

Untersuchung der internen, biologischen Entschwefelung mittels Dosierung von Umgebungsluft

Benjamin Ohnmacht, Philipp Kress, Joanna K. H. Parrales, Andreas Lemmer

Die interne, biologische Entschwefelung ist ein einfaches und kostengünstiges Verfahren, um größere Mengen an Schwefelwasserstoff (H_2S) aus Biogas zu entfernen. Durch die Zugabe von Umgebungsluft in den Gasraum des Fermenters wird das darin enthaltene H_2S von siedelnden, aeroben Schwefelbakterien zu elementarem Schwefel und Wasser verstoffwechselt.

In unserer Studie an einem Fermenter der Forschungsbiogasanlage „Unterer Lindenhof“ wurde die Abnahme der H_2S -Konzentration („Entschwefelung“) bei unterschiedlich dosierten Luftmengen untersucht. Es zeigte sich, dass eine Verminderung um etwa 90% möglich war, obgleich die dafür benötigte Luftmenge unverhältnismäßig höher lag als bei einer geringeren Entschwefelung: Bei einer Verminderung um 90% betrug das Verhältnis von Luftstrom zu Biogasstrom etwa 0,02 und lag somit im unteren Empfehlungsbereich von 0,02 bis 0,08. Bei einer Abnahme um 50% lag dieses Verhältnis lediglich bei ca. 0,002.

Eine noch höhere Entschwefelung (> 90%) durch eine noch höhere Dosierung von Umgebungsluft wäre theoretisch möglich gewesen, wurde aber durch ein Sicherheitskriterium verhindert: In den Versuchen war eine gemessene O_2 -Konzentration von maximal 0,5% im Fermenter erlaubt.

Schlüsselwörter

Biogas, Schwefelwasserstoff, Biologische Entschwefelung, Luftdosierung

Schwefel ist ein Bestandteil aller bekannter Lebewesen und kommt in diesen hauptsächlich in einigen Aminosäuren wie Cystein und Methionin sowie deren Derivate vor (JACOB et al. 2003). Über die Substratzufuhr gelangt der Schwefel in gebundener Form in den Fermenter und wird hier über den mikrobiellen Metabolismus sowie über abiotische Reaktionen zu Sulfid, Hydrogensulfid und Schwefelwasserstoff umgesetzt. Als gasförmiger Bestandteil wurden in Biogasanlagen H_2S -Konzentrationen von wenigen ppm bis hin zu mehreren Tausend ppm gemessen (REINELT et al. 2017).

Bereits in geringer Konzentration kann H_2S gesundheitsschädlich (wenige ppm) oder sogar tödlich (bereits einige 100 ppm) wirken (ATSDR 2006). Daneben bilden sich aus Wasser und Schwefelverbindungen saure Kondensate, die die gasführenden Bauteile einer Biogasanlage angreifen (SCHNELL 2003). Dieser Effekt kommt bei einer flexiblen Fahrweise des Blockheizkraftwerks (BHKW) und der damit verbundenen Abkühlung des Abgastrakts verstärkt zum Tragen.

Bei der Verbrennung von H_2S , also z.B. bei der Nutzung von Biogas im BHKW, entstehen aus Schwefelwasserstoff und Sauerstoff insbesondere Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid (SO_x) sowie Folgeprodukte, die zu einer Versauerung des Motorenöls führen, sodass dieses seine Schmierwirkung verliert. Herstellerseitig wird daher bereits versucht, die Säurefestigkeit über die Zugabe von Additiven zu erhöhen.

Des Weiteren gelangen die Schwefeloxide über die Abgase in die Umwelt und schädigen Menschen, Tiere, Pflanzen und die Bausubstanz (MOCHIDAA et al. 2000).

Das Entfernen von H_2S aus dem Biogas bzw. die Vermeidung von dessen Entstehung sind daher von großer Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit, für die Betriebssicherheit und für den Umweltschutz. Für die Entschwefelung haben sich im Bereich von Biogas-, Klär- und Deponieanlagen verschiedene Verfahren durchgesetzt:

- Bei der biologischen Entschwefelung wird der Schwefelwasserstoff mithilfe von Mikroorganismen und Luftsauerstoff umgesetzt. Es sind interne Verfahren durch das Einblasen von Luftsauerstoff in den Fermentergasraum und externe Verfahren möglich (NAEGELE et al. 2013). Als ein Folgeprodukt der biologischen Entschwefelung entsteht dabei elementarer Schwefel (Abbildung 1).
- Bei der (internen) chemischen Entschwefelung wird durch Ausfällung von schwer löslichen Sulfiden bereits die Entstehung von H_2S verhindert. Am häufigsten kommen hier Eisensalze (Eisenchloride oder Eisenhydroxide) zum Einsatz, die meist täglich in den Fermenter gegeben werden (SCHNEIDER et al. 2002).
- Bei den (externen) physikalischen Verfahren wird das Biogas über Gaswäscher oder Adsorptionsstufen gereinigt (OSORIO und Torres 2009).

In dieser Studie wurde die interne, biologische Entschwefelung an einem der Fermenter der Forschungsbiogasanlage „Unterer Lindenhof“ gemessen, indem die Dosierung der Umgebungsluft variiert und die entsprechende H_2S -Abnahme erfasst wurde. Dadurch konnten Rückschlüsse auf die Gesamteffizienz der Entschwefelung und auf die benötigte Luftmenge gezogen werden.



Abbildung 1: Blick in den Fermenter. Durch den mikrobiellen Abbau des Schwefelwasserstoffs lagert sich elementarer Schwefel an der Decke ab. © Universität Hohenheim/Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie.

Beschreibung der Versuchsanlage

Der Versuch zur internen, biologischen Entschwefelung wurde an einem der beiden Fermenter der Forschungsbiogasanlage „Unterer Lindenhof“ der Universität Hohenheim in Eningen u. A. durchgeführt. Der grundlegende technische Aufbau der Anlage wurde von MÖNCH-TEGEDER et al. (2015) beschrieben. Der zylindrische Betonbehälter besitzt ein Gesamtvolumen von ca. 923 m³ (Innendurchmesser ca. 14 m) und war für den Versuch zu ca. 85% mit Gärsubstrat befüllt. Die Temperatur im Reaktor betrug in der Versuchszeit 43,9 °C ± 1,1 °C. Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 19 Tagen (27.11.–15.12.2018) durchgeführt. Im Versuchszeitraum wurde der Fermenter im Mittel mit folgenden Substraten täglich beschickt:

- Rinderfestmist: 1.200 kg ± 620 kg
- Maissilage: 2.940 kg ± 520 kg
- Grassilage: 3.000 kg ± 350 kg
- Pferdemist: 690 kg ± 530 kg
- Getreide: 580 kg ± 60 kg, gemischt mit 1.580 kg ± 170 kg Wasser
- Rinder- und Schweinegülle: 5.580 l ± 3.060 l

Die Raumbelastung (organic loading rate, OLR), bezogen auf die zugeführte organische Trockensubstanz) betrug im Versuchszeitraum ca. 3,61 kg_{oTS} m⁻³ d⁻³. Die durchschnittliche Verweilzeit der Substrate im Fermenter (hydraulic retention time, HRT) lag bei ca. 50 Tagen. Die Schwankungen in der Substratzufuhr wirkten sich nur gering auf den H₂S-Gehalt im Biogas aus (Tabelle 1).

Gasmessung

Der feuchte Biogasvolumenstrom, Gastemperatur und Gasdruck wurden in der Gasleitung am Ausgang des Fermenters kontinuierlich über einen Gas Monitor GDR 1404 (Esters Elektronik, Deutschland) gemessen. Der Volumenstrom wurde auf Standardbedingungen (1.013,25 mbar, 0 °C, unter der Annahme eines idealen Gases und 100% relativer Luftfeuchte) und auf den trockenen Zustand bezogen (Gleichung 1):

$$\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas} = \dot{V}_{gemessen}^{Biogas} \frac{T_0}{T_{gemessen}} \frac{p_{gemessen}}{p_0} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^s(T_{gemessen})}{p_{gemessen}} \right) \quad (Gl. 1)$$

mit

- $\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}$: trockener Biogasnormvolumenstrom
- $\dot{V}_{gemessen}^{Biogas}$: gemessener, feuchter Biogasvolumenstrom
- T_0 : Gastemperatur im Standardzustand
- p_0 : Gasdruck im Standardzustand
- $T_{gemessen}$: Gastemperatur
- $p_{gemessen}$: Gasdruck
- $p_{H_2O}^s$: Dampfdruck von reinem Wasser

Die Zusammensetzung des trockenen Biogases, d. h. nach einer internen Gaskühlung und Kondensatableitung im Messgerät, wurde ca. alle zwei Stunden über einen Biogas-Analysator (InCa Bio 04, Union Instruments GmbH, Deutschland) bestimmt.

Biologische Entschwefelung

Zur biologischen Entschwefelung wurde Umgebungsluft über eine Luftpumpe (Takatsuki Hiblow HP 100, Japan) direkt in den Gasraum des Fermenters gepumpt. Die Luft wurde punktförmig durch die Fermenterwand, nahe der Fermenterdecke, an einer Stelle zudosiert. Die Dosierung erfolgte an der gegenüberliegenden Fermenterseite des Abzugs des produzierten Biogases, um eine möglichst hohe Verweilzeit der zudosierten Luft im Gasraum zu erreichen. Die Verteilung der Luft im Gasraum ist entscheidend für die Entschwefelung und sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. In der Literatur sind dazu noch keine Studien in Biogasanlagen vorhanden. Zur Normierung der Luftströme wurden die Druck- und Temperaturdaten der nahegelegenen Wetterstation „Eningen unter Achalm“ genutzt.

Die Entschwefelung fand vorwiegend an der Fermenterdecke und an den Innenwänden statt (Abbildung 1). Für die Schwefelbakterien wurde keine zusätzliche Besiedelungsfläche (beispielsweise über spezielle Besiedelungsgitter oder Holzkonstruktionen) bereitgestellt.

Die minimal benötigte Luftmenge $\dot{V}_N^{Luft(min)}$ zur vollständigen Eliminierung des Schwefelwasserstoffs kann über die Stoffmengenbilanz und mithilfe der Reaktion $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + S$ abgeschätzt werden (Gleichung 2):

$$\frac{\dot{V}_N^{Luft(min)}}{\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}} = \frac{1}{2} \frac{x_{H_2S}^0}{x_{O_2}^{Luft}} \quad (Gl. 2)$$

mit:

$x_{H_2S}^0$: die Konzentration an H_2S im trockenen Biogas vor der Entschwefelung
 $x_{O_2}^{Luft}$: der (konstante) Sauerstoffanteil der eingeblasenen Umgebungsluft

Aufgrund von Neben- und Folgereaktionen (z. B. Bildung von Sulfaten und Sulfiten, NAEGELE et al. 2013) stellt die so berechnete Mindestluftmenge nicht zwangsläufig die tatsächliche Mindestmenge zur vollständigen Entschwefelung dar. Vielmehr dient der so ermittelte Wert als ein Bezugswert für die spätere Versuchsauswertung.

In der Versuchszeit betrug der Biogasstrom durchschnittlich ca. $94 \text{ m}^3\text{N/h}$. Die H_2S -Konzentration im produzierten Biogas betrug vor der Entschwefelung ca. 240 ppm. Mit einer Sauerstoffkonzentration in der Umgebungsluft von ca. 21 % ergibt sich nach Gleichung 2 für das beschriebene stöchiometrische Verhältnis von Mindestluftstrom zu Biogasstrom ein Wert von ca. 0,0006. Empfehlungen aus der Literatur für dieses Verhältnis liegen bei ca. 0,02 bis 0,08 (POLSTER und Brummack 2006) und sind für dieses Experiment damit um den Faktor 33 bis 133 höher als die minimal benötigte Luftmenge.

Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung

In den Untersuchungen wurden verschiedene Luftströme eingestellt und die darauffolgende Abnahme der H_2S -Konzentration $\Delta x_{\text{H}_2\text{S}}$ gemessen. Jeder Luftstrom wurde jeweils über einen Zeitraum von ca. 36 h konstant gehalten, bis ein stationärer Wert für die neue H_2S -Konzentration gemessen wurde. Dieser Wert ($x_{\text{H}_2\text{S}}$) wurde für die Beurteilung der Entschwefelung herangezogen.

Zwischen zwei Luftstromeinstellungen wurde die Pumpe abgeschaltet, um den Wert der H_2S -Konzentration ohne biologische Entschwefelung ($x_{\text{H}_2\text{S}}^0$) festzustellen. Nach zirka zwei Tagen wurde jeweils ein stationärer Wert für die Ausgangskonzentration erreicht und für die Beurteilung der Entschwefelung herangezogen.

Zur Abschätzung der Effizienz der Entschwefelung wurde die Entschwefelungseffizienz η , definiert als die relative H_2S -Abnahme, also die Abnahme der H_2S -Konzentration bezogen auf die Ausgangskonzentration (Gleichung 3), verwendet:

$$\eta = \frac{\Delta x_{\text{H}_2\text{S}}}{x_{\text{H}_2\text{S}}^0} = \frac{x_{\text{H}_2\text{S}}^0 - x_{\text{H}_2\text{S}}}{x_{\text{H}_2\text{S}}^0} = 1 - \frac{x_{\text{H}_2\text{S}}}{x_{\text{H}_2\text{S}}^0} \quad (\text{Gl. 3})$$

Dabei wird implizit angenommen, dass der Biogasstrom im jeweiligen Versuchsblock konstant war. Außerdem wird darin die Konzentrationsabnahme infolge von Verdünnung durch die Luftdosierung nicht explizit berücksichtigt: Die maximale, theoretische Konzentrationsabnahme durch Verdünnung betrug in unseren Versuchen maximal ca. 2% und konnte daher im Vergleich zur biologischen Entschwefelung vernachlässigt werden.

Der maximale Verdünnungseffekt auf eine Biogaskomponente i kann theoretisch abgeschätzt werden nach Gleichung 4:

$$\Delta x_i^{\text{Verdünnung}} = x_i^0 - x_i = x_i^0 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\dot{V}_N^{\text{Luft}}}{\dot{V}_{N,\text{trocken}}^{\text{Biogas}}}} \right) \quad (\text{Gl. 4})$$

mit

$\Delta x_i^{\text{Verdünnung}}$: die Abnahme der Konzentration der Komponente i aufgrund der Luftdosierung,

x_i^0 : die Konzentration von i vor der Luftdosierung

x_i : die Konzentration von i nach der Luftdosierung ohne stattfindende Reaktionen

Für die Abschätzung des maximalen Verdünnungseffekts wird angenommen, dass die volumen- und konzentrationsändernden Reaktionen vernachlässigbar gegenüber der Volumen- bzw. Konzentrationsänderung durch die Luftdosierung sind.

Mit Gleichung 2 und Gleichung 4 ergibt sich Gleichung 5:

$$\Delta x_i^{Verdünnung} = x_i^0 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Luft(min)}} \frac{x_{H_2S}^0}{x_{O_2}^{Luft}}} \right) = x_i^0 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \Gamma \frac{x_{H_2S}^0}{x_{O_2}^{Luft}}} \right) \quad (Gl. 5)$$

Damit gilt speziell für die maximale H₂S-Abnahme durch Verdünnung (Gleichung 6):

$$\Delta \eta^{Verdünnung} = \frac{\Delta x_{H_2S}^{Verdünnung}}{x_{H_2S}^0} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \Gamma \frac{x_{H_2S}^0}{x_{O_2}^{Luft}}} \quad (Gl. 6)$$

In Analogie zur Luftzahl λ bei Verbrennungsprozessen ist dabei $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Luft(min)}}$ die (dimensionslose) Luftdosierung Γ .

An die Messwerte aus unserem Versuch, $\eta(\Gamma)$, wurde ein mathematisches Modell in Form der Monod-Kinetik angepasst (Gleichung 7):

$$\eta(\Gamma) = \frac{\Gamma - \beta}{\Gamma - \beta + k} \quad (Gl. 7)$$

In Gleichung 7 beschreibt β dabei den Mindestluftstrom, der benötigt wird, damit eine messbare Entschwefelung stattfinden kann. Dieser Wert kann beispielsweise durch Kurzschlussströmungen der eingeblasenen Luft oder durch Nebenreaktionen des Sauerstoffs zustande kommen. k ist ein Modellparameter, bei dem $\eta(\beta + k) = 0,5$ gilt. Er bestimmt maßgeblich die Form der Modellkurve und ist abhängig von sehr vielen Parametern wie der Temperatur, kinetischen Limitierungen, der Besiedlungsfläche, der Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen, der Fermentergeometrie, dem Ort der Luftzugabe oder der Verweilzeit und Verteilung der Luft im Gasraum. Je geringer k ist, desto effektiver findet die biologische Entschwefelung statt. Für dieses Modell wurde außerdem angenommen, dass die Entschwefelungseffizienz bei sehr großen Luftmengen 100% beträgt ($\eta(\Gamma \rightarrow \infty) = 1$).

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 fasst die Ergebnisse des Entschwefelungsversuchs zusammen. Für jeden Versuchsblock sind aufgetragen: der eingestellte Luftnormvolumenstrom (\dot{V}_N^{Luft}), der trockene Biogasnormvolumenstrom ($\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}$), die H₂S-Konzentration vor der Entschwefelung ($x_{H_2S}^0$), die H₂S-Konzentration nach der Entschwefelung (x_{H_2S}), die Entschwefelungseffizienz (η), das Verhältnis von eingestelltem Luftstrom zum theoretischen Mindestluftstrom (Γ) und das Verhältnis von eingestelltem Luftstrom zum Biogasstrom $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}}$.

Tabelle 1: Versuchsergebnisse der biologischen Entschwefelung

Versuchsblock	\dot{V}_N^{Luft} (l _N h ⁻¹)	$\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}$ (m ³ _N h ⁻¹)	$x_{H_2S}^0$ (ppm)	x_{H_2S} (ppm)	η	Γ	$\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}}$
I	462	78,8	226	46	0,796	10,90	0,0059
II	130	95,8	209	130	0,378	2,73	0,0014
III	226	87,5	219	75	0,658	4,95	0,0026
IV	736	108	232	37	0,841	12,34	0,0068
V	2.105	103,6	249	35	0,859	34,27	0,0203
VI	116	111,3	250	193	0,228	1,75	0,0010
VII	69	113,3	241	206	0,145	1,06	0,0006

In Abbildung 2 ist die Entschwefelungseffizienz η als Funktion der Luftdosierung Γ dargestellt. Die dimensionslose Darstellung beinhaltet alle wichtigen Größen der biologischen Entschwefelung und erlaubt einen Vergleich mit anderen Anlagen. Durch diese Art der Darstellung ist die Beurteilung der Entschwefelung unabhängig von der H₂S-Ausgangskonzentration und von der Menge an produziertem Biogas möglich. Aufgetragen ist außerdem der in unseren Versuchen vernachlässigbare Verdünnungseffekt (Abbildung 2, dünne rote Linie).

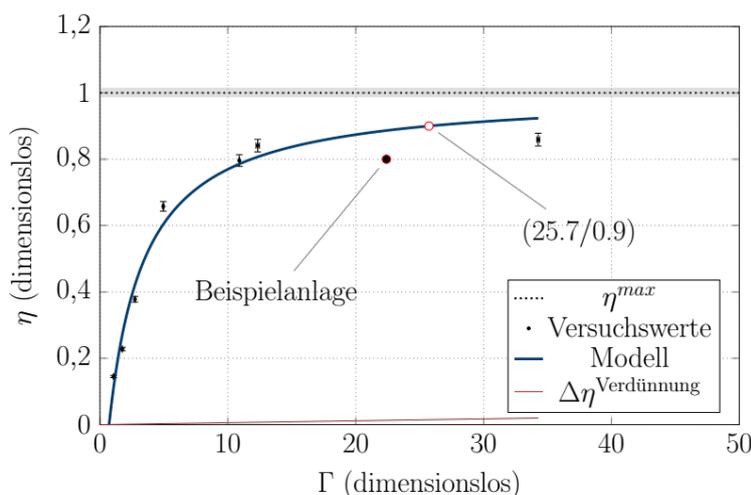


Abbildung 2: Verlauf der Entschwefelungseffizienz über der dosierten Luftmenge. Die H₂S-Abnahme erhöht sich bei zunehmendem Luftstrom immer geringer. Die maximal mögliche, d. h. vollständige, Entschwefelung findet bei $\eta^{max} = 1$ statt. $\Delta\eta^{Verdünnung}$ wurde hier für $x_{H_2S}^0 = 250$ ppm nach Gleichung 6 bestimmt. Die Einordnung der Beispielanlage ist im Text beschrieben.

Um die Entschwefelungseffizienz einer beliebigen Anlage in Abbildung 2 einzuordnen, werden die folgenden Größen benötigt: (trockener) Biogasnormvolumenstrom, zudosierter Luftnormstrom sowie die H₂S-Konzentration vor und nach der Entschwefelung. Als Beispiel liefert eine Anlage mit einer Biogasproduktion von 150 m³_N/h, einer Luftdosierung von 4 m³_N/h, einer H₂S-Konzentration von 500 ppm vor der Entschwefelung und 100 ppm nach der Entschwefelung einen Wert für das Verhältnis von eingestelltem Luftstrom zum theoretischen Mindestluftstrom Γ von 22,4 sowie eine Entschwefelungseffizienz η von 0,8.

An die Messwerte aus unserem Versuch wurde das in Gleichung 7 angegebene Modell angepasst. Der Mindestluftstrom β wurde zu 0,71 und der Modellparameter k zu 2,78 bestimmt. Aus dem Modell lässt sich für dieses Experiment ableiten, dass bei Dosierung der stöchiometrischen Luftmenge mit einer H₂S-Reduktion von etwa 9,3% zu rechnen ist. Außerdem lässt sich abschätzen, dass 90% der maximalen Entschwefelungseffizienz bei einem Luftstromverhältnis Γ von ca. 25,7 erreicht wurden, d.h. dem Fermenter wurde das 25,7-Fache des Luftvolumenstroms zugeführt, der stöchiometrisch für eine vollständige Entschwefelung notwendig gewesen wäre. Bei weiterer Erhöhung der dosierten Luftmenge erhöht sich die Entschwefelungseffizienz nur noch gering. Der Sauerstoffumsatz ist hier sehr unvollständig, sodass der O₂-Anteil im Biogas zum einen über die sicherheitsrelevante Grenze ansteigen kann. Zum anderen sind durch den Sauerstoffüberschuss Reaktionen mit Schwefel und Wasser möglich, was zu der angesprochenen Versauerung und Korrosion führen kann.

Das Verhältnis von $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Biogas}}$ bei ca. 90% Entschwefelung betrug in unseren Versuchen ca. 0,02 und lag damit im unteren Empfehlungsbereich von 0,02 bis 0,08.

In den Versuchen von NAEGELE et al. (2013) war die externe, biologische Entschwefelung in einem Tropfkörperreaktor etwas effizienter: Dort wurde bei einer Reaktortemperatur von ca. 40 °C eine sehr hohe Entschwefelung (> 95%) bei einem Verhältnis von $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Biogas}}$ von ca. 0,024 erreicht. Bei dieser geringen Luftdosierung ist der Effekt der Verdünnung auf die Biogaszusammensetzung vernachlässigbar (POLSTER und Brummack 2006). So würde die theoretische Abnahme der CH₄-Konzentration bei $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Biogas}} = 0,02$ und einem typischen Methananteil für NawaRo-Anlagen von 52% maximal ca. 1 Prozent betragen. In unseren Versuchen war dieser geringe Verdünnungseffekt nicht nachweisbar, da er innerhalb der aufgetretenen Konzentrationsschwankungen der Biogaszusammensetzung (z. B. aufgrund der Schwankungen in der Substratzusammensetzung oder der Reaktortemperatur) lag. Höhere Luftdosierungen hätten jedoch zu einer messbaren Abnahme der CH₄-Konzentration geführt, wie sie auch von Polster et al. (2006) und NAEGELE et al. (2013) erfasst wurden. Beispielsweise würde sich bei $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Biogas}} = 0,08$ und 52% Methananteil eine theoretische, maximal Abnahme der CH₄-Konzentration von ca. 4 Prozent einstellen. Die Abnahme der Gasqualität, der sicherheitstechnische Aspekt und das höhere Risiko der Bildung saurer Kondensate muss bei einer höheren Luftdosierung berücksichtigt werden.

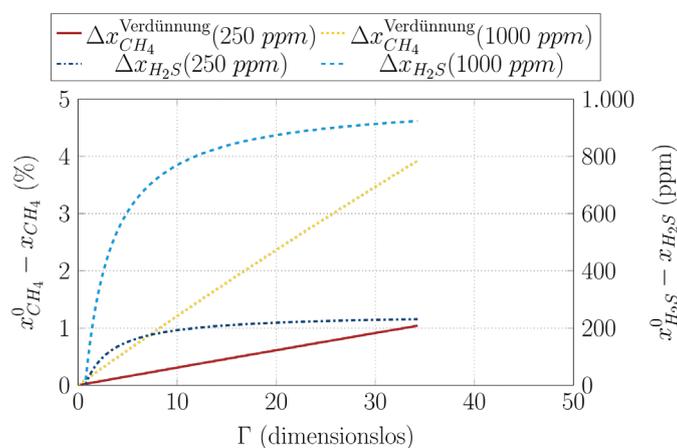


Abbildung 3: Verlauf der Abnahme der H₂S-Konzentration durch die biologische Entschwefelung mit den Modellwerten aus unseren Versuchen. Zusätzlich ist die theoretische, maximale Abnahme der Methankonzentration infolge der Luftdosierung aufgetragen. Diese Beispiele wurden für $x_{CH_4}^0 = 52\%$ und $x_{H_2S}^0 = 250\text{ ppm}/1.000\text{ ppm}$ mit Gleichung 5 sowie Gleichung 3 und 7 berechnet.

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 3 die theoretische, maximale Abnahme der Methankonzentration durch Verdünnung mit einem Ausgangswert von $x_{CH_4}^0 = 52\%$, beispielhaft für zwei verschiedene Ausgangskonzentrationen $x_{H_2S}^0 = 250$ ppm und 1.000 ppm. Außerdem ist die Abnahme der H_2S -Konzentration durch die biologische Entschwefelung mit den Modellparameterwerten aus unseren Versuchen ($\beta = 0,71$, $k = 2,78$, ohne Verdünnungseffekt) dargestellt. Die Abnahmen sind hier bezogen auf die dimensionslose Luftdosierung $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_N^{Luft(min)}}$.

Abbildung 4 hingegen zeigt die theoretische, maximale Abnahme der Methankonzentration durch Verdünnung mit einem Ausgangswert von $x_{CH_4}^0 = 52\%$, bezogen auf das Verhältnis $\frac{\dot{V}_N^{Luft}}{\dot{V}_{N,trocken}^{Biogas}}$.

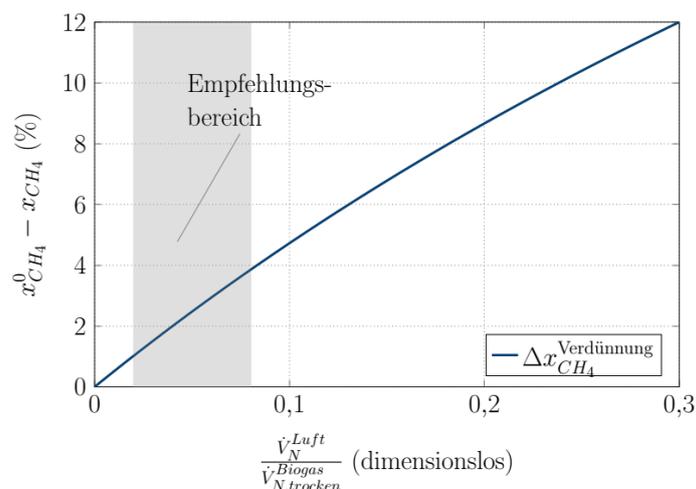


Abbildung 4: Theoretischer Verlauf der Abnahme der Methankonzentration infolge der Luftdosierung. Dieses Beispiel wurde für $x_{CH_4}^0 = 52\%$ nach Gleichung 4 berechnet. Am linken Rand des Empfehlungsbereichs beträgt die Abnahme ca. 1 Prozent und am rechten Rand ca. 4 Prozent.

Schlussfolgerungen

Erhöhte H_2S -Gehalte im Biogas können zu gravierenden Schäden an den gasführenden Anlagenkomponenten oder zu erhöhten Schadgasemissionen nach dessen Verbrennung führen. Daher muss der H_2S -Anteil im Biogas stark gemindert werden. Mit der internen, biologischen Entschwefelung steht eine einfache, kostengünstige und effektive Technik zur Verfügung, um große Menge an H_2S aus dem Biogas zu entfernen.

In der Literatur wird ein Richtwert für das Verhältnis von Luftstrom zu Biogasstrom von 0,02 bis 0,08 angegeben. In unseren und anderen Versuchen (NAEGELE et al. 2013) war bereits eine relativ geringe Luftdosierung für eine sehr hohe Entschwefelungseffizienz ausreichend.

Mit zunehmender Entschwefelungseffizienz steigt die benötigte Luftmenge überproportional stark an. Zu hohe Luftmengen können jedoch zu einem Anstieg der O_2 -Konzentration im Reaktor, zu einer höheren Versauerungs- und Korrosionsgefahr und zu einer Abnahme des Methangehalts führen. Die effektive Verteilung der eingeblasenen Luft an die Schwefelbakterien ist daher von entscheidender Bedeutung für eine hohe Entschwefelung und damit für einen geringen Luftbedarf. Der Einfluss der Luftverteilung und verschiedener Besiedlungsflächen sollte daher Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Eine vollständige biologische Entschwefelung ist mit der vorgestellten Technik aus den oben genannten Gründen und Limitierungen praktisch nicht möglich. Da jedoch moderne BHKWs strengere

Abgasstandards, flexible Fahrweise und eine nahezu vollständige Eliminierung fordern, kann die Luftdosierung nur ein Baustein der Entschwefelung sein und muss mit externen Verfahren, beispielsweise mit Aktivkohlefiltern, kombiniert werden.

Literatur

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2006): Toxic Substances Portal. <https://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg114.pdf>, Zugriff am 12.08.2019
- Jacob, C.; Giles, G.; Giles, N.; Sies, H. (2003): Schwefel und Selen: Bedeutung der Oxidationsstufe für Struktur und Funktion von Proteinen. *Angewandte Chemie* 115, S. 4890-4907. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ange.200300573>
- Mochidaa, I.; Koraia, Y.; Shirahamaa, M.; Kawanoa, S.; Hada, T.; Seo, Y.; Yoshikawa, M.; Yasutake, A. (2000): Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon* 38(2) pp. 227-239. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399001797>
- Mönch-Tegeder, M.; Lemmer, A.; Hinrichs, J.; Oechsner, H. (2015): Development of an In-line Process Viscometer for the Full-Scale Biogas Process. *Bioresour. Technol.* 178, pp. 278-284. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414011481?via%3Dihub>
- Naegele, 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* 6, pp. 69-81. <https://www.ijabe.org/index.php/ijabe/article/view/615>
- Osorio, F.; Torres, C.-J. (2009): Biogas Purification from Anaerobic Digestion in a Wastewater Treatment Plant for Biofuel Production. *Renewable Energy* 34(10), pp. 2164-2171. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148109000901#bib9>
- Polster, A.; Brummack, J. (2006): Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Abschlussbericht, Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft. <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/15251/documents/18436>
- Reinelt, T.; Zechendorf, M.-D.; Pröter, J. (2017): Ermittlung des H₂S-Gehaltes in Biogasanlagen. <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/29554/documents/42725>, Zugriff am 12.08.2019
- Schneider, R.; Prechtel, S.; Winter, H.; Quicker, P. (2000): Mikrobiologische Reduktion des H₂S-Gehaltes von Biogas. In: Innovationen in der Biogastechnologie, Gemeinsame Fachtagung der Regierung von Niederbayern und der Fachhochschule Deggendorf, S. 48-54
- Schneider, R.; Quicker, P.; Anzer, T.; Prechtel, S.; Faulstich, M. (2002): Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas. Forschungsvorhaben, ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg. <https://docplayer.org/4256394-Grundlegende-untersuchungen-zur-effektiven-kostenguenstigen-entfernung-von-schwefelwasserstoff-aus-biogas.html>
- Schnell, H.J. (2003): Störstoffe im Biogas. In: Gülzower Fachgespräche: Aufbereitung von Biogas. Gülzow. S. 46-52

Autoren

Dipl.-Ing. Benjamin Ohnmacht und **M. Sc. Philipp Kress** sind Mitarbeiter an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim. **B. Sc. Joanna Parrales** war Gastwissenschaftlerin aus Peru an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim. **PD Dr. Andreas Lemmer** ist stellvertretender Leiter der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie 740, Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart. E-Mail: benjamin.ohnmacht@uni-hohenheim.de

Danksagung

Wir danken hiermit Martin Gutbrod, Ali Bahcaci, Thomas Hölz und Bernd Fetzer für die tägliche Betreuung der Versuchsstation.