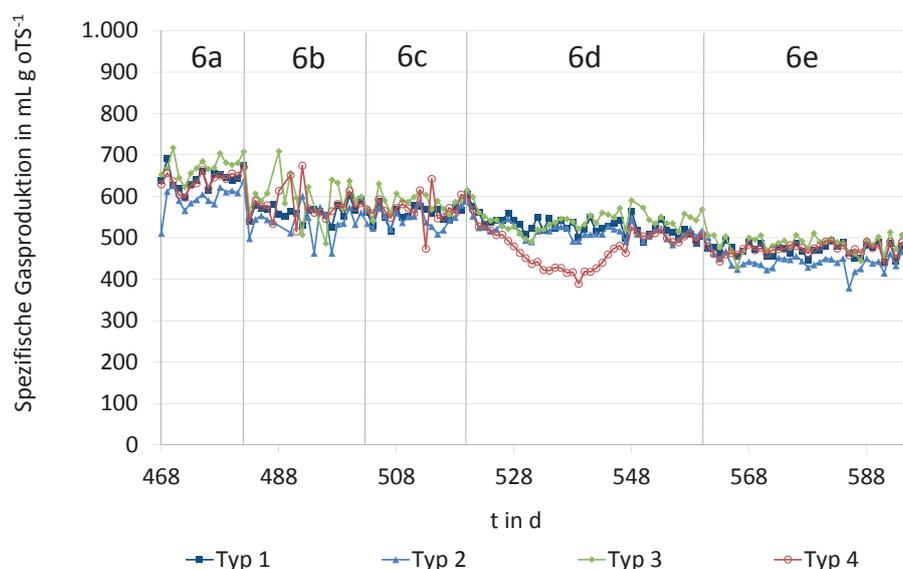


Abbildung 6: Spezifische Gasproduktion der Reaktoren bei einer Verweilzeit von 8 Tagen (6a), 6,5 Tagen (6b), 5 Tagen (6c), 3,5 Tagen (6d) und 2 Tagen (6e)

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse zeigen, dass chemische und physikalische Eigenschaften der Eisenpräparate die Entschwefelungswirkung im Biogasprozess maßgeblich beeinflussen. So weisen eisenhydroxidhaltige Präparate vor allem bei niedrigen Verweilzeiten eine bessere Entschwefelungsleistung auf als die eisenoxidhaltigen. Dabei wurde maximal eine 50-fache Verbesserung des Entschwefelungseffektes der reinen Eisenhydroxidpräparate gemessen. Ohne Zugabe von Eisenpräparat war der Schwefelwasserstoffgehalt 80-fach höher als bei Zugabe von eisenhydroxidhaltigen Zusätzen. Beim Vergleich der eisenhydroxidhaltigen Produkte untereinander ist eine Abhängigkeit von der Korngröße erkennbar. Je feinkörniger das Präparat, desto höher ist die Entschwefelungsleistung. Dieser Effekt wird bei geringer Dosierung der Präparate, verminderter hydraulischer Durchmischung und geringer Viskosität des Gärrestes verstärkt.

Zudem zeigen die Ergebnisse nicht nur einen Einfluss des eingesetzten Eisenpräparates auf die Entschwefelungsleistung, sondern auch auf Prozessstabilität und Gasqualität. Bei Prozessstörungen, hervorgerufen durch eine Verringerung der Verweilzeit, ergibt sich bei den mit eisenhydroxidhaltigen Präparaten betriebenen Reaktoren eine höhere Prozessstabilität.

Weiterführende Versuche im Labormaßstab und im großtechnischen Maßstab unter Verwendung anderer Substrate, die eine Beobachtung der Entschwefelung eisenoxidhaltiger Präparate bei längeren Verweilzeiten ermöglichen, wären interessant. Hier ergibt sich die Frage, ob die Entschwefelungseigenschaft der langsamer reagierenden Eisenoxidpräparate als Speicher weiter im Gärrest vorliegt oder allmählich über das Absetzen der Partikel im Reaktor nicht mehr zur Entschwefelung verfügbar ist.

Literatur

- Apelt, M. (2013): Bestimmung von aliphatischen organischen Säuren und Benzaldehyd mit Head-Space-GC. In: Messmethodensammlung Biogas, Hg. Liebetrau, J.; Pfeiffer, D.; Thrän, D., Leipzig, DBFZ, S. 32–36
- Braun, R. (1982): Biogas – Methangärung Organischer Abfallstoffe: Grundlagen und Anwendungsbeispiele. Wien, New York, Springer
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (2013): Leitfaden Biogas. Von der Gewinnung zur Nutzung. Gülzow-Prüzen
- Gustavsson, J.; Shakeri Yekta, S.; Subdberg, C.; Karlsson, A.; Ejlertsson, J.; Skyllberg, U.; Svensson, B. H. (2013): Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation. *Applied Energy* 112, pp. 473–477
- Kroiss, H.; Wabnegg, F. (1982): Das Problem der Sulfatreduktion bei der anaeroben Reinigung sulfatreicher Industrieabwässer. In: Wiener Mitteilungen – Beiträge zur Wasserversorgung, Abwasserreinigung, Gewässerschutz und Abfallwirtschaft, TU Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, S. 191–218
- Mollekopf, N.; Polster, A.; Brummack, J. (2006): Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Abschlussbericht, Technische Universität Dresden
- Murphy, J. D.; Power, N. M. (2008): How can we improve the energy balance of ethanol production from wheat? *Fuel* 87(10–11), pp. 1799–1806
- Otto, A.; Güßbacher, D. (2013): Eisen contra Schwefelwasserstoff. *Biogas Journal* 1, S. 138–142
- Rahn, S.; Güßbacher, D.; Marcenko, E. (2015a): Untersuchungen zur Wirkung und Optimierung von Eisenpräparaten zur Entschwefelung von Biogas. 8. Biogas-Innovationskongress, Fachverband Biogas e.V.; Deutscher Bauernverband e.V.; Bundesverband BioEnergie e.V. (BBE), 02./03.06.2015, Osnabrück, S. 57–66
- Rahn, S.; Güßbacher, D.; Marcenko, E. (2015b): Eisenhydroxid ist nicht gleich Eisenhydroxid. *Joule* 5, S. 58–60
- Schmidt, T.; Nelles, M.; Scholwin, F.; Pröter, J. (2014): Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage – Optimization of metal dosing. *Bioresource Technology* 168, pp. 80–85
- Strach, K. (2013a): Bestimmung der Trockensubstanz und der organischen Trockensubstanz. In: Messmethodensammlung Biogas, Hg. Liebetrau, J.; Pfeiffer, D. et al., Leipzig, DBFZ, S. 23–28
- Strach, K. (2013b): Bestimmung des Ammoniumstickstoffgehaltes In: Messmethodensammlung Biogas, Hg. Liebetrau, J.; Pfeiffer, D. et al., Leipzig, DBFZ, S. 31
- Strach, K.; Dittrich-Zechendorf, M. (2013): Bestimmung des FOS-Wertes (nach Kapp) und des FOS/TAC-Wertes (nach FAL). In: Messmethodensammlung Biogas, Hg. Liebetrau, J.; Pfeiffer, D.; Thrän, D., Leipzig, DBFZ, S. 28–30
- Verink, J. (1988): Sulfatreduktion und Sulfateliminierung bei der ein- und zweistufigen anaeroben Behandlung hochsulfatreicher Abwässer. Dissertation, Universität Hannover
- Wagner, R. (1979): Messung der Schwefelwasserstoffbildung durch Bakterien-schlämme. In: Vom Wasser, Hg. Verein Deutscher Chemiker Fachgruppe für Wasserchemie, Verein Deutscher Chemiker Arbeitsgruppe Wasser, Gesellschaft Deutscher Chemiker Fachgruppe Wasserchemie, Weinheim, Verlag Chemie, S. 107–119

Autoren

Dr. rer. nat. Franziska Schäfer und **Dipl.-Chemiker Michael Dittrich-Zechendorf** sind wissenschaftliche Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, **Dr.-Ing. Jürgen Pröter** ist Arbeitsgruppenleiter Charakterisierung und Entwicklung anaerober Prozesse, im Bereich Biochemische Konversion (Leiter: Dr.-Ing. Jan Liebetrau) des DBFZ, Deutsches Biomasseforschungszentrums gemeinnützige GmbH (wissenschaftliche Leitung: Prof. Dr. mont. Michael Nelles), Torgauer Str. 116, 04347 Leipzig, E-Mail: franziska.schaefer@dbfz.de

Dr.-Ing. Matthias Leiker ist Geschäftsführer der P.U.S. Produktions- und Umweltservice GmbH, Industrie- und Gewerbegebiet, Str. A Nr. 8, 02991 Lauta

Danksagung

Die Versuche wurden durch eine Förderung im Rahmen des Projekts „Emissionsminderung durch Spurenelemente in Abfallbiogasanlagen“ aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie ermöglicht.