



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **255 722 A1**

4(51) C 02 F 11/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 295 918 1	(22)	05.11.86	(44)	13.04.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Komplette Chemieanlagen Dresden, Ernst-Thälmann-Straße 25–29, Dresden, 8012, DD
(72)	Langhans, Gerhard, Dr.-Ing.; Weißgärber, Hartmut, Dr.-Ing.; Haßmann, Gerhard, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Gewinnung von schwefelwasserstoffreduziertem, brennbarem Biogas
------	--

(55) anaerobe Aufarbeitung, Biogasproduktion, Biogas-Luft-Injektion, Gas-Flüssigkeits-Mehrstrahlinjektor

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren findet Anwendung bei der anaeroben Aufarbeitung organische Feststoffe enthaltender Substrate, wie Gülle, wobei gleichzeitig Biogas produziert wird. Das aufzuarbeitende Substrat kann aus Anlagen der Kommunal- und Landwirtschaft oder der Industrie stammen. Erfindungsgemäß wird ein Biogas-Luft-Gemisch im Verhältnis Biogas zu Luft von 5:1 bis 20:1 gebildet. Dieses Gemisch wird danach in das faulende Substrat injiziert und in diesem gleichmäßig verteilt. Die Injektion des Biogas-Luft-Gemisches erfolgt zweckmäßig örtlich getrennt vom zulaufenden Substrat und wird mit einem oder mehreren an sich bekannten Gas-Flüssigkeits-Mehrstrahlinjektionen vorgenommen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von schwefelwasserstoffreduziertem, brennbarem Biogas, durch anaerobe Faulung von organische Feststoffe enthaltendem Substrat, insbesondere Gülle, in welches eine geringe Menge Luft injiziert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß dazu die Luft mit Biogas in einem Verhältnis Biogas zu Luft von 5:1 bis 20:1 vermischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Injektion des Biogas-Luft-Gemisches örtlich getrennt vom zulaufenden Substrat vorgenommen wird.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein oder mehrere Gas-Flüssigkeits-Mehrstrahlinjektoren mit einem zentrischen Flüssigkeitstreibstrahlrohr, in radialer bis tangentialer Richtung in das Innere des Biogasreaktors strahlend, an dessen Außenwandung, in Bodennähe angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Flüssigkeitstreibstrahlrohr von einer Gasringdüse mit jeweils einer, für die Biogas- und Luftzuführung, geteilten Mündung umgeben ist.
5. Verfahren nach Anspruch 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß in die Wandung des Flüssigtreibstrahlrohres im Bereich der Treibstrahlbeschleunigungszone sowohl die Biogas-, als auch die Luftzuführung direkt münden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird in konventionellen Verfahren der Aufarbeitung organischer Substrate, insbesondere Gülle, bei denen Biogas produziert wird, eingesetzt. Die organischen Substrate können dabei aus Anlagen der Kommunal- und Landwirtschaft oder der Industrie stammen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist allgemein bekannt, daß die Prozeßführung bei der Erzeugung von Biogas unter strikt anaeroben Verhältnissen durchgeführt werden muß, weil die Methanbakterien sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff sind.

Es ist weiterhin bekannt, daß beim Abbau organischer Verbindungen durch die anaerobe Faulung Schwefelwasserstoff (H_2S) entsteht, dessen Konzentration von der Zusammensetzung des zu behandelnden Substrates sowie von der Fahrweise des Biogasreaktors abhängt. Das bedeutet, daß bei hohen Raumbelastungen im allgemeinen der H_2S -Gehalt steigt. Bei der Erzeugung von Biogas aus Gülle liegt die H_2S -Konzentration etwa zwischen 0,1 und 0,6 Vol.-%.

H_2S wirkt sich wegen seines übelriechenden Geruches äußerst ungünstig auf die Umwelt aus. Außerdem ist H_2S für höhere Organismen giftig. Enthält das produzierte Biogas eine hohe H_2S -Konzentration, so treten bei der Gasverbrennung Ablagerungen (Verkrustungen) von Eisen-Schwefelverbindungen sowie Korrosionserscheinungen in allen gasführenden Systemen auf. Diesen negativen Erscheinungen versucht man seit langem entgegenzuwirken. Aus der Praxis und dem Patentschriftenfonds ist es bereits bekannt, durch verschiedene Verfahren den H_2S -Gehalt zu verringern. Dies geschieht vor allem durch Reinigungsvorrichtungen, die dem Biogasreaktor nachgeschaltet sind. Bei den zahlreichen bekannten Verfahrensmöglichkeiten wird das H_2S entweder durch chemische Reaktion, physikalische oder durch biologische Umwandlung aus dem Biogas entfernt bzw. dessen Konzentration gesenkt. Diese Verfahren der Gasreinigung sind aber sehr kostenintensiv. Deshalb versucht man Möglichkeiten der direkten Beeinflussung der H_2S -Bildung im Biogasreaktor zu nutzen.

Eine dieser Möglichkeiten ist die Änderung der Raumbelastungen. Bei geringerer Raumbelastung des Reaktors erfolgt auch eine geringere H_2S -Bildung. Die Wirkung ist allerdings nur in geringem Maße spürbar.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe von Eisenverbindungen (Eisenhydroxid) in Form von Eisenschlämmen zum zu behandelnden Substrat (Faulschlamm).

Das Eisen bindet hierbei Schwefel zu Eisensulfid. Obwohl damit ein nahezu H_2 -freies Biogas erzeugbar ist, weist dieses Verfahren den Nachteil auf, daß die Eisenschlämme auf Grund von Beschaffungs- und Transportproblemen nicht zu jedem beliebigen Zeitpunkt einsatzbereit sind. Außerdem bereitet die Anmischung des Faulschlammes mit den feuchten Eisenschlämmen Probleme, wobei in den Wintermonaten die Möglichkeit des Einfrierens besteht. Im Biogasreaktor besteht zudem die Gefahr, daß sich Ablagerungen bilden.

Eine Reduzierung der H_2S -Konzentration im Biogas ist auch durch die räumliche Auftrennung des Prozesses in einen Säurebereich und einen methanbildenden Bereich möglich. Da der Schwefelwasserstoff vorwiegend im Säurebereich entsteht, wird dieser dort gesondert abgestrippt. Eine Entschwefelung ist jedoch in diesem Fall für den Teilstrom auch notwendig.

Die DE-OS 3335265 offenbart eine weitere Möglichkeit der Reduzierung des H_2S -Gehaltes im Biogas-Reaktor. Bei diesem Verfahren wird mit dem Frischschlamm zusammen Luft eingespart. Die Luftmenge ist gering, so daß sich im bildenden Klärgas ein Restsauerstoffgehalt von bis zu 3,0 Vol.-% befindet. Dieses Verfahren liefert die Erkenntnis, daß die Einspeisung geringer Mengen Sauerstoff den anaeroben Prozeß nicht negativ beeinträchtigt. Es ist hierbei vorgesehen, die Luft über ein Regelventil mittels Injektionsdüse einzusaugen. Auch eine Direktdosierung zum Faulreaktor ist möglich.

Dieser Lösung haftet der Nachteil an, daß die Luft — in die Zuführleitung des Schlammes mit eingesaugt — eine gleichmäßige Verteilung der Luft im Reaktorinhalt nicht garantiert. Dadurch können an einigen Stellen Überkonzentrierungen von Sauerstoff auftreten, was die Bildung explosibler Gasgemische begünstigt. Das Verfahren zeigt keine Lösung der Vermeidung dieser Überkonzentrierung auf, zumal die Verfahrensführung eine Messung der Sauerstoffkonzentration erst am Biogasausgang vorsieht. Außerdem reagieren die methanbildenden Bakterien auf diese örtlich konzentrierte Sauerstoffzufuhr bei

Regelstörungen mit Inaktivität, so daß die Methanproduktion sogar zum Erliegen kommen kann.

Zusätzlich wird durch das Eindüsen im Substratzulauf durch die örtlich hohen Sauerstoffkonzentrationen an der Einspritzstelle die von manchen Substraten (insbesondere Gülle) kontinuierlich mit eingetragener Impfbakterienflora geschädigt. Diese Impfflora ist jedoch die Voraussetzung für einen stabilen Faulprozeß bei den angestrebten hohen Raumbelastungen, da die Reaktorpopulation ohne die Zufuhr von Impfmateriale sonst ausgewaschen wird.

Zum Zwecke des Abfahrens und Inertisierens eines Biogasreaktors wurde bereits vorgeschlagen, ebenfalls Luft in den Faulschlamm einzublasen, diese wird darin dispergiert und großräumig verteilt. Der Luftertrag erfolgt mit hoher Geschwindigkeit, vorzugsweise in Bodennähe des Biogasreaktors, wodurch eine großräumige Durchmischung des Reaktorinhaltes erreicht wird.

Infolge der Kontaktierung der eingepreßten Luft mit dem methanhaltigen Biogas enthaltenen Faulschlamm steigt der Partialdruck des Sauerstoffs. Die gegenüber diesen hohen Konzentrationen des Sauerstoffs empfindlichen methanbildenden Bakterien werden inaktiv, so daß die Methanproduktion sinkt.

Dieses Verfahren ist aber nur anwendbar, wenn der Biogasbildungsprozeß beendet oder unterdrückt werden soll.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die anaerobe Faulung organische Feststoffe enthaltender Substrate, wie Gülle, mit nur geringem apparate- und verfahrenstechnischem Aufwand explosionsicher so durchzuführen, daß ein weitgehend von Schwefelwasserstoff befreites Biogas entsteht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduzierung des Schwefelwasserstoffanteiles bei der Biogasgewinnung zu entwickeln, bei welchem die Maßnahmen zur Schwefelwasserstoffreduzierung direkt im zu behandelnden Substrat durchgeführt werden sollen, ohne daß die Lebensfähigkeit der methanbildenden Bakterien negativ beeinflußt wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem eine geringe Menge Luft mit vorverdichtetem Biogas im Verhältnis 5:1 bis 20:1 — Biogas/Luft vermischt wird. Das Mischungsverhältnis ist dabei abhängig vom Volumen des Reaktorinhaltes und der H₂S-Konzentration im unbeeinflussten Biogas.

Dabei werden bevorzugt die kleinen Mischungsverhältnisse (5:1) bei großen Reaktoren bzw. höheren H₂S-Konzentration eingesetzt.

Das gebildete Biogas-Luft-Gemisch wird in das im Biogasreaktor befindliche, faulende Substrat (Faulschlamm) injiziert und gleichmäßig verteilt.

Das Biogas wird entweder bei bereits stabil laufender Produktion gewonnen oder aus einem Gasspeicher stammend, in an sich bekannter Weise zurückgeführt. Das Biogas-Luft-Gemisch, d. h. die Anwesenheit des zugeführten Biogases bewirkt die Senkung des Luftsauerstoffpartialdruckes auf unkritische Werte für die im Faulschlamm lebenden methanbildenden Bakterien. Die Brennbarkeit des Biogases wird trotz der Anreicherung mit Luftinerten, wie N₂ und CO₂, weiterhin gewährleistet. Die Brennbarkeitsgrenze des Biogases liegt bei ca. 53% Methan-Anteil.

Der bei der Injektion erzeugte Biogas-Luft-Flüssigkeitstreibstrahl erlangt eine Geschwindigkeit zwischen 10 und 20 m/s und homogenisiert damit den gesamten Reaktorinhalt. Die Gasblasen werden so optimal verteilt, daß der in der Luft enthaltene Sauerstoff weitgehend ausgezehrt wird. Die Auszehrung des Sauerstoffs wird durch die Anwesenheit von fakultativ anaeroben Mikroorganismen, die bei organischen Substraten, wie Gülle, ausreichend vorhanden sind, erreicht. Der Sauerstoffpartialdruck bleibt dadurch niedrig, was wichtig für die Lebensfähigkeit der obligat anaerob lebenden Methanbakterien ist.

Infolge des erfindungsgemäßen Gaseintrages wird die unter den anaeroben Bedingungen mikrobiell ablaufende Desulfurikation unterbunden. H₂S wird dabei oxidiert, so daß sich ein Gleichgewichtszustand einstellt.

Die H₂S-Konzentration im Biogas wird dadurch erheblich abgesenkt, so daß die Konzentration nur noch bei Werten von 20 bis 200 ppm liegt. Zum Teil liegt der H₂S-Gehalt unter der Nachweisgrenze.

Da der eingetragene Sauerstoff aus der Luft fast vollständig verbraucht wird, sinkt die Methankonzentration im Biogas auf 62 bis 68 Vol.-% bei gleichbleibender Methanmenge.

Ist der gewünschte Schwellenwert des H₂S-Anteiles im Biogas erreicht, kann die Injektion des Biogas-Luft-Gemisches in Abhängigkeit von der Zulaufqualität des Substrates in Intervallen, im zeitlichen Abstand von 1 bis 5 Stunden betrieben werden, dergestalt, daß die H₂S-Konzentration im Biogas gerade noch unter dem zulässigen Grenzwert bleibt. Das ist möglich, weil die H₂S-Minderung auf Grund einer biochemisch begründeten Hysterese für eine gewisse Zeit erhalten bleibt.

Das Verfahren läßt sich dadurch vorteilhaft energie- und kostenoptimiert betreiben.

Zur Realisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden ein oder mehrere an sich bekannte Gas-Flüssigkeits-Mehrstrahlinjektoren, die bevorzugt in Bodennähe an der Außenwand des Biogasreaktors angeordnet sind, eingesetzt. Sie strahlen in das Innere des Reaktors in radialer bis leicht tangentialer Richtung.

Bei dünnflüssigem Faulgut wird nur ein Injektor benötigt, der dann bevorzugt in tangentialer Richtung einstrahlt.

Dabei kann der Injektor als Druckstrahler ausgebildet sein. Er findet dann Anwendung vor allem in Festbettreaktoren, wo eine Rückspülung des mit Biomasse versetzten Bettes erfolgen soll.

Mehrere Injektoren werden vor allem dort eingesetzt, wo Medien hoher Feststoffkonzentration aufgearbeitet werden sollen.

Zweckmäßig erfolgt die Injektion des Biogas-Luft-Gemisches örtlich getrennt vom zulaufenden Substrat, so daß die Homogenisierung des Reaktorinhaltes verbessert wird.

Der Injektor besitzt ein zentrales Flüssigkeitstreibstrahlrohr, umgeben von einer Gasringdüse, welche bevorzugt in der Mündung in Form von Segmenten zweigeteilt ist. In je ein solches Ringdüsensegment wird über Kompressoren zum einen vorverdichtetes Biogas, zum anderen Luft eingesaugt und im Mischraum des Injektors vermischt. Die Luftleitung kann aber auch schon in die Biogasleitung münden, so daß die Gasringdüse in der Mündung keine Teilung aufweisen muß.

Ein anderes Injektorprinzip läßt die Biogas- und Luftleitung stumpf direkt auf dem Treibstrahlrohr in der Beschleunigungszone

enden. In diesem Fall wird die Gasdispargierung etwas beeinträchtigt, dabei jedoch die Betriebssicherheit bei Ausfall eines Gasteilstromes erhöht.

Generell wirkt bei unterbrochener Förderung jeweils eines Gasstromes die in die Gasleitung eintretende Flüssigkeitssäule wie ein hydraulisches Ventil, wodurch Luft- und Biogaszufuhr gegeneinander abgesperrt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden:

In einer Biogasanlage wird in einem Biogasreaktor von 2000 m³ Füllinhalt Hühnergülle bei einer Temperatur von 35°C anaerob behandelt.

Dem Reaktor werden täglich ca. 150 m³ Gülle mit einem Trockensubstanzgehalt von 50 bis 60 kg/m³ zugeführt.

Die Verweilzeit beträgt etwa 13 Tage.

Unter diesen Bedingungen entstehen 2500 m³/d Biogas mit einem CH₄-Anteil von 70–75 Vol.-% und einem H₂S-Gehalt von 1500–2200 ppm. Um den H₂S-Anteil im Biogas auf den gewünschten Schwellenwert zu senken, erfolgt eine kontinuierliche Begasung mittels einem Biogas-Luftgemisch. Dazu wird über einen Kompressor Luft in einer Menge von 0,0250 m³_N/m³ h, d. h. 50 m³_N/h sowie über einen zweiten Kompressor ein Biogasstrom von 500 m³_N/h gefördert.

Damit wird gewährleistet, daß das Eintrittsvolumen des mit der Luft zugeführten Sauerstoffs in den Faulschlamm eine Konzentration von 3 Vol.-% nicht übersteigt und damit die methanbildenden Bakterien geschont werden.

(Bei nicht zu hohen Füllständen kann auch einer oder beide Kompressoren entfallen, wenn Biogas und Luft nur durch die Injektorwirkung des Strahlapparates angesaugt werden.)

Dementsprechend werden die Injektordüsen mit einer Flüssigmedienmenge von 600 m³/h bei einer Geschwindigkeit von 12 m/s beaufschlagt. An der Außenwand des 2000 m³-Biogasreaktors sind vier Injektordüsen in Bodennähe gleichmäßig verteilt, befestigt. Sie strahlen das Biogas-Luft-Gemisch gemeinsam mit Flüssigmedium radial in den Faulschlamm und homogenisieren damit den Reaktorinhalt vollständig.

Die H₂S-Konzentration beträgt nun nur noch 20 bis 200 ppm bzw. liegt unter der Nachweisbarkeitsgrenze. Nach Erreichen dieses gewünschten Wertes der H₂S-Konzentration braucht die Begasung nicht kontinuierlich fortgesetzt werden, sondern erfolgt nur noch in Intervallen, im Abstand von rund 3 Stunden, entsprechend der Zulaufqualität der Gülle.

Die beider., für Biogas und Luftansaugung vorhandenen Kompressoren sind so geschaltet, daß sie nur anlaufen, wenn die Flüssigmedienpumpe in Betrieb ist.

Bei Kompressorausfall schaltet auch die Pumpe ab, so daß die Gaszuführleitungen durch das Reaktormedium geflutet sind.

Damit wird wechselseitiges Rückströmen und dadurch die Bildung eines explosionsfähigen Gasgemisches vermieden.

Die Erfindung bietet gegenüber den anderen bekannten Verfahren folgende Vorteile:

- Die Lebensfähigkeit der methanbildenden Bakterien bleibt wegen der schonenden Begasung mittels Biogas-Luft-Gemisch voll erhalten
- Die Explosionsgefährdung wird vermieden.
- Das entstehende Biogas ist nahezu frei von H₂S, stark geruchsreduziert bis geruchslos
- Alle gasführenden Systeme einschließlich des Biogasreaktors bleiben von Korrosionserscheinungen verschont
- Durch den möglichen Intervallbetrieb der Begasung wird Energie gespart
- Homogenisierung des gesamten Reaktorinhaltes erfolgt gleichzeitig mit der Begasung.