

# Häufig gestellte Fragen

## Interne Entschwefelung in Biogasanlagen mittels Eisen basierter Produkte

### Welche Arten von Eisen basierten Produkten für die interne Entschwefelung gibt es?

- Eisenhydroxid, das bei der Enteisung von Grundwasser anfällt
- Bergmännisch gewonnenes Eisenhydroxid und Eisenoxid aus Eisenerzlagerstätten
- Eisenoxid, welches bei der Stahlherstellung durch Regenerierung von Beizlösungen anfällt
- Eisenhydroxid, das durch Neutralisieren von sauren Eisensalzlösungen synthetisch hergestellt wird
- Eisenhydroxid aus der Sedimententnahme von Eisen haltigen Gewässern
- Eisensalze, die für den Einsatz als Fällungsmittel synthetisch hergestellt werden

### Welchen gesetzlichen Regelungen unterliegen diese Produkte?

Eisen basierte Produkte, die in Biogasanlagen eingesetzt werden, deren Gärrest anschließend zur Düngung in der Landwirtschaft verwendet wird, unterliegen der Düngemittelverordnung (DüMV).

Diese regelt in Anlage 2, Tabelle 8, Zeile 8.1.4 deren Verwendung als Aufbereitungshilfsmittel (Fällungsmittel zur Fällung von Phosphor und Schwefel). Die hierbei zulässigen max. Gehalte an Schadstoffen sind in der DüMV Anlage 2, Tabelle 1.4 aufgeführt:

Schadstoffe (DüMV Anlage 2 Tabelle 1.4)	Grenzwert mg/kg
Arsen (As)	40 (80)
Blei (Pb)	150
Cadmium (Cd)	1,5
Chrom (ges.)	-
Chrom (Cr <sup>VI</sup> )	2,0
Nickel (Ni)	80 (120)
Quecksilber (Hg)	1,0
Thallium (Tl)	1,0
Perfluorierte Tenside (PFT)	0,1
Summe der Dioxine und dl-PCB (WHO-TEQ 2005) <i>Gilt nicht für Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft und Gärreste ohne Bioabfallanteil.</i>	30 ng

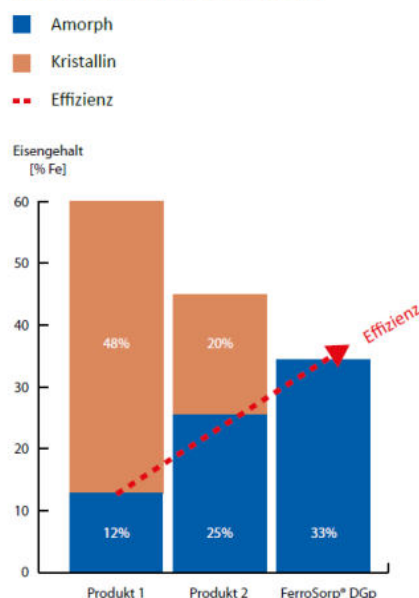
Für den Einsatz in Biogasanlagen wurden die Schadstoffgrenzwerte für Arsen von 40 mg/kg TS auf 80 mg/kg TS sowie für Nickel von 80 mg/kg TS auf 120 mg/kg TS angehoben, unter der Voraussetzung, dass diese Produkte bis zu einer Menge von maximal 0,1 % bezogen auf die Frischmasse des aufzubereitenden Stoffes (also des Gärsubstrates) zur Bindung von Sulfiden eingesetzt werden.

## Welches Eisenprodukt ist für eine interne Entschwefelung besonders zu empfehlen?

Generell lässt sich sagen, dass Produkte, die eine hohe Umsetzungsgeschwindigkeit mit Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff besitzen, in einem Biogasprozess die beste Effizienz aufweisen. Unter „Effizienz“ wird hier verstanden, dass das dosierte Eisenpräparat möglichst vollständig während seines Aufenthaltes im Fermenter mit dem im Gärsubstrat gebildeten Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff zu unlöslichem, schwarz gefärbten Eisensulfid reagiert. Da ein kontinuierlich mit Gärsubstrat beschickter, meist runder gerührter Biogasfermenter im optimalen Fall eine vollständige Durchmischung aufweist, lässt es sich nicht vermeiden, dass Teile des dosierten Eisenproduktes bereits nach kurzer Zeit mit dem Gärrest wieder den Fermenter verlassen.

Während Eisenhydroxide aus dem Enteisungsprozess von Grundwasser aufgrund Ihrer amorphen, also ungeordneten, Struktur bereits wenige Stunden nach Ihrer Zugabe zum Fermenter praktisch vollständig mit  $H_2S$  reagiert haben, kann die Umsetzung mit den trägen kristallinen Eisenhydroxiden aus dem Bergbau oder den Eisenoxiden mehrere Wochen dauern. Abhängig von der hydraulischen Verweilzeit eines Fermenters wurden in dieser Zeit bereits beträchtliche Anteile des Eisen-Produktes mit dem Gärrest ausgetragen, noch bevor sie mit Schwefelwasserstoff reagieren konnten. Dieser Effekt ist also umso stärker ausgeprägt, je geringer die hydraulische Verweilzeit des Fermenters ist. Dies trifft nicht auf Pfropfenstromfermenter oder Trockenvergärungsanlagen zu, bei denen das Eisenprodukt zur Schwefelfällung zeitgleich mit dem Gärsubstrat eingebracht wird und den Fermenter auch wieder zusammen mit dem Gärrest verlässt.

### Eisen ist nicht gleich Eisen!



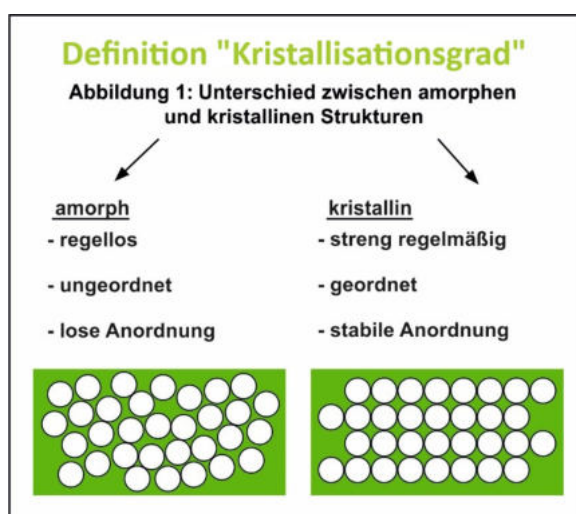
Bei diesen Bauformen ist es jedoch ebenfalls wichtig, besonders reaktive Eisenprodukte zur Entschwefelung einzusetzen, da sie im Fall der Trockenfermentation in Gärboxen keine bzw. bei den Pfropfenstromfermentern nur eine geringe Durchmischung aufweisen. Träge Produkte weisen also per se eine geringe „Effizienz“ bezogen auf ihre Entschwefelungsleistung auf.

Eisensalze reagieren in der Regel spontan mit Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff. Sie besitzen jedoch aufgrund Ihres stark sauren pH-Wertes sowie der Einstufung als „Gefahrstoff“ eine Reihe von Nachteilen bzgl. der Lagerung und Handhabung und sollen deshalb hier nicht weiter betrachtet werden.

## Woran erkenne ich, ob ich ein amorphes oder kristallines Produkt einsetze?

Fragen Sie den Lieferanten nach dem Ursprung seiner Ware! Nur Eisenhydroxide, die frisch gefällt aus Prozessen der Wasseraufbereitung stammen, besitzen eine amorphe Struktur.

Ein leicht zu bestimmendes Unterscheidungsmerkmal zwischen einem amorphen und einem kristallinen Eisenhydroxid ist die Dichte bzw. Schüttdichte des Produktes. Amorphe Eisenhydroxide besitzen eine Schüttdichte von häufig  $< 1$  kg/l. Kristalline Eisenhydroxide finden sich überwiegend in den Oxidationszonen (meist oberflächennahe Bereiche) von Eisenerzlagertstätten. Sie weisen eine geordnete und stark verdichtete Struktur auf und besitzen meist Schüttdichten von deutlich über 1 kg/l (in der Regel zwischen 1,2 und 1,8 kg/l). Neben der trägen Reaktion mit Schwefelwasserstoff besitzen diese Produkte auch eine hohe Neigung zur Sedimentation selbst in einem gut gerührten Biogasreaktor.



Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist ihre magnetische Eigenschaft. Während amorphe Eisenhydroxide nicht oder nur in sehr geringem Maß magnetisch sind, weisen kristalline Eisenerz basierte Produkte häufig eine ausgeprägte magnetische Eigenschaft auf, d.h. sie werden von einem Permanentmagneten angezogen.

## Warum reagieren amorphe Eisenhydroxide schneller mit Sulfid als kristalline Produkte?

Amorphe Eisenhydroxide entstehen durch Ausfällung aus Wasser in Form von voluminösen Flocken, die anschließend eingedickt und entwässert sowie getrocknet werden. Durch den raschen Bildungsprozess während der Ausflockung hatten die Eisenhydroxid-Moleküle keine Zeit, sich zu einer regelmäßigen Struktur anzuordnen. Amorphe Eisenhydroxide weisen eine hohe Porosität sowie große spezifische Oberflächen von meist mehr als  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

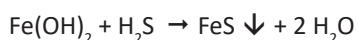
Bei kristallinen Eisenhydroxiden, die häufig in Form von Goethit vorliegen, werden spezifische Oberflächen gemessen, die mit  $15 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$  um den Faktor 10 geringer ausfallen. Bei diesen Produkten hat die Partikelverteilung bereits einen deutlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. So weisen einige Goethit-Pulver spezifische Oberflächen von unter  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Eisenoxid-Pulver aus der Stahlindustrie besitzen spezifische Oberflächen von nur  $5 - 10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die interne Entschwefelung verläuft vom 3-wertigen Eisenhydroxid ausgehend in 2 Teilschritten:

1. Reduktion von Eisen(III)-hydroxid zu 2-wertigem Eisenhydroxid



2. Reaktion des 2-wertigen Eisens mit Schwefelwasserstoff und Fällung von Sulfid



Die Reduktion von 3-wertigem Eisenhydroxid verläuft nur unter anaeroben Bedingungen zu dem 2-wertigen Eisenhydroxid, welches wiederum beim pH-Wert des Fermenters zwischen 7 und 8,5 gelöst vorliegt. Es handelt sich hier also um eine Auflösung des Eisenhydroxides.

Auflösungsprozesse laufen an der Oberfläche eines Festkörpers ab; je größer diese Oberfläche ist, umso schneller kann eine Auflösung erfolgen. Anschaulich kann man sich dies für die Auflösung von Zucker vorstellen. Ein Kristall Kandiszucker benötigt eine viel längere Zeit zum Auflösen als die gleiche Menge Puderzucker.

### Gibt es einen Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt und der Art des Entschwefelungsproduktes?

Eisenhydroxid besitzt die chemische Formel  $\text{Fe(OH)}_3$  bzw.  $\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ausgehend von dieser chemischen Struktur errechnet sich ein maximal möglicher Eisengehalt in einem reinen Eisenhydroxid von 52,25 Masse-%. Ein reines Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) besitzt einen rechnerischen Fe-Gehalt von 69,94 Masse-%. Durch chemische Analyse werden Eisengehalte in reinem synthetischen Eisenhydroxid von bis zu 59 Masse-% gefunden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Anteil an gebundenem Wasser in Eisenhydroxid variabel ist und mit zunehmendem (geologischen) Alter und damit auch zunehmendem Kristallisationsgrad allmählich abnimmt. Darüber hinaus weisen natürlich entstandene Eisenoxide und Eisenhydroxide oft Begleitstoffe wie Manganoxide, Siliziumdioxid und andere Mineralien auf. Amorphe Eisenhydroxide, die bei Prozessen der Wasseraufbereitung gewonnen werden, sind ebenfalls nicht „chemisch rein“; sie besitzen je nach Herkunft Begleitstoffe in Form von Manganoxid, Calciumcarbonat und Alumosilikaten.

Bei chemischen Analysen findet man im Mittel folgende Eisengehalte in den verschiedenen Entschwefelungsprodukten:

- Produkte aus der Wasseraufbereitung: 30 – 42 %
- Eisenhydroxide aus dem Bergbau (Goethit): 40 – 50 %
- Eisenoxide aus dem Bergbau (Hämatit): 55 – 65 %
- Eisenoxide aus dem Bergbau (Magnetit): 65 – 72 %
- Eisenoxid aus der Stahlindustrie: 65 – 70 %

## Hat der Trocknungsprozess einen Einfluss auf die Wirksamkeit von Eisenhydroxid?

Im Bergbau gewonnene Eisenhydroxide weisen von Natur aus einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 1 % auf. Hier ist keine Trocknung notwendig. Lediglich amorphe Eisenhydroxide, die aus Prozessen der Wasseraufbereitung stammen, werden, wenn Sie als Pulverprodukt verkauft werden sollen, getrocknet. Diese Trocknung erfolgt für eine rasche Verdampfung des enthaltenen Wassers bei Temperaturen um 200 °C, jedoch wird im zu trocknenden Gut aufgrund der „Kühlung“ durch die Verdampfungswärme eine Temperatur in der Nähe des Siedepunktes von Wasser gehalten. Bei diesen Temperaturen findet keine, die Reaktivität des Eisenhydroxides nachteilig beeinflussende Umwandlung in eine kristalline Phase statt. Es resultiert ein Trockengut mit einer Restfeuchte zwischen 10 und 15 %, das anschließend zu Pulver gemahlen oder mittels Siebung klassiert werden kann.

Häufig werden diese Produkte allerdings auch als Filterkuchen oder Feuchtprodukt mit einem Feststoffgehalt zwischen 20 und 30 % lose auf Schüttgut-Fahrzeugen oder verpackt in Big Bags an Biogasanlagen abgegeben. Diese Feuchtprodukte stellen sehr effektive und preiswerte Entschwefelungsmittel dar, da die sehr kostenintensiven Prozesse der Trocknung, Verarbeitung und Konfektionierung entfallen.

## Enthalten amorphe Eisenhydroxide aus der Wasseraufbereitung (Wasserwerksschlämme) erhöhte Gehalte an Schadstoffen oder Radioaktivität?

Da Wasserwerksschlämme bei der Entfernung des gelösten Eisens aus Grundwasser anfallen, können aufgrund der geologischen Beschaffenheit des Untergrunds im Bereich der Filterbrunnen im Eisenhydroxid Schadstoffgehalte gemessen werden, die die Anforderungen der Düngemittelverordnung z. T. deutlich überschreiten. Hierbei handelt es sich meist um Arsen, Nickel, Cadmium oder Quecksilber. Diese Abfälle dürfen dann in Biogasanlagen, die der Düngemittelverordnung unterliegen, nicht eingesetzt werden. Sie würden im Fall einer Beprobung durch die zuständige Düngemittelkontrollstelle schwere Sanktionen nach sich ziehen und gefährden bei einer Ausbringung des Gärrestes auf landwirtschaftlich genutzte Flächen unsere Nahrungsgrundlage. Seriöse Hersteller und Händler können den Gehalt an Schadstoffen und auch die radiologische Unbedenklichkeit Ihrer Produkte durch chargenbezogene Analysenzertifikate, eine ISO 9001-konforme Produktion und transparente Datenblätter, die Herkunft des Produktes betreffend, nachweisen.

## Warum gibt mein Lieferant an, dass das Eisenhydroxid das Spurenelement Nickelsulfathexahydrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) enthält?

Um dem gelegentlich notwendigen Einsatz von Spurenelementen, die in der Schadstofftabelle der Düngemittelverordnung (DüMV) aufgeführt und mit maximalen Gehalten genannt sind, wie z.B. Nickel, in Biogasanlagen Rechnung zu tragen, hat der Gesetzgeber in der DüMV in Tabelle 8.1 „Aufbereitungshilfsmittel“, Zeile 8.1.6 Nickelsulfathexahydrat als zulässiges Aufbereitungshilfsmittel „zur Unterstützung der Methanbildung während der Vergärung“ genannt. Damit entfallen die sonst für Nickel geltenden Grenzwerte in Höhe von 80 bzw. 120 mg/kg TS. Einige (unseriöse) Anbieter nutzen diese Regelung der Düngemittelverordnung dahingehend aus, dass sie die in Ihrem Produkt enthaltene Verunreinigung an Nickel als „Spurenelemente-Lieferant“ deklarieren. In Eisenhydroxid liegt Nickel jedoch in der Regel nicht als Nickelsulfathexahydrat vor, womit der Einsatz eines solchen Produktes in Biogasanlagen, die der DüMV unterliegen, nicht zulässig ist.

### Um was für ein Eisenprodukt handelt es sich, wenn in dem vom Lieferanten übergebenen Datenblatt der Ursprung „Schlämme aus der Gewässerunterhaltung“ genannt wird?

Stillgelegte Braunkohletagebaue führen besonders in der Lausitz dazu, dass infolge des damit verbundenen Wiederanstieges des Grundwassers Eisenhaltiges Wasser in Gräben und Flüsse eindringt und zu einer deutlichen Braunfärbung des Wassers führt. Dieses Eisenhydroxid lagert sich auf dem Boden der Gräben ab, sodass diese regelmäßig von überschüssigem Sediment befreit werden müssen. Im Fall der Spree wird versucht, den Eisengehalt des Flusses in einer Talsperre zurückzuhalten, deren Sediment ebenfalls regelmäßig abgepumpt und entwässert werden muss. Hierbei fallen Eisenhydroxidhaltige Schlämme an, die gelegentlich Betreibern von Biogasanlagen zur Entschwefelung angeboten werden. Obwohl es sich hier um amorphes, also reaktives Eisenhydroxid handelt, besitzen diese Schlämme doch Eigenschaften, die der Betreiber einer Biogasanlage bei einer Kaufentscheidung berücksichtigen sollte. Da es sich hier um Gewässersedimente handelt, liegt der Gehalt an Eisen mit 10 – 25 % deutlich unter dem vergleichbarer Produkte. Dies hat seine Ursache darin, dass ein Fluss natürlich auch Sand und Schluff mitführt, die gemeinsam mit dem Eisenhydroxid sedimentieren. So kann der Anteil an Begleitstoffen im angebotenen Feucht- oder Trockenprodukt mit diesem Ursprung bei 50 – 70 % liegen. Auch ist nicht auszuschließen, dass diese Produkte Störstoffe in Form von Kies und Pflanzenresten bis zu 20 mm Größe enthalten, die in der Biogasanlage zur Sedimentation oder Verschleiß an Förderpumpen führen.

### Können angebotene Bergbauprodukte zu Gesundheitsgefahren für den Betreiber einer Biogasanlage führen?

Damit für die interne Entschwefelung angebotene Eisenhaltige Produkte aus dem Erzbergbau eine bessere Reaktivität gegenüber Schwefelwasserstoff erhalten, werden Sie häufig sehr fein vermahlen. Es resultieren feine Pulver mit einer Partikelgröße von weniger als 10 µm. Geologisch bedingt enthalten Eisenhydroxide aus dem Bergbau oft Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) in kristalliner Form in Anteilen zwischen 5 und 15 %. Hierbei handelt es sich meist um kristallinen Quarz bzw. dessen Modifikationen Cristobalit oder Tridymit. Feinstäube mit diesen kristallinen Quarzmodifikationen sind bei der genannten Partikelgröße (<10 µm) alveolengängig und können zu Silikose bzw. Lungenkrebs führen. Der Anbieter solcher Produkte hat auf die Gesundheitsgefahr durch die Verwendung des Gefahrensymbols



auf der Verpackung und dem Sicherheitsdatenblatt hinzuweisen.

Abhängig von dem Anteil des kristallinen Quarzes gelten zusätzlich folgende Gefahrensätze:

**Anteil zwischen 1 und 10 % - H373:**

Kann bei Einatmen die Lunge schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

**Anteil größer 10 % - H372:**

Schädigt die Lunge bei längerem oder wiederholtem Einatmen

Tätigkeiten oder Verfahren, bei denen Beschäftigte alveolengängigen Stäuben aus kristallinem Siliziumdioxid in Form von Quarz oder Cristobalit ausgesetzt sind, gelten als krebserzeugend (TRGS906). Der Arbeitsplatzgrenzwert für alveolengängigen Quarzfeinstaub liegt bei  $0,1 \text{ mg/m}^3$ . Der Arbeitgeber hat im Rahmen einer Gefährdungsbeurteilung geeignete Schutzmaßnahmen für seine Mitarbeiter festzulegen.

**Sie haben weitere Fragen? Kontaktieren Sie uns!**

## Wir beraten Sie gerne persönlich!

**HeGo Biotec GmbH**

Goerzallee 305 d · D-14167 Berlin

Telefon: +49 30 847 185 50

Telefax: +49 30 847 185 60

E-Mail: [info@hego-biotec.de](mailto:info@hego-biotec.de)

[www.hego-biotec.de](http://www.hego-biotec.de)



Zertifizierter Fachbetrieb  
nach WHG § 62 Abs. 4  
und AwSV § 62 Abs. 2

