

## Entschwefelung von Faulgas mit Eisensalzen

Bei der anaeroben Klärschlammstabilisierung fällt Faulgas an, das neben dem energiereichen Methan auch Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) enthält. Dieses korrodiert bei der weitergehenden Nutzung des Faulgases die Gasmotoren und belastet die Umwelt.

Der Einsatz von Eisensalzen vermeidet durch Fällung des Schwefels als  $FeS$  den Übergang von gelöstem Schwefelwasserstoff aus dem Faulschlamm in die Gasphase, wodurch bedeutende Kosteneinsparungen durch geringeren Wartungsaufwand und längere Laufzeiten der Gasmotoren erzielt werden.

Die Wirkung der Schwefelwasserstoffeliminierung ist unabhängig vom Typ des Eisensalzes und der Zugabestelle. In Kläranlagen, die Eisensalze zur Phosphatfällung einsetzen, ist das anfallende Faulgas praktisch frei von Schwefelwasserstoff.

### 1. Faulgas/Schwefelwasserstoff-Problematik

Die biologisch anaerobe Stabilisierung des Klärschlammes aus Abwasserreinigungsanlagen hat mehrere Funktionen. Neben der Entseuchung wird auch die Verringerung der zu entsorgenden organischen Inhaltstoffe erreicht. Dabei fällt Faulgas an, das hauptsächlich Methan und Kohlendioxid enthält.

Beim anaeroben Abbau organischer Verbindungen, wie z.B. Eiweiß, und durch biochemische Reduktion anorganischer Schwefelverbindungen entsteht Schwefelwasserstoff. Dieser ist bei den in Faultürmen herrschenden Bedingungen in der wässrigen Phase des Schlammes gelöst, gelangt aber auch ins Faulgas. Der Schwefelwasserstoff bzw. die Sulfide liegen in Abhängigkeit vom pH-Wert des Schlammes als  $H_2S$ ,  $HS^-$  oder  $S^{2-}$  vor (siehe Abb. 2). Je saurer das Milieu ist, umso mehr verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Schwefelwasserstoff, der dann gasförmig aus der Wasserphase entweicht.



Abb. 1: Faultürme Kläranlage Ingolstadt

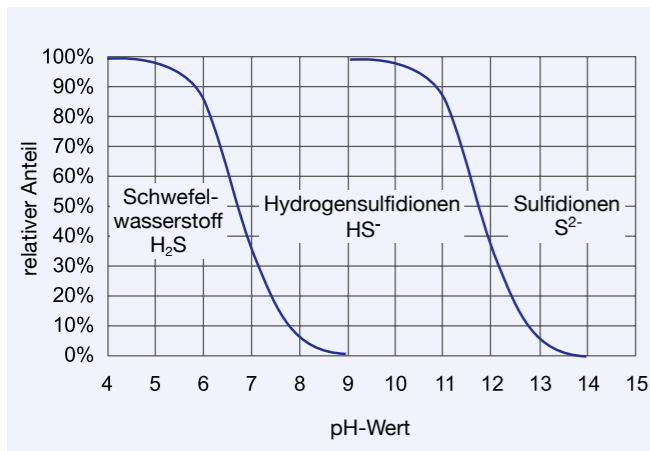


Abb. 2: Abhängigkeit des Gleichgewichts Schwefelwasserstoff-Hydrogensulfid-Sulfid von pH-Wert

Der Schwefelwasserstoffgehalt im Faulgas ist auch abhängig von der Konzentration gelöster und ungelöster Schwefelverbindungen im Klärschlamm.

Die biogene Oxidation des Schwefelwasserstoffs führt zur Bildung von Schwefelsäure, die stark korrodierend gegenüber Metallen und Betonbauwerken wirkt. Darüber hinaus erweist sich auch das Oxidationsprodukt Schwefeldioxid als Problemstoff. Es gelangt mit dem Abgas in die Umwelt, ruft an metallischen Werkstoffen Korrosion hervor und beansprucht Verbrennungsmotoren außergewöhnlich stark. Motorenöl verliert durch Schwefelwasserstoff an Schmierwirkung, wodurch sich die Ölwechselintervalle verringern bzw. es schlimmstenfalls zum Motorschaden kommt.

Die meisten Hersteller für Blockheizkraftwerke und Heizkessel legen daher Grenzwerte für Schwefelwasserstoff fest (i.d.R. < 500 ppm), die zur Vermeidung von Korrosionsschäden nicht überschritten werden dürfen. Eine Verringerung des Schwefelwasserstoffgehaltes ist daher Voraussetzung für die Verwendung des Faulgases als Energieträger.

## 2. Beispiele für Entschwefelungsverfahren

### Adsorptionsverfahren

Die sogenannte Trockengasentschwefelung arbeitet nach dem klassischen Adsorptionsverfahren. Beim Durchströmen des Faulgases lagert sich der Schwefelwasserstoff am Adsorptionsmittel, z.B. Aktivkohle, an. Die Regeneration des Füllmaterials erfolgt unter Luftzugabe, alternierend oder simultan, wodurch sich der angelagerte Schwefelwasserstoff unter starker Wärmeentwicklung in elementarem Schwefel umwandelt. Nichtsdestotrotz ist der Austausch des Füllmaterials nach einigen Zyklen notwendig.

### Biologische Entschwefelung

Die biologische Entschwefelungsanlage besteht aus einem Behälter, in dem sich Füllmaterial befindet. Die Oberfläche ist mit speziellen Mikroorganismen bewachsen, die die Oxidation des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel und schwefeliger Säure bewirken.



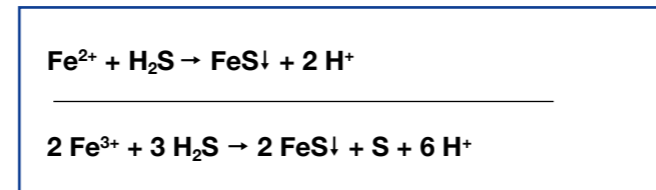
Abb. 3: Gasometer Kläranlage Solingen-Burg

### Chemische Entschwefelung

Während die separate Entschwefelung technisches Equipment erfordert, kann der Schwefelwasserstoffeintritt in das Faulgas bereits auf einfache Weise mittels Einsatz von Eisensalzen vermieden werden, und zwar mit nur geringfügigem technischen Aufwand.

Eisensalze binden Schwefelwasserstoff in Form der Fällungsprodukte, verhindern aber nicht dessen Bildung bei der biologischen anaeroben Schlammstabilisierung.

Die chemischen Reaktionen, die in der Schlammsuspension ablaufen, sind nicht in allen Einzelheiten bekannt. Die Fällung des Eisensulfids ist aber die bevorzugte Reaktion, wenn dem Faulturm zweiwertige Eisensalze zugeführt werden. Neben dieser Reaktion läuft die Oxidation von Sulfid zu elementarem Schwefel ab, wenn dreiwertige Eisensalze zum Einsatz kommen bzw. als Reaktionsprodukte im Überschussschlamm der Kläranlage enthalten sind.



Die unlöslichen Reaktionsprodukte Eisensulfid und Schwefel werden mit dem ausgefaulten Schlamm ausgetragen und haben keine negativen Effekte auf das Eindick- und Entwässerungsverhalten. Auch bleiben alle Verfahren der Klärschlammbehandlung und -entsorgung unbeeinflusst.

## 3. Dosierung von Eisensalzen bei der Abwasserbehandlung

Es gibt mehrere Zugabestellen für Eisensalze bei der Abwasserbehandlung, aus der sich bereits ein Einfluss auf die Entschwefelung des Faulgases im Faulturm ableitet.

Die Dosierung von Eisensalzen direkt in die Schlammleitung ist möglich, erfordert jedoch die effektive Durchmischung des Faulturms oder die Installation von Dosier- und Homogenisierungsanlagen, die sich der Beschickung dieser Schlammbehandlungsanlagen anpassen. Mit dem Fällmittel wird dem Faulprozess gleichzeitig eine Menge an Säure zugeführt, die unter Umständen das Puffervermögen des Schlammes überschreitet und den Einsatz von neutralisierenden Chemikalien erforderlich macht. Die zu den Eisenionen gehörenden Anionen verbleiben in der Schlammsuspension und beeinflussen ggf. den biologisch anaeroben Abbauprozess.

Durch Dosierung von Eisensalzen in den Belebtschlammkreislauf der biologischen Abwasserbehandlungsanlage wird neben der Phosphatfällung das Absetzverhalten des Belebtschlammes verbessert, so dass die Reinigungsleistung – insbesondere des Nachklärbeckens – und die Betriebssicherheit der Gesamtanlage gesteigert werden. Die Reaktionsprodukte des Eisens gelangen mit dem Überschussschlamm in den Faulturm. Dort reagieren die Eisenverbindungen spontan und vollständig mit den entstehenden Sulfidionen in der Flüssigphase und verhindern dadurch die Bildung und den Übergang des Schwefelwasserstoffes in die Gasphase. Es entsteht Eisensulfid, das als schwerlöslicher Feststoff im Faulschlamm verbleibt und ein nahezu schwefelfreies Faulgas garantiert.

Desweiteren ist eine Dosierung in die Vorklärung möglich. Besonders bei Überlastung bietet sich der Einsatz von Eisensalzen zur Entlastungsflokkung an. Eisen fällt zum Teil als Hydroxid aus und wird mit dem Primärschlamm dem Faulturm zugeführt. Hier findet wieder die bekannte Reaktion mit dem Schwefelwasserstoff statt. In der Flokkungsfiltration werden wiederum Eisensalze dosiert; die eisenhaltigen Schlämme können der anaeroben Schlammstabilisierung zur Faulgasentschwefelung zugeführt werden.

Im Gegensatz zu Eisensalzen sind Aluminiumprodukte nicht in der Lage, Schwefelwasserstoff zu fällen. Daher muss beim Einsatz von Aluminiumprodukten eine separate Faulgasentschwefelung ggf. mit einem Eisenprodukt eingeplant werden. Sollte Primärschlamm getrennt vom Überschussschlamm in die Faultürme geschickt werden, muss auch dieser entweder mit Eisen vorbehandelt oder eine separate Einrichtung für die Faulgasentschwefelung installiert werden.

Die Eisensalzdosierung in den Abwasserbehandlungsprozess bietet gegenüber der Zugabe in den Faulturm enorme Vorteile:

- Die Dosierung des Fällmittels in ein großes Wasservolumen erfordert keine aufwändige Dosiergenauigkeit.
- Das Ausschleusen der Reaktionsprodukte aus dem Eiseneinsatz erfolgt gemeinsam mit den übrigen Schlämmen in homogener Mischung, sodass zusätzliche Einrichtungen zur Schlammhomogenisierung nicht notwendig sind.
- Die mit dem Eisen in den Klärprozess eintretenden Anionen verbleiben im Abwasser und gelangen lediglich in unbedeutenden Mengen in den Klärschlamm.

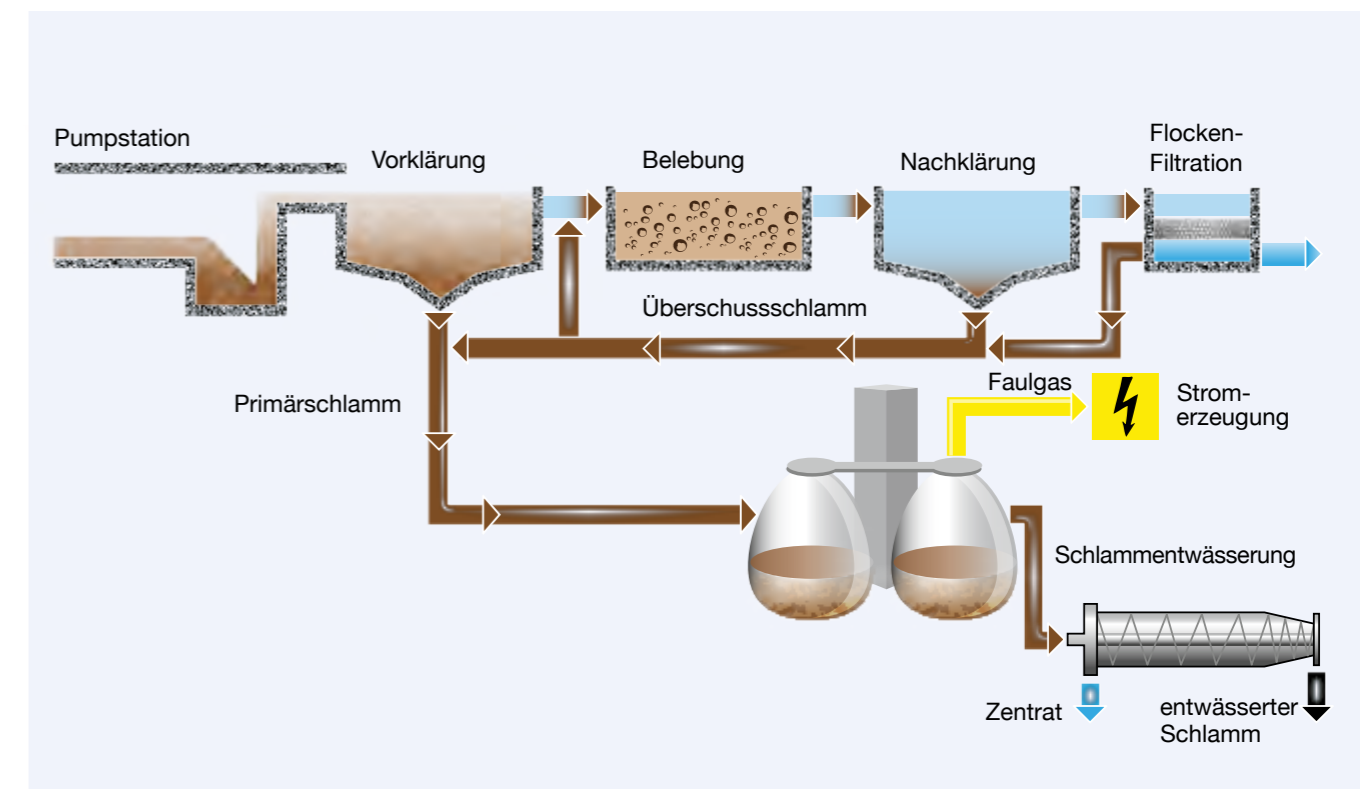


Abb. 4: Fließbild Kläranlage

- ★ Die Pufferkapazität des Abwassers reicht in der Regel aus, die mit dem Eisen ins Abwasser gelangenden Säuremengen zu neutralisieren. Der zusätzliche Einsatz neutralisierender Chemikalien ist daher nicht erforderlich.
- ★ Mit der Eisenfällung verbunden ist die Phosphateliminierung aus dem Abwasser.
- ★ Die Fällung und Flockung mit Eisensalzen steigert den Wirkungsgrad der Abwasserbehandlungsanlage auch in Bezug auf den CSB-Abbau und erhöht dadurch die Betriebssicherheit.

## 4. Fazit

Im Faulgas von Anlagen, bei denen die Phosphatfällung mit Eisensalzen betrieben wird, findet man in der Regel Schwefelwasserstoffgehalte von nur 0,01 Vol.%. Eine externe Entschwefelung kann dadurch entfallen.

Im Sinne der Faulgasentschwefelung ist die Dosierstelle im Abwasseraufbereitungsprozess frei wählbar. Auch ist es unerheblich, welche Wertigkeit das eingesetzte Eisen hat. Der Entschwefelungserfolg hängt nur von der dosierten Eisenmenge ab, auch wenn die Dosierung nicht mit dem Ziel der Faulgasentschwefelung erfolgt.

Bei der getrennten Faulturmbeschickung von Primär- und Überschussschlamm ist darauf zu achten, dass eine Eisendosierung in der Vorklärung erfolgt, damit der Primärschlamm entschwefelt wird. Ist dies aus technischen Gründen nicht möglich, muss an dieser Stelle eine Faulgasentschwefelung am Faulturm erfolgen.



Abb. 5: Blockheizkraftwerk Kläranlage Wuppertal-Kohlfurth

Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden.

Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

### **KRONOS INTERNATIONAL, Inc.**

**KRONOS ecochem**

Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen

Telefon +49 214 356-0 · Telefax +49 214 44117

E-Mail: [kronos.ecochem@kronosww.com](mailto:kronos.ecochem@kronosww.com)

[www.kronosecochem.com](http://www.kronosecochem.com)

© KRONOS 2013