

Fällmittelkrise - Ersatzmaßnahmen bei der Schlammbehandlung

Prof. Dr.-Ing. Peter Baumann

Hochschule für Technik Stuttgart

Web-Konferenz „Online Best Practice (26. Termin)

– Fällmittelknappheit auf Kläranlagen“ - Handlungsempfehlungen und Reaktionen

08.11.2022

DWA-Landesverband Hessen/Rheinland-Pfalz/Saarland

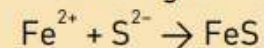
Grundlagen

- **Entschwefelung** von Faulgas als Notwendigkeit beim Betrieb von BHKW
- Herstellerspezifische Anforderungen in einer Größenordnung von max. **500 ppm - 50 ppm H₂S** (ppm = ml/m³ = mg/l)
- Unterschiedliche Entschwefelungsverfahren
 - Luft
 - Entschwefelungskolonnen außerhalb des Reaktors als nachgeschaltete Gasreinigung
 - Zugabe von **Eisensalzen** zur Bindung des H₂S als **schwerlösliches Eisensulfid**

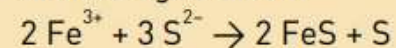
Grundlagen II

- Eignung von **zwei** – als auch **dreiwertigen Eisensalzen**

! zweiwertiges Eisen:

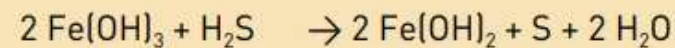


! dreiwertiges Eisen:



- Eignung von **Eisenhydroxiden**

Reduktion von dreiwertigem Eisenhydroxid zu zweiwertigem Eisen:



Ausfällung von Schwefelwasserstoff durch zweiwertiges Eisen



Berechnung der Dosiermenge [5]

$$Fe = \beta \cdot \frac{M_{Fe}}{M_S} \cdot \left(\frac{H_2S(aq)}{f_{H_2S}} \cdot \dot{V}_{Substrat} + \frac{\Delta H_2S(g)}{1000} \cdot \rho_{H_2S} \cdot \dot{V}_{Biogas} \right) \quad [g/d] \quad \text{Gl 2-16}$$

Fe	[g/d]	Eisenbedarf [g/d]
H₂S(aq)	[g/m ³]	gelöstes Gesamtsulfid
unbekannt		(H ₂ S(aq) - Berechnung mit Gl 2-1, wobei für H ₂ S(g) die H ₂ S-Konzentration ohne Entschwefelung einzusetzen ist)
f _{H₂S}	[-]	Anteil H ₂ S(aq) am Gesamtsulfid (Abbildung 2-5/Anhang 1)
ΔH ₂ S(g)	[ppm]	zu entfernende Schwefelwasserstoffmenge aus dem Biogas
$\dot{V}_{Substrat}$	[m ³ /d]	Substratzulauf
\dot{V}_{Biogas}	[m ³ /d]	Gasertrag
ρ _{H₂S}	[g/l]	Dichte H ₂ S(g) entsprechend Gl 2-13
M _{Fe}	[g/mol]	55,85
M _S	[g/mol]	32
β	[-]	Faktor für die Überdosierung: β = 1,7-2,3 [8] β = 3-5 [19]

typisch: 1,37 – 1,43 g/l

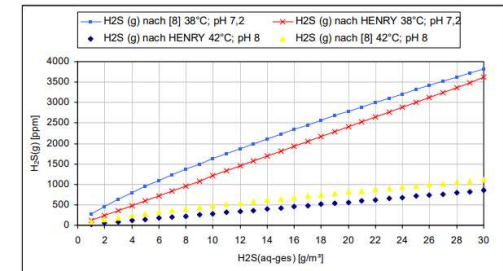


Abbildung 2-8: H₂S Gasphasenkonzentration in Abhängigkeit der Gesamt-H₂S-Konzentration in der Flüssigphase – Mesophil

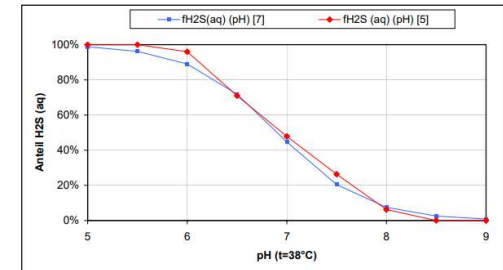


Abbildung 2-5: Anteil von H₂S an dem in der Flüssigphase gelösten Gesamtsulfid in Abhängigkeit des pH-Werts (T=38°C) (Gleichgewicht 2a – Abbildung 2-4), berechnet nach [5] und [7]

Dosierung

- Zahlreiche unkonkrete wie spezifische **Dosierempfehlungen** für landwirtschaftliche Biogasanlagen und kommunale Kläranlagen
 - 100 – 200 g Fe/t Substrat [1]
 - 3 – 5 g FeCl₂/m³ Abwasser (Zulauf Kläranlage) [3]
 - Fe-Konzentration im Faulschlamm von 60 – 120 Promille TR [3]

– **3 – 3,3 g Fe/m³ Abwasser (Zulauf Kläranlage)** [2,7]

– **10 – 15 g Fe/kg TR** in die Faulung **zugeführt** [4]

– **0,02 kg Fe/(m³*d) Faulturm**volumen

– *führt bei 3.000 ppm H₂S (ohne Entschwefelung, β = 5) zu ähnlichen Ergebnissen wie Formel (KA 200.000 E – ca. 120 kg/d Fe bei 5.100 m³ Gas/d)*



Mittelwert bilden

Vorgehen

- Bei drohendem Ausfall der Eisensalzdosierung in die Anlage
 - Klärung Anforderungen BHKW an die zulässige H₂S-Konzentration
 - Verdichtung der **Eigenkontrolle H₂S** im Biogas (3 – 4 d/w)
 - Klärung der **technischen Optionen**, eine Eisenlösung oder Eisensalz in den Faulturm oder vorgelagerte Schlammsschiene zu dosieren
 - Bei Überschreitung der notwendigen H₂S-Konzentrationen im Biogas – **Beginn der Fe-Dosierung** mit der Hälfte der angesetzten Sollmenge und **weitere Verdichtung der Eigenkontrolle bezüglich H₂S**
 - **Änderung der Dosierung** nach Bedarf → Anpassung der Dosierung gemäß der gemachten Ansätze und der Betriebsergebnisse

Anforderungen an das Fällmittel

- Anforderungen nach **DWA-A 202**
 - Er erscheint denkbar, zur Sicherstellung des Betriebes der BHKW unter den aktuellen Umständen der Gas- und Energiekrise auch Fällungsmittel einzusetzen, **die den Anforderungen nicht in vollem Umfang genügen** (oft Cr und Ni)
 - Großteil der Metalle wird im Klärschlamm gebunden

Tabelle 3: Richtwerte für eisen- und aluminiumhaltige Fällungs- und Flockungsmittel in Milligramm Schadstoff pro Mol Wirksubstanz (mg/mol WS)

Parameter	mg/mol WS _{Me}
Blei (Pb)	15
Cadmium (Cd)	0,2
Chrom (Cr)	15
Kupfer (Cu)	15
Nickel (Ni)	20
Quecksilber (Hg)	0,15
Zink (Zn)	50
AOX	5

Anforderungen an das Fällmittel

- Nutzung von Fällmittel mit Gehalten > Anforderungen nach DWA-A 202
 - **Sicherstellung Klärschlammverwertung** durch Einhaltung der geforderten Schlammkonzentrationen des Entsorgers
 - Verdichtung der **Eigenkontrolle** zur ausgewählten Klärschlammanalytik

Formel	FeCl ₂			
Lieferform	grüne, ca. 20 %ige Lösung			
Wirksubstanz	86 g Fe/kg \triangleq 1,54 mol/kg			
	6 g Al/kg \triangleq 0,22 mol/kg			
Typische Zusammensetzung	Eisen (Fe ²⁺)	8,6	%	
	Aluminium (Al)	0,6	%	
	Mangan (Mn)	1,4	%	
	Magnesium (Mg)	0,6	%	
	Unlösliches	< 0,003	%	
Spurengehalte	Cd < 0,1 mg/kg*	Ni	110 mg/kg	
	Cr 1,4 g/kg	Pb	15 mg/kg	
	Cu 1,1 mg/kg	Zn	8 mg/kg	
	Hg < 0,01 mg/kg*	AOX < 2	mg/kg*	
	* Nachweisgrenze			
Dichte	1,36 g/cm ³			
Anlieferung	lose in gummiertem Tankfahrzeug			

https://kronosecochem.com/wp-content/uploads/TI_1_04_DE_FERROFLOC.pdf

Dosierorte

- Einfach – in den **Voreindicker** (wenn vorhanden)
 - Nach Möglichkeit einmischen und nach dem Trübwasserabzug – vor der Beschickung des Faulbehälters
- Aufwändiger - direkt vor/in die **Faulung** (geringerer Zeitverzug)
 - in die Faulturmbeschickung (Rohschlamm vor Heizkreis)
 - in die Umwälzleitung (wenn vorhanden)
 - direkt in den Faulturm („abenteuerlich“, Schlauch über Schlammtasche einführen – wenn vorhanden, über Schraubenschaufler positionieren + saugend stellen)
 - Achtung: Gefahr von **Punktkorrosion** bei Schwarzstahlleitungen
 - ...

Literatur

- [1] *Schwefelwasserstoffelimination aus Biogas*. Technische Information 5.01. Kronos ecochem
- [2] Cheung, R.Y.H., Wu, D.K.C., Law, D.K., Lai, H.C. und M.H. Wong. *Control of hydrogen sulphide in digester gas using iron salts*.
- [3] DWA-Regelwerk *Merkblatt DWA-M 361*. Reinigung und Aufbereitung von Biogas. Gelbdruck Dezember 2021
- [4] Hauduc, H., Wadhawan, Johnson, B., Bott, C., Ward, M. und I. Takacs. *Incorporating sulfur reactions and interactions with iron and phosphorous into a general plant-wide model*. Water. Sci. Techn. (2019) 79(1): 26 – 34
- [5] Polster, A. und Brummack, J. *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Abschlussbericht der TU Dresden, 2006 (<https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/15251>, zuletzt aufgerufen am 06.09.2022)

Sonstige Literatur:

- [6] Erdirencelebi, D. und M. Kucukhemek. *Control of hydrogen sulphide in full-scale anaerobic digesters using iron (III) chloride: performance, origin and effects*. Water SA, Vol. 44. No .2 (Paril 2018)
- [7] Heindl, A., Bischof, F. und P. Kurzweil. *Der Einfluss des Schwefels auf den Betrieb einer Kläranlage unter Berücksichtigung der Trocknung und der thermischen Verwertung von Klärschlamm- Teil 1*. KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall, 2019, Nr. 9, S. 714 –
- [8] Ries, T.: Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch die Zugabe von Eisenchlorid, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 25, Ruhr-Universität Bochum

Anlage 1 (aus [5])

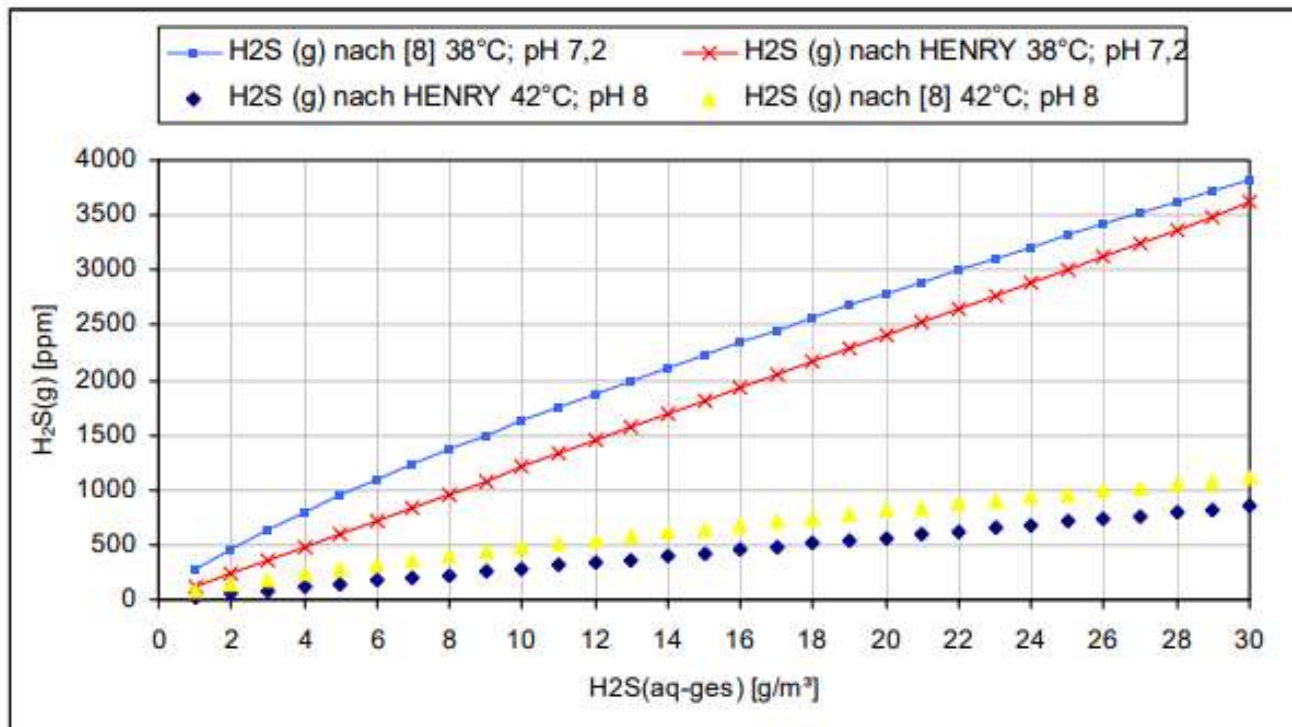


Abbildung 2-8: H₂S Gasphasenkonzentration in Abhängigkeit der Gesamt-H₂S-Konzentration in der Flüssigphase – Mesophil

Anlage 2 (aus [5])

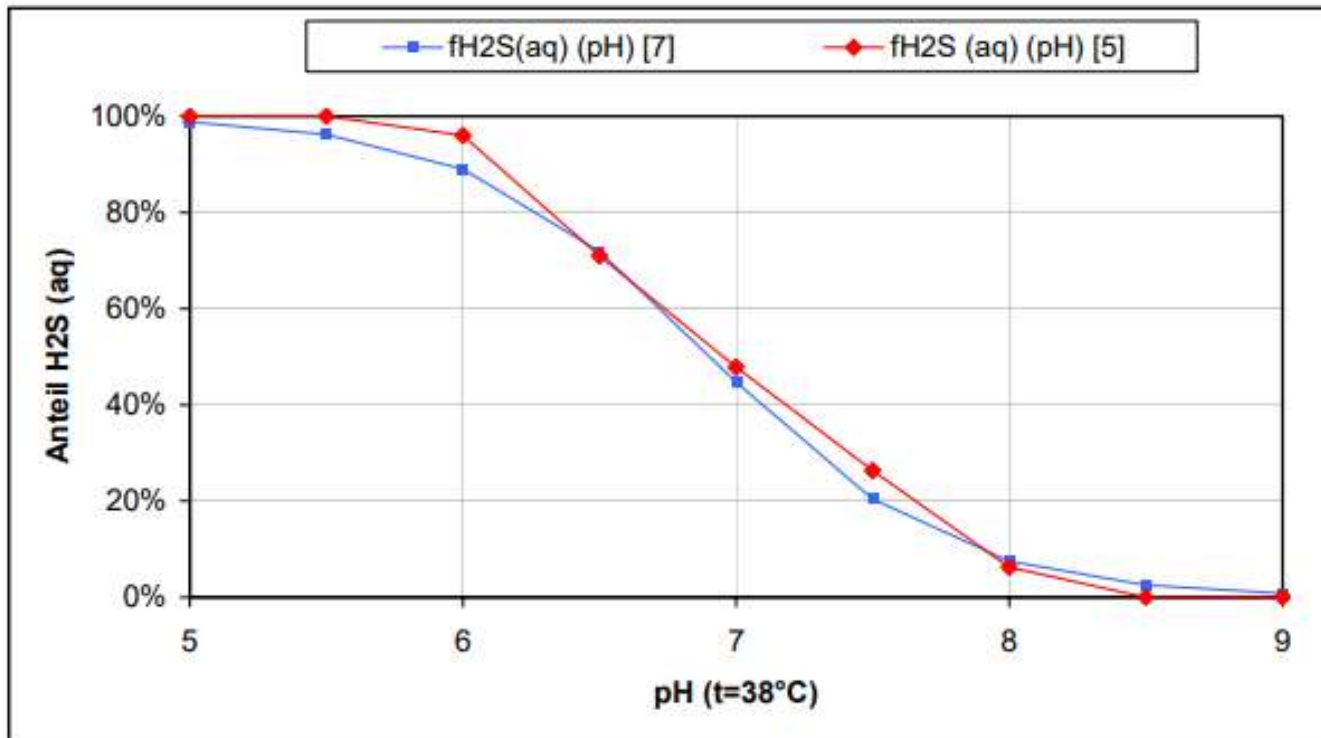


Abbildung 2-5: Anteil von H₂S an dem in der Flüssigphase gelösten Gesamtsulfid in Abhängigkeit des pH-Werts (T=38°C) (Gleichgewicht 2a – Abbildung 2-4), berechnet nach [5] und [7]