

Ermittlung des H₂S-Gehaltes in Biogasanlagen

Schriftenreihe, Heft 13/2017



Ermittlung des H₂S-Gehaltes in Behältern von Biogasanlagen an Praxisanlagen

Torsten Reinelt,
Michael-Dittrich Zechendorf,
Jürgen Pröter

1	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	9
2	Einleitung	13
2.1	Vorbetrachtungen zu Entschwefelungsverfahren und Analysenmethoden.....	13
2.2	Stoffeigenschaften von Schwefelwasserstoff.....	14
2.2.1	Aufnahmewege.....	14
2.2.2	Hauptwirkungsweisen.....	14
2.2.3	Akute Toxizität.....	15
2.2.4	Chemische Toxizität.....	16
2.2.5	Stoffwechsel und Ausscheidung.....	16
2.3	Störfallszenario und Literaturrecherche.....	16
3	Entwicklung eines Messkonzeptes für die Messung von H₂S in Gasspeichern von Biogasanlagen	22
3.1	Auswahl des Analyseverfahrens für die Messung der H ₂ S-Konzentration.....	22
3.2	Praxisuntersuchung zur Schichtung von H ₂ S in Gasspeichern.....	24
3.2.1	Methodik der Gasprobenahme.....	24
3.2.2	Ergebnisse der H ₂ S-Messungen.....	26
3.2.3	Zusammenfassung.....	29
4	Methodische Durchführung	30
4.1	Anlagenauswahl.....	30
4.2	Verwendete Messtechnik.....	32
4.2.1	Tragbarer Biogasmonitor.....	32
4.2.2	Stationäre Biogasanalyse.....	33
4.2.3	Atmosphärische Umgebungsbedingungen (Luftdruck/-temperatur).....	34
4.3	Messmethodik.....	35
4.3.1	Probenahme und Gasanalytik.....	35
4.3.2	Probenahmestelle Gasleitung.....	36
4.3.3	Probenahmestelle Über-/Unterdrucksicherung.....	36
5	Ergebnisse	38
5.1	Biogasanlage 1.....	38
5.1.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen.....	38
5.1.2	Betriebszustand und Substrateinsatz.....	39
5.1.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas.....	39
5.2	Biogasanlage 2.....	44
5.2.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen.....	44
5.2.2	Betriebszustand und Substrateinsatz.....	44
5.2.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas.....	45
5.3	Biogasanlage 3.....	47
5.3.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen.....	47
5.3.2	Betriebszustand und Substrateinsatz.....	47
5.3.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas.....	48
5.4	Biogasanlage 4.....	49
5.4.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen.....	49
5.4.2	Betriebszustand und Substrateinsatz.....	50
5.4.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas.....	50
5.5	Biogasanlage 5.....	53
5.5.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen.....	53
5.5.2	Betriebszustand und Substrateinsatz.....	54
5.5.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas.....	54
5.6	Biogasanlage 6.....	57
5.6.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen.....	57
5.6.2	Betriebszustand und Substrateinsatz.....	57

5.6.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas	58
5.7	Biogasanlage 7	61
5.7.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen	61
5.7.2	Betriebszustand und Substrateinsatz	61
5.7.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas	62
5.8	Biogasanlage 8	65
5.8.1	Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen	65
5.8.2	Betriebszustand und Substrateinsatz	65
5.8.3	H ₂ S-Konzentration im Rohbiogas	66
	Literaturverzeichnis	69

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	H ₂ S-Gehalte von 59 befragten Anlagen in Baden-Württemberg	18
Abbildung 2:	Jährlich umgesetzte Gesamtsubstratmenge der Biogasanlagen, differenziert nach Wirtschaftsdüngern und nachwachsenden Rohstoffen	20
Abbildung 3:	Mittlere H ₂ S- und O ₂ -Gehalte im gereinigten Biogas	20
Abbildung 4:	Fermenter und Gasprobenahmestelle für die Untersuchungen zur H ₂ S-Schichtung im Rohbiogas an der FBGA	24
Abbildung 5:	Fermenter mit integriertem, pneumatisch vorgespannten Doppelmembranspeicher	25
Abbildung 6:	Am DBFZ verfügbare Biogasmonitore	32
Abbildung 7:	Stationäre Biogasanalyse Awi Flex Serie 7	33
Abbildung 8:	Stationäre Wetterstation	34
Abbildung 9:	Vor-Ort-Kalibrierung des verwendeten Biogasmonitors	35
Abbildung 10:	Probenahmestellen an den Biogasleitungen der jeweiligen gasdichten Gärbehälter	36
Abbildung 11:	Probenahmestellen an den ÜUDS der jeweiligen gasdichten Gärbehälter	37
Abbildung 12:	Skizze der BGA 1 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	38
Abbildung 13:	Skizze der BGA 2 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	44
Abbildung 14:	Skizze der BGA 3 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	47
Abbildung 15:	Skizze der BGA 4 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	49
Abbildung 16:	Skizze der BGA 5 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	53
Abbildung 17:	Skizze der BGA 6 (nur Gärrestlager) mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	57
Abbildung 18:	Skizze der BGA 7 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	61
Abbildung 19:	Skizze der BGA 8 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H ₂ S-Konzentration	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung der ermittelten H ₂ S-Konzentrationen	10
Tabelle 2:	Ermittlung einer zu erwartenden H ₂ S-Maximalkonzentration in Gasspeichern im Normalbetrieb mit funktionierender, interner Entschwefelung	12
Tabelle 3:	Ermittlung einer zu erwartenden H ₂ S-Maximalkonzentration in Gasspeichern ohne installierte bzw. nicht voll funktionsfähige, interne Entschwefelung	12
Tabelle 4:	Zusammenfassung der Anlagen aus Abbildung 1, die mehr als 1.000 ppm aufweisen	19
Tabelle 5:	Zusammenfassung der Anlagen mit den höchsten gemessenen H ₂ S-Konzentrationen aus Abbildung 2 und Abbildung 3	21
Tabelle 6:	Messbereich und Messunsicherheiten des BM 5000	22
Tabelle 7:	Messbereich und Messunsicherheiten des AWITE Gasanalysesystems	23
Tabelle 8:	Atmosphärische Randbedingungen	26
Tabelle 9:	H ₂ -Konzentration während beider Messphasen	27
Tabelle 10:	Messergebnisse vom 12.11.2014	27
Tabelle 11:	Messergebnisse vom 21.11.2014	28
Tabelle 12:	Einsatzhäufigkeit der Verfahren zur Gasreinigung/-entschwefelung, ermittelt aus der jährlichen DBFZ Betreiberbefragung, Mehrfachnennungen möglich	30
Tabelle 13:	Mittlerer Substratmix (massebezogen) in Biogasanlagen bezogen auf die installierte elektrische Anlagenleistung	31
Tabelle 14:	Kenndaten des verwendeten Biogasmonitors	32
Tabelle 15:	Messbereich und Messunsicherheiten des BM 2000	33
Tabelle 16:	Kenndaten der AWITE Gasanalysesysteme	33
Tabelle 17:	Messbereich und Messunsicherheiten des Analysators Awi Flex Serie 7	34
Tabelle 18:	Messbereich und Messunsicherheiten des Analysators Awi Flex Cool+	34
Tabelle 19:	Messbereiche und Messunsicherheiten der Young Wetterstation	35
Tabelle 20:	Messbereiche und Messunsicherheiten des Klimadatenloggers Extech SD 700	35
Tabelle 21:	Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 1	39
Tabelle 22:	Betriebszustände an BGA 1 während der Messphasen	39
Tabelle 23:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 1	39
Tabelle 24:	Rohgaskonzentrationen an BGA 1	40
Tabelle 25:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 1	42
Tabelle 26:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 2	45
Tabelle 27:	Rohgaskonzentrationen an BGA 2	45
Tabelle 28:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 2	46
Tabelle 29:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 3	48
Tabelle 30:	Rohgaskonzentrationen an BGA 3	48
Tabelle 31:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 3	48
Tabelle 32:	Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 4	50
Tabelle 33:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 4	50
Tabelle 34:	Rohgaskonzentrationen an BGA 4	51
Tabelle 35:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 4	52
Tabelle 36:	Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 5	54
Tabelle 37:	Betriebszustände an BGA 5 während der Messphasen	54
Tabelle 38:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 5	54
Tabelle 39:	Rohgaskonzentrationen an BGA 5	55
Tabelle 40:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 5	56
Tabelle 41:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 6	58
Tabelle 42:	Rohgaskonzentrationen an BGA 6	59
Tabelle 43:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 6	60
Tabelle 44:	Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 7	62
Tabelle 45:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 7	62

Tabelle 46:	Rohgaskonzentrationen an BGA 7	63
Tabelle 47:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 7	64
Tabelle 48:	Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 8	66
Tabelle 49:	Atmosphärische Randbedingungen an BGA 8.....	66
Tabelle 50:	Rohgaskonzentrationen an BGA 8.....	67
Tabelle 51:	H ₂ S-Konzentrationen an BGA 8.....	68

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

BGA/FBGA	Biogasanlage/Forschungsbiogasanlage
BM	Biogasmonitor
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
F	Fermenter
GRL	Gärrestlager
H ₂	Wasserstoff
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
LfULG	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
MBE	Messbereichsendwert
n	Anzahl Einzelmessungen
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NG	Nachgärer
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
ppm	Parts per Million (Teile pro Millionen Teilen, volumenbezogen)
TS	Trockensubstanz
ÜUDS	Über-/Unterdrucksicherung
Vol.-%	Volumenprozent
$\overline{c_{H_2S}}$	Mittelwert der gemessenen H ₂ S-Konzentration
σ_{H_2S}	Standardabweichung der gemessenen H ₂ S-Konzentration

1 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Genehmigung von Biogasanlagen (BGA), die dem Störfallrecht unterliegen, verlangt bei der Unterschreitung von Achtungsabständen (Mindestabstände bei der Neuplanung von Flächen), die Einhaltung von angemessenen Sicherheitsabständen gegenüber von Schutzobjekten. Die Abstände hängen dabei maßgeblich vom Schwefelwasserstoff-(H₂S)-Gehalt im Biogasspeicher ab. Zur Verifizierung tatsächlich vorhandener H₂S-Konzentrationen in Gasspeichern von BGA, wurden die vorliegenden Konzentrationen an acht BGA im Praxisbetrieb gemessen. Dabei wurde eine im Vorfeld, an einer Forschungsbiogasanlage (FBGA) des Deutschen Biomasseforschungszentrums (DBFZ), erprobte Messmethodik genutzt. Es wurden typische landwirtschaftliche Anlagen, die einen Substratmix aus überwiegend Gülle und Festmist in Co-Vergärung mit Nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) einsetzen sowie eine Bioabfallvergärungsanlage untersucht. Als Probenahmestellen wurden die an den Biogasleitungen vorhandenen Kugelhähne und die an den Über-/Unterdrucksicherungen (ÜUDS) der Gasspeicher vorhandenen Probenahmestutzen genutzt. Die Messung wurde mit einem tragbaren Biogasanalysator mit chemischen H₂S-Sensor mit einem Messbereich von 0 – 10.000 ppm durchgeführt.

Tabelle 1 zeigt die ermittelten H₂S-Konzentrationen der untersuchten Anlagen. Die Anlagen 1 bis 5 sowie 7 und 8 sind landwirtschaftliche BGA, während Anlage 6 eine Bioabfallvergärungsanlage ist. An BGA 3 und 6 wurden die H₂S-Konzentrationen der Hauptfermenter nicht untersucht, da diese zum einen über nur geringe Gasspeicherkapazitäten verfügen (Edelstahldach des Fermenters an BGA 3, Pfropfenstromfermenter an BGA 6) und zum anderen keine geeigneten Probenahmestellen zur Verfügung standen.

An den BGA 1, 2, 4, 5, 7 und 8 waren H₂S-Konzentrationen größtenteils unterhalb 300 ppm nachweisbar, da diese Anlagen über eine entsprechend funktionstüchtige interne Entschwefelung durch Lufteinblasung (bei BGA 1, 7 und 8 zusätzlich Zugabe von Eisenhydroxid) verfügen. Eine Ausnahme hierbei bildet die erste Messphase an der BGA 4, bei der eine nicht funktionsfähige interne Entschwefelung erhöhte H₂S-Konzentrationen (494 ppm an der Gasleitung und 578 ppm an der ÜUDS) im Gasspeicher des Fermenters verursachte. Ursache war die Wiedereinbindung des Nachgärers in das gasdichte System, nach einem durchgeführten Wechsel des Traglufffoliendaches.

BGA 3 hat zwar ebenfalls eine interne Entschwefelung durch Lufteinblasung, welche aber ebenfalls in der ersten Messphase nicht funktionstüchtig war, so dass bei dieser Anlage die höchste H₂S-Konzentration von 2.927 ppm nachweisbar war. In den folgenden Messphasen war die interne Entschwefelung wieder aktiv (steigende O₂-Konzentrationen im Rohbiogas auf 0,4 bis 0,8 Vol.-%). Dennoch verblieben die gemessenen H₂S-Konzentrationen auf einem zunächst noch recht hohen Niveau (2.114 und 1.306 ppm in Messphase 2 und 3). Möglicherweise haben die schwefelreduzierenden Mikroorganismen nach der Wiederinbetriebnahme der internen Entschwefelung zunächst einen gewissen Zeitraum für die Besiedlung der Flächen und das Wachstum benötigt, bevor eine nachhaltige H₂S-Reduktion eingetreten ist. BGA 6, als einzige Bioabfallvergärungsanlage im Messprogramm, ist die einzige Anlage ohne interne Entschwefelung, sondern mit einer externen biologischen Entschwefelung und zeigt aufgrund der saisonal sehr schwankenden Zusammensetzung des eingesetzten Bioabfalls auch die größten Schwankungen der H₂S-Konzentration, weshalb an dieser Anlage mehr Messphasen (insgesamt 8) im Vergleich zu den anderen BGA durchgeführt wurden. Dabei wurden H₂S-Konzentrationen zwischen 196 und 1.095 ppm gemessen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der ermittelten H₂S-Konzentrationen

	BGA 1				BGA 2		BGA 3*	BGA 4*		BGA 5		BGA 6		BGA 7				BGA 8				
	F	NG 1	NG 2	GRL	F/NG	NG	F	NG	F	GRL	GRL 1	GRL 2	F	NG	GRL 1	GRL 2	F	NG	GRL 1	GRL 2		
Mittelwert H ₂ S in ppm	89	50	48	20	66	1.339	50	48	41	12	688	678	214	229	16	0	11	0	0	0		
Standardabw. H ₂ S in ppm	71	41	50	45	20	759	28	27	67	30	315	330	80	64	---	0	10	0	0	0		
Minimum H ₂ S in ppm	15	4	0	0	43	598	10	0	0	0	196	205	129	158	16	0	1	0	0	0		
Maximum H ₂ S in ppm	208	110	101	100	83	2.114	81	66	141	74	1.063	1.095	288	284	16	0	23	0	0	0		
n	5	5	5	3	3	3	3	3	4	4	8	8	3	3	1	2	4	4	4	4		
Vergärungsart	Nassvergärung								Trockenverg.				Nassvergärung									
Gärrestaufbereitung	keine								Fest-Flüssig-Separation				keine									
Gärrestlagerung	Offen; gasdicht abgedeckt				Offen								Gasdicht abgedeckt									
Substrate	58 % Wirtschaftsdünger 42 % NawaRo				73 % Wirtschaftsdünger, 27 % NawaRo		78 % Wirtschaftsdünger, 22 % NawaRo		85 % Wirtschaftsdünger, 15 % NawaRo		50 % Wirtschaftsdünger, 50 % NawaRo		90 % Bioabfall, 8 % Grünschnitt 2 % Spelzen		84 % Wirtschaftsdünger 16 % NawaRo				51 % Wirtschaftsdünger 49 % NawaRo			
Interne biolog. Entschwefelung (Luftfeinblasung)	x				x				x (in der ersten Messphase außer Funktion)*				x				x					
Externe biologische Entschwefelung									x				x									
Chemische Entschwefelung durch Eisenhydroxid	x												x				x					
Aktivkohlefilter vor BHKW	x				x				x				x									
Störfallanlage	x												x				x					

F ... Fermenter, NG ... Nachgärer, GRL ... Gärrestlager (gasdicht), n ... Anzahl der Messphasen, die in die Mittelwertbildung eingeflossen sind, * Die 1. Messphase an BGA 3 und 4 wurden aus der Mittelwertbildung herausgenommen, da die interne Entschwefelung nicht funktionstüchtig war. Daher sind nur 3 von insgesamt 4 durchgeführten Messphasen in die Mittelwertbildung eingeflossen.

Die Messergebnisse der Anlagen mit interner (und funktionstüchtiger) Entschwefelung ordnen sich auch gut in die gemessenen H₂S-Konzentrationen aus dem Biogasmessprogramm II ein (FNR, 2009). Dort wurden bei insgesamt 60 untersuchten Anlagen im Mittel eine H₂S-Konzentration von 146 ± 151 ppm (Wertebereich von 0 – 656 ppm) über die an den Anlagen installierten Biogasanalysatoren ermittelt. Dabei erreichten 88% der untersuchten Anlagen H₂S-Konzentrationen unterhalb von 200 ppm. Beim Vergleich mit dem Biogasmessprogramm II ist allerdings zu berücksichtigen, dass die gemessenen H₂S-Konzentrationen nicht direkt in den Gasspeichern ermittelt wurden, sondern nach der Biogastrocknung aus der Gasleitung. Ein direkter Rückschluss aus diesen Werten auf die tatsächlichen H₂S-Konzentrationen in den einzelnen Gasspeichern ist damit nicht möglich. Mit zunehmender Verweilzeit des Biogases in den Gasspeichern sinken jedoch die (BGA 1, 5, 7, 8) messbaren H₂S-Konzentrationen, da entsprechend mehr Zeit für die biologische Entschwefelung zur Verfügung steht. Daher ist davon auszugehen, dass die tatsächlichen H₂S-Konzentrationen in den Gasspeichern (insbesondere im Hauptfermenter) dieser Anlagen höher liegen als die im Biogasmessprogramm II angegebenen Werte.

Anhand der Messdaten lassen sich hinsichtlich des H₂S-Gehaltes in Biogasspeichern grundlegend folgende Unterscheidungen bei der Beurteilung der angemessenen Sicherheitsabstände treffen:

- Biogasspeicher mit externer Entschwefelung (z. B. biologisch mittels externem Wäscher oder physikalisch mittels Aktivkohle; BGA 6)
- Biogasspeicher mit interner Entschwefelung (z. B. biologisch mittels Lufteinblasung in den Gasspeicher und/oder chemisch durch Zugabe von Eisensalzen)
 - Normalbetrieb – Die interne Entschwefelung ist funktionstüchtig (BGA 1, 2, 5, 7, 8).
 - Abweichender Betriebszustand („Störung“) – Die interne Entschwefelung ist (zeitweise) nicht funktionstüchtig (BGA 3 und 4).

Aus Sicht der Gefährdungsbeurteilung gibt es dann folgende Möglichkeiten. Entweder es wird technisch sichergestellt, dass die interne Entschwefelung nicht ausfallen kann (z. B. durch redundante Systeme der Luftzuführung und/oder Warneinrichtungen) oder die erforderlichen Achtungsabstände müssen entsprechend an die maximal auftretenden H₂S-Konzentrationen ohne Entschwefelung angepasst werden.

Mit funktionstüchtiger interner Entschwefelung (Lufteinblasung in den Gasspeicher und/oder Zugabe von Eisensalzen) ist zu erwarten, dass an den hier untersuchten Anlagen eine H₂S-Konzentration von 400 ppm (vgl. Tabelle 2) im Normalbetrieb nicht überstiegen wird. Dieser Erwartungswert wurde auf Basis des Mittelwertes plus Standardabweichung der gemessenen Maximalwerte der hier untersuchten Anlagen mit funktionierender, interner Entschwefelung ermittelt. Da die H₂S-Konzentrationen im Rohbiogas natürlichen Schwankungen unterliegen (z. B. durch Substratumstellungen oder veränderte Substratchargen) und die untersuchte Stichprobe im Vergleich zum Anlagenbestand immer noch sehr klein ist, wurde der Erwartungswert mit einem Sicherheitsfaktor von 2 (100-iger Sicherheitsaufschlag aufgrund des in Kapitel 2.2 dargestellten Gefährdungspotenzials von H₂S) multipliziert und auf 400 ppm aufgerundet. Auch dieser Wert muss in der Praxis aber nicht das obere Limit darstellen. Aus dem Biogasmessprogramm II geht hervor, dass an 6 von 60 Anlagen (10 %) mehr als 400 ppm (406 – 656 ppm) nachweisbar waren.

Tabelle 2: Ermittlung einer zu erwartenden H₂S-Maximalkonzentration in Gasspeichern im Normalbetrieb mit funktionierender, interner Entschwefelung.

	BGA 1				BGA 2	BGA 4	BGA 5		BGA 7				BGA 8			
	F	NG 1	NG 2	GRL	F/NG	NG	F	GRL	F	NG	GRL 1	GRL 2	F	NG	GRL 1	GRL 2
Maximum H ₂ S in ppm	208	110	101	100	83	66	141	74	288	284	16	0	23	0	0	0
	Mittelwert:								93							
	Standardabweichung:								96							
	Mittelwert + Standardabweichung:								189							
	(Mittelwert + Standardabweichung) * Sicherheitsfaktor 2:								378 ≈ 400 (aufgerundet)							

Bei Biogasspeichern ohne interne Entschwefelung bzw. einer nicht funktionsfähigen Entschwefelung ist an den hier untersuchten Anlagen im Regelfall zu erwarten, dass das in den Gasspeichern gelagerte Rohbiogas einen H₂S-Gehalt von 4.600 ppm (vgl. Tabelle 3) nicht übersteigt. Es kann jedoch auch in diesem Fall nicht davon ausgegangen werden, dass dies das generell obere Limit in der Praxis darstellt. Bei bestimmten Anlagenkonfiguration und Substratmischungen kann auch dieser Wert überschritten werden.

Tabelle 3: Ermittlung einer zu erwartenden H₂S-Maximalkonzentration in Gasspeichern ohne installierte bzw. nicht voll funktionsfähige, interne Entschwefelung

	BGA 4	BGA 3	BGA 6	
	F	NG	GRL 1	GRL 2
Maximum H ₂ S in ppm	578	2.927	1.063	1.095
	Mittelwert:			877
	Standardabweichung:			1.394
	Mittelwert + Standardabweichung:			2.271
	(Mittelwert + Standardabweichung) * Sicherheitsfaktor 2:			4.542 ≈ 4.600 (aufgerundet)

Einen Sonderfall hinsichtlich auftretender H₂S-Konzentrationen stellen die sogenannten Hydrolysen dar. In diesen findet im Normalfall der Prozess der Hydrolyse und der Acidogenese räumlich getrennt von den anderen Prozessschritten statt. Die Anwendung und Formen von Hydrolysen in der Biogaspraxis sind nach wie vor recht uneinheitlich (Effenberger et al. 2013).

An BGA 2 war eine nicht gasdicht ausgeführte Hydrolyse installiert. Die dort gemessenen H₂S-Konzentrationen unterlagen sehr starken Schwankungen, konnten aber im Einzelfall sehr hoch sein (bis zu 6.120 ppm). Für eine belastbare Aussage zu H₂S-Gehalten in Hydrolysen müssten deshalb kontinuierliche Dauermessungen durchgeführt werden. Um die Risiken solcher Hydrolysen und der dabei möglicherweise entstehenden H₂S-Konzentrationen nochmals zu verdeutlichen, „sei an den schweren Unfall auf einer Biogasanlage in Zeven im November 2005 erinnert (Hamburger Abendblatt vom 10.11.2005). Hier kam es beim Befüllen einer Vorgrube mit Schlachtabfällen zur Freisetzung toxischer Mengen von Schwefelwasserstoff in die Annahmehalle. Vier Personen, die sich in der Halle befanden, erstickten, eine Person konnte sich knapp ins Freie retten“ (Effenberger et al. 2013).

2 Einleitung

Bei der Genehmigung von BGA, die in den Rechtsrahmen der Störfallverordnung (BMUB 2017) fallen, müssen u. a. die erforderlichen Achtungsabstände gemäß dem Leitfaden KAS 18 (Kommission für Anlagensicherheit 2010) sowie die angemessenen Sicherheitsabstände bei der Unterschreitung der Achtungsabstände oder bei genauer Kenntnis des H₂S-Gehaltes die angemessenen Sicherheitsabstände nach BImSchG berücksichtigt werden. Aufgrund der gesundheitsgefährdenden Wirkung des Biogasbestandteils H₂S, bestimmt dieses Gas den notwendigen Mindestabstand in einem Störfallszenario. Die H₂S-Konzentration im Rohbiogas wird i. d. R. mit einer sehr hohen Schwankungsbreite von 20 - 20.000 ppm angegeben (entspricht 0,002 – 2 Vol.-%, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010), wodurch sich große Unterschiede bei den erforderlichen Achtungsabständen nach KAS 18 ergeben können. Daher besteht ein bundesweites sowie ein Landesinteresse und damit auch aus Sicht des Auftraggebers, dem Sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG), die typischen H₂S-Konzentrationen in Gasspeichern von praxisbetriebenen BGA zu ermitteln. Damit soll letztlich die Rechtssicherheit für Anlagenbetreiber sowie Genehmigungs- und Kontrollbehörden erhöht werden. In Sachsen fallen inzwischen ca. 60 BGA in den Rechtsrahmen der Störfallverordnung (BMUB 2017). Ursache hierfür sind u. a. Anlagenerweiterungen, z. B. durch die nachträgliche, gasdichte Abdeckung und/oder den Zubau eines Gärrestlagers, wodurch die Mengenschwelle von 10.000 kg Biogasspeicherkapazität oftmals überschritten wird.

Zur Erreichung dieser Zielsetzung wurden

1. eine Literaturrecherche zu den Stoffeigenschaften von H₂S, insbesondere seine Giftigkeit, an BGA etablierte Entschwefelungsverfahren sowie verschiedene Analysemethoden für H₂S durchgeführt.
2. eine Messmethode und ein dazugehöriges Konzept entwickelt. Dazu gehörten die Festlegung der zu verwendenden Messtechnik sowie deren Abgrenzung gegenüber den gängigen VDI Normen. Außerdem wurden Voruntersuchungen für die repräsentative Messung der H₂S-Konzentration in Gasspeichern von BGA an der FBGA des DBFZs durchgeführt.
3. die entwickelte Messmethode in einem Messprogramm an großtechnischen BGA zur Durchführung von H₂S-Konzentrationsmessungen verwendet.

2.1 Vorbetrachtungen zu Entschwefelungsverfahren und Analysemethoden

Grundsätzlich lassen sich interne und externe Entschwefelungsverfahren unterscheiden. Bei externen Verfahren wird das produzierte Rohbiogas unbehandelt in eine räumlich getrennte Gasaufbereitungsstufe verbracht und dort weiterbehandelt. Entsprechend findet bei einer internen Entschwefelung eine Aufbereitung bereits im Gärbehälter (bzw. direkt im Gasraum darüber) statt. Bei einer Störfallbetrachtung lässt sich also verallgemeinernd sagen, dass alle Annahmen für einen Totalausfall der internen Entschwefelung mit Leckage auch analog für eine Leckage im Gasraum vor einer externen Gasaufbereitung gelten, da hierbei das Rohbiogas in seiner Zusammensetzung nicht verändert wurde. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010)

Übliche interne Verfahren wären eine biologische Schwefeloxidation im Gasraum des Gärbehälters bzw. eine chemische Sulfidfällung mittels Eisenpräparaten. Bei Ersterem werden auf den zur Verfügung gestellten Oberflächen im Gasraum des Fermenters gezielt Bakterien des Stammes *Sulfobacter oxydans* angesiedelt (wobei das Bakterium als omnipräsent gilt und nicht speziell zugeführt werden muss), welche in der Lage sind, mit geringen Mengen Sauerstoff den im Rohbiogas befindlichen Schwefelwasserstoff in elementaren Schwefel und Wasser umzusetzen. Der hierfür benötigte Sauerstoff wird über Luftzufuhr direkt in den Gasraum des Gärbehälters ermöglicht. Der Sauerstoff wird praktisch sofort umgesetzt. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010)

Ferner ist die eingebrachte Sauerstoffkonzentration hinreichend gering, so dass nicht zu erwarten steht, explosionsfähige Gemische zu erzeugen (weder in Bezug auf Schwefelwasserstoff noch auf Methan oder Wasserstoff.). Es ist nach Zölsmann et al. (2013) der minimale Luftbedarf wie folgt zu berechnen:

$$\text{Luft}_{\min} = \frac{1,5 \times 10^{-6}}{0,21} \times \Delta H_2S \times \dot{V}_{\text{Biogas}}$$

Wobei der stöchiometrische Sauerstoffbedarf 1,5 mol pro Mol H₂S beträgt und der Luftsauerstoffgehalt mit 21 % angesetzt werden.

Bei einem Ausfall der Luftpumpe sollte kein Biogas entweichen können, wenn das vorgesehene Rückschlagventil korrekt installiert wurde. Bei einem stetigen Anstieg des Schwefelwasserstoffs vor dem BHKW sollte als Gegenmaßnahme eine neue Luftpumpe vorgerichtet werden.

Im zweiten Verfahren, der Sulfidfällung, wird dem Fermenterinhalt ein Eisenpräparat zugeführt und vermischt (meist direkt mit dem Substrat bei der Fütterung). Der beim Biogasprozess gebildete Schwefelwasserstoff, bzw. dessen Dissoziationsprodukte (HS⁻ und S²⁻) werden *in situ* zu Eisen(II)sulfid (FeS) umgesetzt, welches aufgrund mangelnder Wasserlöslichkeit sofort ausfällt und im Fermenter verbleibt. Es findet je nach Durchmischungsgrad eine Sedimentation bzw. ein Austrag in die jeweils nachgeschaltete Prozessstufe (z. B. Nachgärer) statt. Bei diesem Verfahren besteht die primäre Gefahr eines Versagens der Logistik der Nachbeschaffung des Zuschlagstoffes oder menschliches Versagen in Form von Nicht-Zudosierung des Präparates. Da jedoch eine Überdosierung von Faktor 2 – 5 stattfinden sollte (Zölsmann et al. 2013), kann angenommen werden, dass ein gewisser Puffer im System vorliegen, so dass ein Nachbeschaffen oder Nachdosieren möglich sein sollte.

2.2 Stoffeigenschaften von Schwefelwasserstoff

Für eine Einschätzung der potentiellen Gefahren von Schwefelwasserstoff und den relevanten Konzentrationen ist es angemessen, die wesentlichen Gefahren aufzuzeigen, die Applikationswege zu betrachten und mögliche Wirkungen zu beschreiben. Bei diesen Betrachtungen wird im wesentlichen Bezug auf die GESTIS-Stoffdatenbank (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2017) genommen. Weiterführende Literatur wird in dieser freien Datenbank aufgelistet.

2.2.1 Aufnahmewege

Der Hauptaufnahmeweg für Schwefelwasserstoff verläuft über den Atemtrakt. Die Resorption erfolgt schnell und wahrscheinlich zu hohen Anteilen. Diese Angabe wird durch die Beobachtung, dass hohe H₂S-Konzentrationen ganz unvermittelt systemische Wirkungen auslösen, sowie durch tierexperimentelle Befunde gestützt. Quantitative Daten aus kinetischen Studien liegen nicht vor. Auf der Basis physiko-chemischer Parameter wurde mit zwei unterschiedlichen Modellen abgeschätzt, dass bei Hautkontakt mit gesättigter wässriger H₂S-Lösung ein dermaler Flux von 0,009 bzw. 0,03 mg/cm² × h zu erwarten ist. Die Aufnahme über die Haut wird deshalb im Vergleich zur Inhalation als vernachlässigbar gering eingeschätzt. (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2017)

Eine orale Aufnahme wird hier nicht betrachtet und wäre allenfalls in Form wässriger Lösung vorstellbar, aber aufgrund des unangenehmen Geruches wenig wahrscheinlich.

2.2.2 Hauptwirkungsweisen

Für eine akute Wirkung sind im niedrigen Konzentrationsbereich Geruchsbelästigung, sowie Reizung der Augen; bei hohen Konzentrationen sind Ausfall des Geruchssinns und lebensbedrohliche Einwirkungen auf Nerven- und Herz-Kreislaufsystem, sowie Schädigungen im Atemtrakt zu verzeichnen. Mögliche chronische Beschwerden äußern sich in Form eines ausgeprägten Schädigungspotentials für Atemtrakt und Zentral-

nervensystem (ZNS), sowie Herz-Kreislaufsystem. (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2017)

2.2.3 Akute Toxizität

Sowohl bezüglich der irritativen als auch der systemisch toxischen Wirkung von Schwefelwasserstoff ist die inhalative Einwirkung der wesentliche Expositionspfad.

Im niedrigen Konzentrationsbereich übt der unangenehme Geruch (nach faulen Eiern), der im Mittel ab 0,02 ppm H₂S bemerkbar wird, eine gute Warnwirkung aus. Allerdings kommt es bei anhaltender Exposition vorübergehend zur Adaptation und damit deutlichen Verringerung der Warnfunktion. Die mit steigender Konzentration zunehmende Penetranz des Geruches führt zu einer Belästigung, die ab 0,15 ppm als signifikant, ab 5 – 10 ppm als erheblich eingeschätzt wird. Bei gesunden Menschen und kurzzeitiger Exposition (15 – 30 Minuten) und gleichzeitiger körperlicher Aktivität wurden weder Reizungen festgestellt, noch die Atem- und Herzkreislauffunktionen beeinflusst. 2 von 10 getesteten Asthmatikern zeigten jedoch bereits bei einer Konzentration von 2 ppm H₂S Anzeichen einer Bronchokonstriktion (Atemwiderstand um ca. 30 % erhöht). Als untere Schwelle für das Einsetzen von Augenreizungen (keine validen Daten) wurden ca. 10 ppm abgeschätzt. Bei 20 – 30 ppm wird der Geruch als widerwärtig beschrieben. Bei weiter erhöhten Konzentrationen verstärkt sich die irritative Wirkung. Ferner werden schwere Störungen in ZNS und Herz-Kreislaufsystem beschrieben. Gleichzeitig entfällt nach kurzer Exposition ab ca. 100 ppm die Warnfunktion infolge Erschöpfung oder Lähmung des Geruchssinns über die Geruchswahrnehmung. Es besteht demnach eine erhebliche Intoxikationsgefahr. Ab ca. 150 ppm und 30 min Exposition werden Kopfschmerz, Schwindel und Durchfall beschrieben. Bei ca. 300 – 500 ppm besteht Gefahr von Lungenschädigung. Zudem treten starke systemische Wirkungen (mögliche Symptome: Kopfschmerz, Schwindel, Ataxie, Atemnot, Stimulation der Atmung,

Tachykardie, Blutdruckabfall, Bewusstlosigkeit) ein. Bei einer Konzentration von etwa 500 ppm tritt schnell eine lebensbedrohliche Wirkung auf ZNS und Herz (ZNS-Stimulation, Hyperpnoe, Arrhythmien, Gefahr von Atemstillstand) ein, welche nach Inhalation über ca. 30 Minuten letal ist. Unmittelbar Kollaps, bzw. Atemlähmung tritt ab ca. 1.000 ppm ein. Das häufigste Symptom bei nicht letalen H₂S-Intoxikationen sind Bewusstlosigkeit ("knock down"), gefolgt von einer scheinbar schnellen Erholung. Nachfolgend zeigen sich aber häufig weitere neurotoxische Effekte: Übelkeit, Kopfschmerz, Gleichgewichts- und Gedächtnisstörungen, Schläfrigkeit, Reizbarkeit, auch abnormes Schwitzen, sowie neuropsychologische Symptome, Krämpfe, Tremor, Delirium. Als Wirkungen auf das Herz-Kreislaufsystem werden Herzrhythmusstörungen (Bradykardie, Arrhythmien) und Blutdruckanstieg genannt. In ca. 15 % berichteter Vergiftungsfälle entwickelte sich eine Lungenschädigung (Lungenödem oder Pneumonie). Vereinzelt wurde über Schädigungen der Augen (Keratokonjunktivitis, nachfolgend evtl. Infektionen) berichtet. Nach dem Überleben schwerer Vergiftungen können neurologische Effekte lang oder dauerhaft bestehen bleiben: bspw. Defizite in Konzentrationsfähigkeit, Aufmerksamkeit, Kurzzeitgedächtnis; Veränderung von Reaktionszeit und Blickfeld, Gleichgewichtsstörungen. Diese Effekte können direkt durch H₂S verursacht oder die Folge einer bei der Vergiftung aufgetretenen Hypoxie sein. In Einzelfällen wurde auch über einen anhaltenden Ausfall des Geruchssinnes (> 2 Jahre) berichtet. (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2017)

2.2.4 Chemische Toxizität

Im Zusammenhang mit längerfristiger H₂S-Exposition ist über Schleimhautreizungen und Störungen im Nerven- und Herz-Kreislaufsystem berichtet worden (z. B. über Reizung der Augen und Atemwege, Hyposmie, Appetitsverlust, Defizite im Gedächtnis, Reizbarkeit, Störung des Gleichgewichtssinns). Die diesbezüglich vorliegenden epidemiologischen Studien lassen aufgrund der vorhandenen Mischexpositionen bzw. unzureichender Expositionserfassung jedoch keine sicheren Rückschlüsse zu Dosis-Wirkungsbeziehungen zu. Dies gilt auch für ältere Studien an Arbeitern der Viskosefaser-Industrie, da hier gleichzeitig eine Belastung mit Schwefelkohlenstoff vorlag. Hinweise auf allgemeine neurotoxische Effekte wurden in einigen subakuten Testungen an Nagern bei Konzentrationen ab ca. 80 ppm H₂S gefunden. Es wird angenommen, dass Nager weniger empfindlich auf H₂S reagieren als der Mensch. Ferner wird von Schädigungen im olfaktorischen Epithel durch Verlust der olfaktorischen Neuronen in der Nase berichtet. Die Datenlage ist aber vorerst nicht ausreichend, um sicher ausschließen zu können, dass unterhalb 5 ppm geringgradige neurologische Störungen, wie die Beeinträchtigung kognitiver Leistungen, auftreten. (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2017)

2.2.5 Stoffwechsel und Ausscheidung

Seine toxischen Wirkungen entfaltet Schwefelwasserstoff hauptsächlich über die Hemmung wichtiger Enzyme, hierbei insbesondere der Cytochromoxidase, dem letzten Enzym in der Atmungskette. Im aeroben Metabolismus führt dies zu deutlich verminderter oxidativer Phosphorylierung. Dadurch wird hauptsächlich Gewebe mit hohem Sauerstoffverbrauch (Nerven, Herz) geschädigt. Auch die Schädigung des olfaktorischen Epithels wird mit der Hemmung der Cytochromoxidase in Zusammenhang gebracht. Für die Wirkung der Sulfide auf den Atmungsantrieb scheinen weitere Mechanismen von Bedeutung (z. B. die Hemmung der Monoaminoxidase und direkte Wirkungen auf das Atemzentrum). Zu berücksichtigen ist, dass H₂S auch endogen (vor allem im Gastrointestinaltrakt) gebildet und teils unverändert abgeatmet oder über den Darm eliminiert wird. (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung 2017)

2.3 Störfallszenario und Literaturrecherche

Als ungünstiges Störfallszenario in einem System der internen Entschwefelung darf ein Totalausfall der Entschwefelung (gleich welcher Art) angenommen werden. Hierbei wird die maximal gebildete Schwefelwasserstoffmenge dem Gasraum zugeführt. Bei einem externen Biogasentschwefelungsverfahren ist dieser Zustand Normalbetrieb. Entsprechend sollten sich dahingehende Untersuchungen zur H₂S-Konzentration in der Praxis im Idealfall auch auf solche Szenarien beziehen, in welchem die interne Entschwefelung vollständig versagt hat (z. B. Ausfall der Luftpumpe oder Ausbleiben der Eisenpräparatezuführung) bzw. keine interne Entschwefelung installiert ist. In einer solchen Anlage sollten sich auch keine Kolonien von Sulfobacter oxydans gebildet haben, welche die Austrittskonzentration beeinflussen.

Kommt zu einem solchen Szenario noch das Bersten der Gasmembran oder einer Gasleitung hinzu (oder Öffnen der Überdrucksicherung, bzw. Abblasen des Biogases über eine Notfakel ohne deren Zünden), entweicht schwefelwasserstoffhaltiges, feuchtes Biogas. (Gleiches gilt für eine Anlage mit externer Entschwefelung beim Bersten der Gasmembran oder einer Rohrleitung vor der Entschwefelungseinheit oder dem oben beschriebenen unkontrollierten Öffnen einer „Sollbruchstelle“). Die Biogasaustrittsmenge hängt maßgeblich von der Menge an gebildetem Biogas und der Größe der Austrittsöffnung ab. Der Schwefelwasserstoffanteil im Austrittsgas ist durch die Gesamtmenge im Substrat, bzw. im Gärbehälter befindlichen Schwefels limitiert. Weiterhin ließen sich alle Szenarien durch ungewollte Zufuhr von schwefelhaltigen Wässern, wie beispielsweise Klauenbädern (Kupfersulfat), bzw. Spülwässer aus der Stallreinigung mit sulfathaltigen Reinigungs- oder Desinfektionsmitteln weiter zuspitzen.

Es wäre für die oben beschriebenen Varianten noch festzustellen, welches Szenario das wahrscheinlichste ist; welcher Fall also real am häufigsten auftritt und bei welcher Art des Gasdurchbruches über welchen Zeitraum mehr Biogas freigesetzt wird. Für Anlagen mit interner Entschwefelung ließen sich nach Meinung des DBFZ auch Sicherheitskonzepte entwickeln, um eine drastische Freisetzung von H_2S zu minimieren, selbst im Falle eines Berstens der Gasmembrane bzw. sonstigen unkontrollierten Gasfreisetzungen.

Maissilage, als ein typisches Substrat in NawaRo-Anlagen, enthält durchschnittlich etwa 1 g Schwefel pro kg Trockensubstanz (TS). Praktisch nicht realisierbar wäre rein rechnerisch bei 100%iger Umsetzung alles enthaltenen Schwefels eine H_2S -Gasfreisetzung von rund 0,7 L/kg TS (0,7 m³/t TS) Maissilage möglich. Zu beachten ist, dass bei einem spezifischen Ertrag von 600 Litern Biogas pro kg TS Maissilage (Belau 2012) der Anteil an gebildetem Schwefelwasserstoff, selbst bei der unrealistischen vollständigen Umsetzung bei nur 0,1 % und damit bei rund 1.166 ppm liegt.

Rindergülle kann bis zu 0,6 kg Schwefel pro m³ Feuchtmasse enthalten (Amt für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten 2014). Bei einem durchschnittlichen TS-Anteil von 8 % (Belau 2012) entspricht dies 7,5 g Schwefel pro kg TS. Der zu erwartende Biogasertrag liegt bei 280 L/kg organischer TS (etwa 80 % vom TS (Belau 2012)). Demnach würde, im Falle einer vollständigen Umsetzung der enthaltenen Schwefelmenge, rund 1,9 % des Biogases und damit bis zu 18.929 ppm Schwefelwasserstoff sein.

In der Literatur sind einige wenige Angaben zu H_2S -Konzentrationen im Rohbiogas von Praxisanlagen zu finden (Oechsner et al. 1999; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2009). Oechsner et al. (1999) führte eine umfangreiche Befragung und Begehung baden-württembergischer BGA durch, aus der u. a. die Art der eingesetzten Substrate, die Art der genutzten Entschwefelung sowie die Gasqualität und damit auch der H_2S -Gehalte des (gereinigten) Rohbiogases hervorgehen. Methan und Kohlendioxid wurden mit einem Infrarotmessgerät bestimmt (Messprinzip vergleichbar zum BM 5000/BM 2000, siehe Kapitel 3.1 und 4.2). Die H_2S -Gehalte wurden mit Hilfe von Gasspürmessröhrchen analysiert. Dabei gibt Oechsner et al. (1999) jedoch keine Beschreibung des verwendeten Fabrikates bzw. der nutzbaren Messbereiche an. Die H_2S -Messbereiche derzeitig verfügbarer Dräger-Messröhrchen reichen von 0,2 – 5 ppm bis zu 100 – 2.000 ppm bzw. 0,2 – 7 Vol. % für biogasrelevante Messanwendungen. Die Standardabweichung der Messröhrchen wird von Dräger mit ± 10 % angegeben (Dräger Safety AG & Co. KGaA 1994). Unter der Voraussetzung das Oechsner et al. (1999) in seinen Untersuchungen vergleichbare Messröhrchen verwendet hat, können die Messwerte als grundlegend valide betrachtet werden.

Zum Zeitpunkt der Untersuchungen gab es in der Bundesrepublik Deutschland ca. 375 BGA. Von diesem Gesamtbestand waren 79 Anlagen in Baden-Württemberg angesiedelt. Davon konnten wiederum von 59 Anlagen die H_2S -Konzentration gemessen werden. Das entspricht einem Anteil von 15,7 % des 1999 vorliegenden Anlagenbestands (Oechsner et al. 1999). In Abbildung 1 sind die Anlagen in Konzentrationsklassen und in Abhängigkeit des Vorhandenseins einer Entschwefelung eingeteilt.

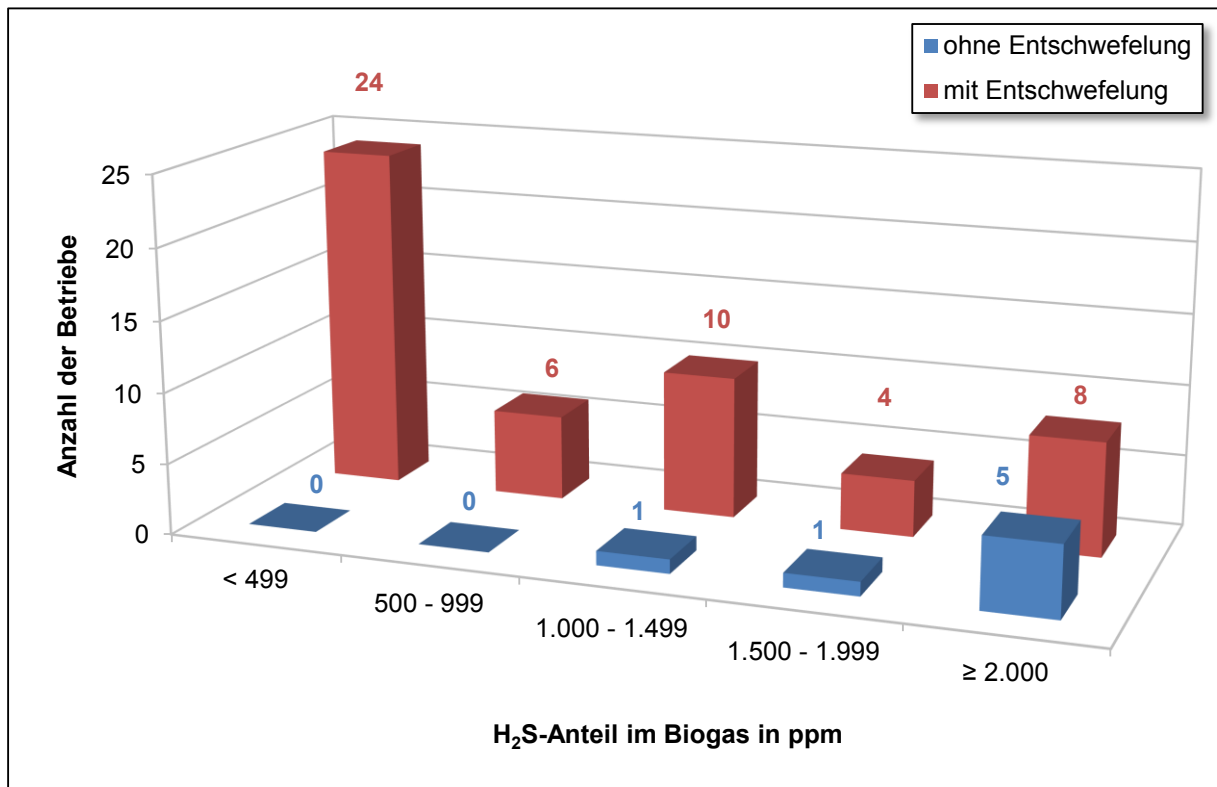


Abbildung 1: H₂S-Gehalte von 59 befragten Anlagen in Baden-Württemberg (Oechsner et al. 1999)

Bei insgesamt 29 Anlagen wurden H₂S-Konzentrationen höher als 1.000 ppm festgestellt, sowohl bei Anlagen mit als auch ohne vorhandene Entschwefelung. Dies entspricht immer noch 7,7 % des damaligen Anlagenbestandes. In Tabelle 4 werden diese Anlagen nochmal hinsichtlich Leistung, der Substrate, der Entschwefelung und der gemessenen H₂S-Konzentration zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Anlagen aus Abbildung 1, die mehr als 1.000 ppm aufweisen (Oechsner et al. 1999)

Art der Anlage	Biogasleistung in m ³ d ⁻¹	Substrate			Entschwefelung	H ₂ S-Gehalt in ppm
		Tierische Exkrememente	Abfälle/ Abwässer	Pflanzliche Reststoffe		
Durchfluss- BGA	150	X	X		Keine	1.500
	110 – 130	X	X		Biologisch	1.500
	30 – 40	X	X		Chemisch	1.000
	250	X	X		Biologisch	1.300
	96	X			Biologisch	1.200
	220 – 250	X	X		Keine	2.000
	180 – 200	X		X (Stroh)	Biologisch	5.000
	20 – 95	X			Biologisch	2.000
	160	X	X		Biologisch	1.500
	50 – 80	X	X		Biologisch	1.000
	246	X	X		Keine	1.000
	400	X	X		Keine	2.000
	50 – 60	X			Biologisch	1.300
	600	X	X		Biologisch	2.000
	176	X	X		Biologisch	1.000
	400	X	X		Biologisch	1.000
	193	X	X		Biologisch	1.000
	120 – 130	X			Biologisch	4.000
	190	X			Biologisch	2.000
	65	X	X		Biologisch	1.800
240	X			Keine	3.000	
Speicher-BGA	67	X	X		Biologisch	1.000
Speicher- Durchfluss- BGA	208	X	X		Biologisch	1.000
	122	X	X		Biologisch	2.000
	450 – 500	X	X		Keine	2.000
Spezialbetriebe	800	X	X		Biologisch	1.000
	700 – 800	X	X		Keine	2.000
	500 – 700	X	X		Biologisch	1.600
	185	X	X	X (Rasenschnitt)	Biologisch	2.000

Es handelt sich nahezu ausschließlich um kleine Hofanlagen, die alle Arten von Wirtschaftsdüngern (Rinder- und Schweinegülle, Festmist, HTK), Hausabwässern und verschiedenen Abfällen (u. a. Speisereste, Abscheiderfett, Frittierfett, Molke, etc.) behandeln. Die maximal gemessenen H₂S-Konzentrationen reichten im Einzelfall bis zu 3.000, 4.000 und 5.000 ppm (vgl. Tabelle 4). Auffällig dabei ist, dass bei den dargestellten Anlagen trotz biologischer Entschwefelung (Luftreinblasung) keine oder keine ausreichende Reinigungsleistung erreicht wurde. Dies dürfte am wahrscheinlichsten auf den Ausfall der Entschwefelung oder einer falschen Luftdosierung zurückzuführen sein. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Substrate erscheinen die gemessene-

nen H₂S-Konzentrationen plausibel, da Abfälle und Wirtschaftsdünger i. d. R. große Schwefelfrachten mitführen im Vergleich zu klassischen NawaRo wie Maissilage.

Im Rahmen des groß angelegten Biogasmessprogramms II (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2009) wurden u. a. die eingesetzten Substrate und die H₂S-Konzentration nach der biologischen Reinigung ermittelt. Die entsprechenden Teilergebnisse sind in Abbildung 2, Abbildung 3 und Tabelle 5 dargestellt.

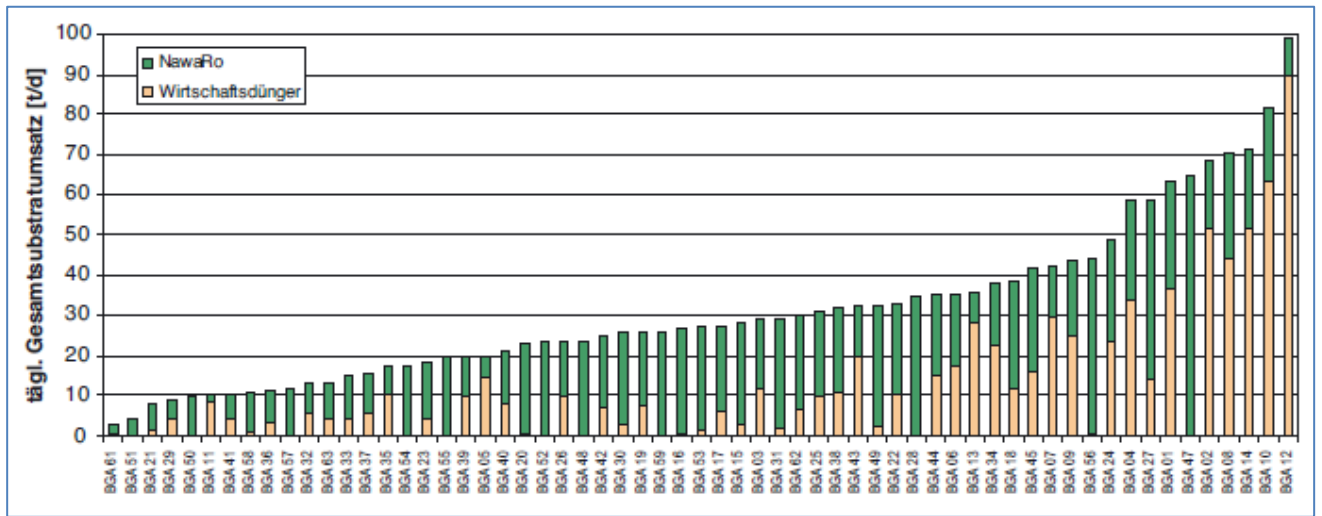


Abbildung 2: Jährlich umgesetzte Gesamtsubstratmenge der Biogasanlagen, differenziert nach Wirtschaftsdüngern und nachwachsenden Rohstoffen (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2009)

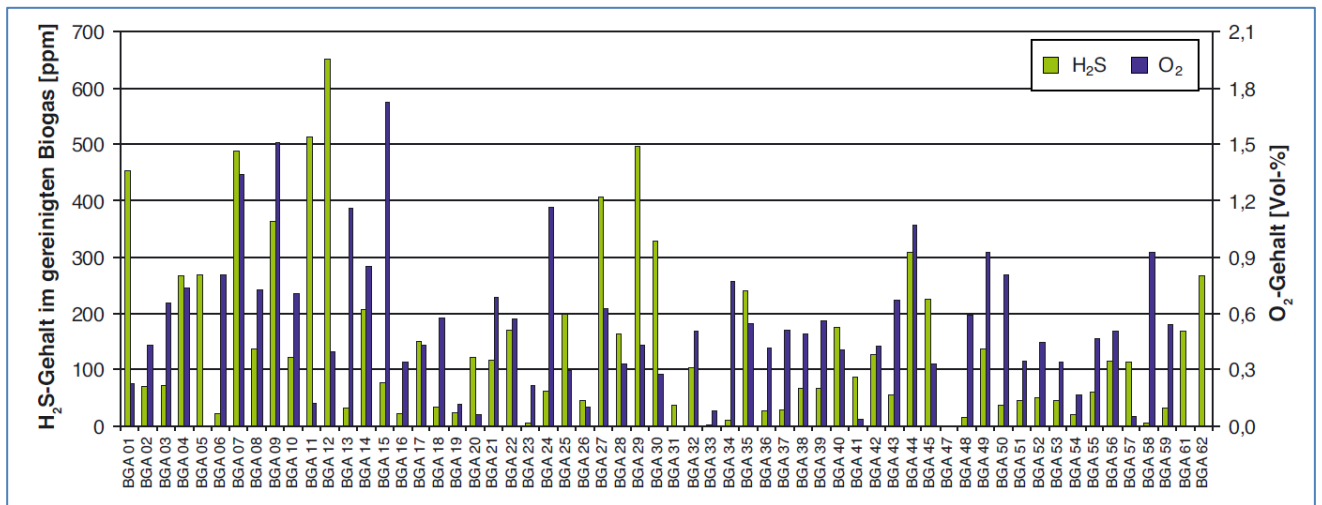


Abbildung 3: Mittlere H₂S- und O₂-Gehalte im gereinigten Biogas (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2009)

Tabelle 5: Zusammenfassung der Anlagen mit den höchsten gemessenen H₂S-Konzentrationen aus Abbildung 2 und Abbildung 3 (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2009)

BGA	Anteil Wirtschaftsdünger in Masse-%	Anteil NawaRo in Masse-%	H ₂ S-Konz. in ppm	O ₂ -Gehalt in Vol.-%
12	90,4	9,6	656	0,39
11	81,4	18,6	516	0,12
29	47,1	52,9	494	0,43
07	70,1	29,9	493	1,34
01	56,7	43,3	455	0,22
27	32	68	406	0,62
09	56,7	43,3	358	1,49

Generell bestätigen auch die Daten aus (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2009), dass mit zunehmendem Anteil von schwefelhaltigen Wirtschaftsdüngern auch die H₂S-Konzentrationen im Rohbiogas ansteigen. Ausgehend von diesen beiden Quellen sind für die Konzeptionierung von H₂S-Konzentrationsmessungen und die Auswahl von Biogasanlagen im Praxisbetrieb insbesondere der Substrateinsatz und das verwendete Entschwefelungsverfahren zu berücksichtigen. Weitere Ausführungen hierzu erfolgen im Kapitel 4.1.

3 Entwicklung eines Messkonzeptes für die Messung von H₂S in Gasspeichern von Biogasanlagen

3.1 Auswahl des Analyseverfahrens für die Messung der H₂S-Konzentration

Die Standardmessverfahren zur Bestimmung der H₂S-Konzentration basieren auf einer nasschemischen Probenahme und Analyse, welche durch die VDI-Richtlinien VDI 3486 Blatt 1 – 2 (Potentiometrisches und Jodometrisches Titrationsverfahren, Verein Deutscher Ingenieure 1979) definiert wird. Diese Verfahren wurden insbesondere für die Durchführung von Emissionsmessungen an geführten Emissionsquellen entwickelt bzw. standardisiert und gewährleisten daher eine sehr hohe Genauigkeit. Für das jodometrische Verfahren wird nach VDI 3486 Blatt 2 (Verein Deutscher Ingenieure 1979) eine relative Nachweisgrenze von 1 mg m⁻³ i. N. (entspricht ca. 0,65 ppm) angegeben. Da sich die H₂S-Konzentrationen in Rohbiogas nach Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (2010) zwischen 20 - 20.000 ppm bewegen kann, haben die Autoren dieses Berichtes die Messgenauigkeit gängiger (mobiler) Gasanalysegeräte mit elektrochemischen Sensoren als hinreichend genau bewertet, um eine sinnvolle Messung der H₂S-Konzentration im Rohbiogas von Biogasanlagen zu gewährleisten. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass die Auswertung und Messwertangabe praktisch sofort zur Verfügung steht, während bei Messungen nach VDI 3486 Blatt 1 und 2 (Verein Deutscher Ingenieure 1979) eine aufwändige Probenahme und -transport notwendig ist und die Ergebnisse deutlich zeitversetzt ausgewertet werden können. Letztlich ist eine Konzentrationsangabe der H₂S-Gehalte in den Gasspeichern von Biogasanlagen auf „das letzte ppm“ für die Fragestellung nicht relevant, sondern eher die Größenordnung und die Expositionszeit, welche von übergeordneter Wichtigkeit sind (siehe Kapitel 2.2).

Die verwendete Gasanalyse-Messtechnik für die Konzeptentwicklung umfasste einen tragbaren Biogasmonitor und ein stationäres Gasanalyzesystem. Der verwendete Biogasmonitor war das Modell BM 5000 (Fa. Geotechnical Instruments, Leamington Spa, UK). Die Messbereiche und Messunsicherheiten sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Messbereich und Messunsicherheiten des BM 5000

	CH ₄ in Vol. % (Infrarot)	CO ₂ in Vol. % (Infrarot)	O ₂ in Vol. % (elektrochemisch)	H ₂ S in ppm (elektrochemisch)
Messbereich	0 – 100	0 – 100	0 – 25	0 – 10.000
Messunsicherheit	± 0,5 (0 – 70) ± 1,5 (70 – 100)	± 0,5 (0 – 60) ± 1,5 (60 – 100)	± 1,0	5,0 % rel. vom MBE

Neben der Direktanalytik mit dem tragbaren Biogasmonitor erfolgte ein Gasprobenahme in Gassäcken, welche anschließend an einem stationären Gasanalyzesystem gemessen wurden. Die Messbereiche und Messunsicherheiten des Gerätes sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Messbereich und Messunsicherheiten des AWITE Gasanalysesystems

	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S	H ₂
	in Vol. %	in Vol. %	in Vol. %	in ppm	in ppm
Messbereich	0 – 100 (Zweistrahlinfrarot)	0 – 25 (elektrochemisch)	0 – 25 (elektrochemisch)	0 – 3.000 (elektrochemisch)	0 – 5.000 (elektrochemisch)
Messunsicherheit	± 0,2 % rel. vom MBE	± 0,1 % rel. vom MBE	± 0,1 % rel. vom MBE	1,0 % rel. vom MBE	1,0 % rel. vom MBE

In der Praxis werden H₂S-Konzentrationen an Biogasanlagen in der Regel mit elektrochemischen Sensoren überwacht wie sie auch in den Tabellen 6 und 7 aufgeführten und im Rahmen dieses Vorhabens genutzten Messtechnik installiert sind. Diese Sensoren haben durch ihr Messprinzip bedingte Nachteile:

■ **Alterung:**

- Die Empfindlichkeit des Sensors ändert sich über den Einsatzzeitraum hinweg und zeigt damit eine Drift. Durch entsprechend regelmäßige Kalibrierung mit Prüfgasen und Nullgas wird dieser Effekt kompensiert, allerdings nur bis das Ende der Nutzungsdauer erreicht ist. Danach muss der Sensor zwingend getauscht werden.

■ **Querempfindlichkeit:**

- Die Querempfindlichkeit auf andere Biogasbestandteile kann je nach verwendetem Typen bzw. Hersteller variieren. Die Werte des im AWITE Gasanalysator verbauten H₂S-Sensor werden über einen Korrekturfaktor korrigiert.

Beide Faktoren sind bei der Interpretation von Messergebnissen mit der verwendeten Messtechnik zu beachten.

Auf die Nutzung der Analysemethodik aus der VDI 3486 Blatt 1/2 (Verein Deutscher Ingenieure 1979) wurde verzichtet, da die Nachweisgrenze von H₂S-Sensoren in den genannten Messbereichen bei 50 ppm liegt (Herstellerangabe von Geotechnical Instruments für den Messbereich 0 – 10.000 ppm des BM 5000). Bei den für den Achtungsabstand gegenüber Wohngebäuden relevanten H₂S-Konzentrationen für Störfallszenarien, messen elektrochemische Sensoren, unter Voraussetzung nicht gealterter und regelmäßig kalibrierter Sensoren, hinreichend genau.

3.2 Praxisuntersuchung zur Schichtung von H₂S in Gasspeichern

Im Vorfeld der Konzentrationsmessungen an den Gasspeichern von Biogasanlagen war die Frage zu klären inwieweit gemessene H₂S-Konzentrationen an typischen in der Praxis vorliegenden Probenahmestellen (z. B. Gashahn an einer Biogasleitung eines Fermenters) als repräsentativ für die Konzentration im Gasspeicher angesehen werden können. Dazu wurden Untersuchungen am Hauptfermenter (3.2) der FBGA des DBFZs in Leipzig durchgeführt. Ein wichtiger Punkt dabei war die Frage ob es zu einer Schichtung von H₂S im Gasspeicher kommen kann.

3.2.1 Methodik der Gasprobenahme

Es wurden insgesamt zwei Messungen an der FBGA des DBFZs durchgeführt:

- Messung am 12.11.2014 in laufenden Betrieb des Fermenters und damit aktiver Biogasproduktion
- Messung am 21.11.2014 ohne Beschickung und drastisch gesunkener Biogasproduktion (Fütterung wurde mehrere Tage vorher aufgrund von Schaumbildung ausgesetzt)

Der Füllstand des Hauptfermenters (stehender Fermenter mit Zentralrührwerk und Betondecke, Arbeitsvolumen ca. 180 m³, vgl. Abbildung 4) der FBGA wurde zwei Tage vor Untersuchungsbeginn (10.11.2014) abgesenkt, um einen hinreichend großen Gasraum zur Gasprobenahme zu Verfügung zu haben, der eine Näherung zu den in der Praxis häufig verwendeten, im Fermenterdach integrierten, Gasspeichern (vgl. Abbildung 5) darstellt.

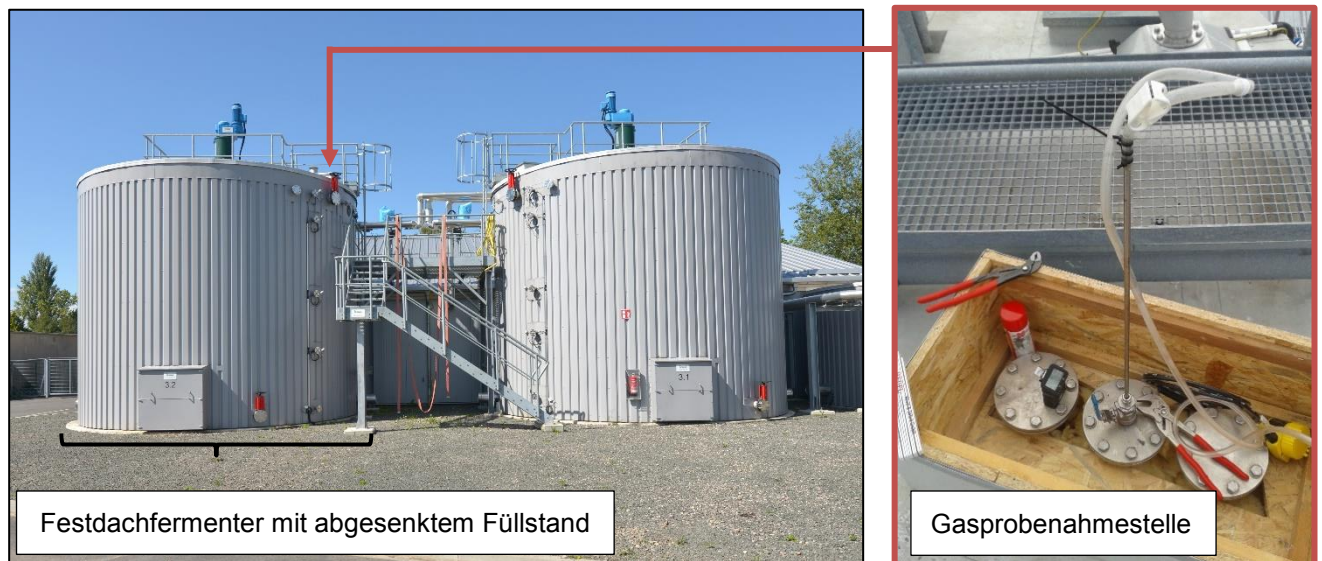


Abbildung 4: Fermenter und Gasprobenahmestelle für die Untersuchungen zur H₂S-Schichtung im Rohbiogas an der FBGA (©DBFZ)

Der beprobte Behälter diente im Messzeitraum als Nachgärer. Die 1. Stufe wurde im Untersuchungszeitraum mit einer Mischung aus Gülle und Maissilage beschickt und der beprobte Behälter entsprechend mit dem Überlauf aus der 1. Stufe und einer Direktzugabe von Zuckerrübenmus.

Durch die Absenkung des Gärfüllstandes befand sich der oberste Flügel des senkrecht geführten Rührwerks im Gasraum. Daher wurde circa 1,5 Stunden vor Beginn der Messungen das Rührwerk abgeschaltet, um eine mögliche Konzentrationsschichtung nicht zu zerstören. In der Praxis wird regelmäßig in Intervallen gerührt und durch die bewegte Gäroberfläche liegt der Gasraum nicht vollständig in Ruhe vor, sondern unterliegt einer

leichten Durchmischung. Die Konfiguration mit abgeschaltetem Rührwerk im Untersuchungszeitraum kann daher mit dem Zustand eines abgeschalteten Rührwerks zwischen zwei Fütterungen in der Praxis verglichen werden.

Zu beachten ist, dass der, durch die Füllstandabsenkung, vergrößerte Gasraum des Festdachfermenters keine Einbauten bzw. Untertragkonstruktion, z. B. durch Holzbalken, hatte, wie sie in der Regel bei integrierten Gasspeichern (vgl. Abbildung 5) als Auflagefläche für die Biogasspeicherfolie vorliegt. Für die Voruntersuchungen wurde dieser Aspekt allerdings als vernachlässigbar betrachtet, da die Querschnittsfläche zum Gasspeicher durch Einbauten nur geringfügig verringert wird. Außerdem war durch den im Gasraum stehenden Flügel des senkrecht geführten Rührwerks zumindest teilweise eine Einbaut simuliert. Daher sind die Ergebnisse aus Sicht der Autoren auf die häufig in der Praxis verwendeten Doppelmembranspeicher übertragbar.

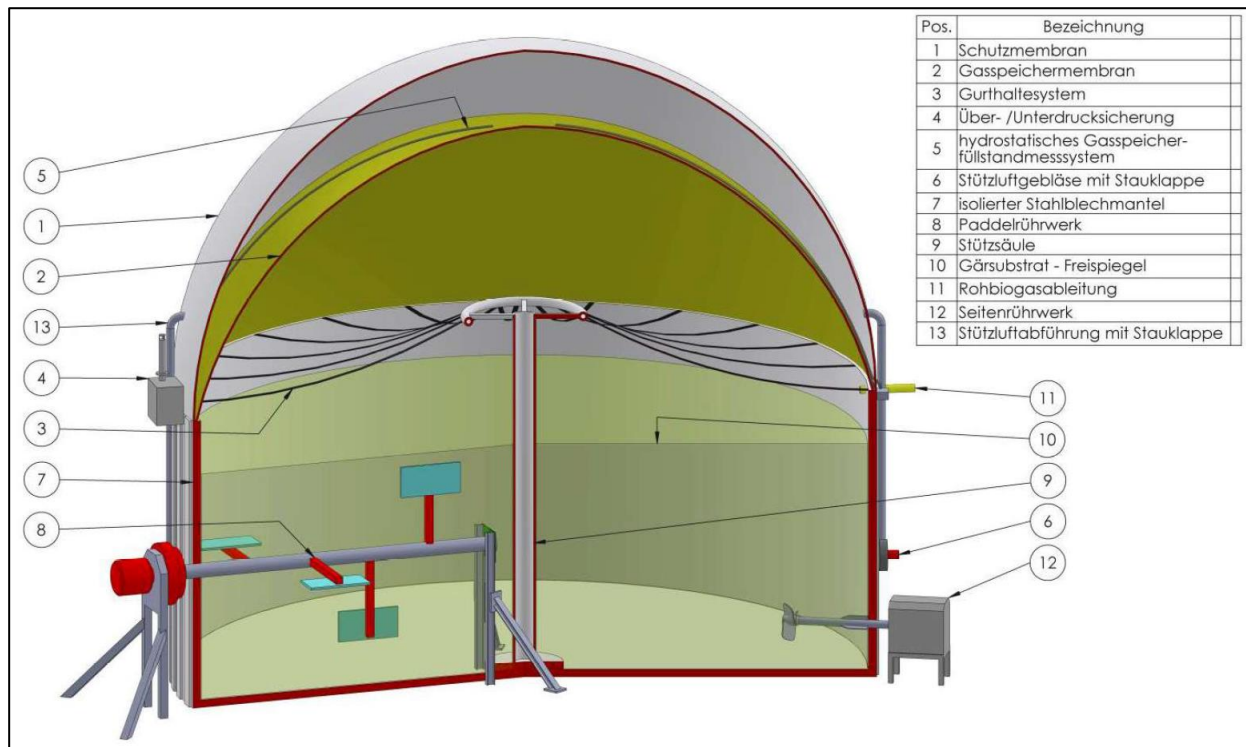


Abbildung 5: Fermenter mit integriertem, pneumatisch vorgespannten Doppelmembranspeicher (©DBFZ, Stur et al. 2017)

Die Gasprobenahme erfolgte von oben in verschiedenen Tiefen im Gasraum des Festdachfermenters. Hierfür wurde ein Edelstahlrohr mit Außendurchmesser 10 mm durch eine gasdichte Verschraubung eingeführt und so in unterschiedlichen Gasraumhöhen Proben entnommen (vgl. Abbildung 4). Um eine Verwirbelung und damit ein Aufbrechen der eventuellen Schichtung weitgehend zu vermeiden, wurde der Volumenstrom der Normgaspumpe auf 2 L min^{-1} eingestellt und der Volumenstrom des genutzten Biogasmonitors lag bei maximal $0,52 \text{ L min}^{-1}$. Die durchschnittliche Biogasproduktion belief sich im Fall (1.) auf ca. 5.000 L min^{-1} (ca. $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), bzw. im Fall (2.) einer Restgasproduktion von ca. 170 L min^{-1} (ca. $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Die Gasproduktion im Fall (2.) unterliegt laut technischem Leiter der FBGA einer erhöhten Unsicherheit, da sich die Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze befanden. Im Fall (1.) ist also davon auszugehen, dass die abgesaugte Probenmenge keinen wesentlichen Einfluss auf die örtliche Gaszusammensetzung nimmt. Auch im Fall (2.) sind die entnommenen Probenmengen trotz sehr geringer Biogasproduktion noch vernachlässigbar gering. Während der ersten Messung am 12.11.2014 war keine Schaumbildung zu beobachten, während der zweiten Messung am 21.11.2014 bildete sich hingegen eine Schaumschicht bis zum Rührwerksflügel aus.

Die H₂S-Messungen wurden nach den folgenden Schemata durchgeführt:

■ Messung am 12.11.2014:

- Messung direkt am Edelstahlrohr mittels BM 5000. Anschließend erfolgt das Spülen mit Frischluft.
- Messung nach Probenahmeleitung und einem Gaskühler (PSS5, Fa. M&C TechGroup GmbH, Ratingen, Deutschland) mittels BM 5000. Anschließend erfolgt erneut das Spülen mit Frischluft.
- Messung aus einem Gassack (Probenvolumen 30 L, Probenahme nach Probenahmeleitung und Gaskühlung mittels Normgaspumpe (GS 312, Fa. Sarstedt, Nürnberg, Deutschland), Probenanalytik mittels AWITE Gasanalysesystem
- Messung in der Sammelgasleitung mittels AWITE. Die Probenahme erfolgt ca. 2 m entfernt von der Rohrverbindung zum betrachteten Fermenter.

■ Messung am 21.11.2014:

- Es wurde dieselbe Verfahrensweise wie unter dem ersten Punkt beschrieben, angewandt. Zusätzlich wurde nach der Analyse am AWITE mit der Restgasprobe im Gassack nochmals eine Vergleichsmessung mit dem BM 5000 durchgeführt.

Diese Verfahrensweise wurde bei allen Einstichtiefen angewandt. Dabei wurden Eintauchtiefen in den Gasraum von 140 cm (effektiv, abzüglich Probennahmestutzen), 125 cm, 100 cm, 75 cm und 50 cm von unten nach oben beprobt. Die Gasprobenahme am Hauptfermenter der FBGA ist in Abbildung 4 dargestellt.

Vor Beginn der Messungen wurden die Gassäcke mit Stickstoff gespült und anschließend durch die Normgaspumpe evakuiert. Zudem wurde der H₂S-Sensor des tragbaren Biogasmonitors vor Beginn der Messungen mit einem 2.500 ppm H₂S-Prüfgas kalibriert. Im Untersuchungszeitraum wurden die atmosphärischen Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftdruck) mittels Datenlogger (SD 700, Fa. Extech, Nashua, USA) aufgezeichnet.

3.2.2 Ergebnisse der H₂S-Messungen

Die atmosphärischen Randbedingungen beider Messtage sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Atmosphärische Randbedingungen

	12.11.2014	21.11.2014
Lufttemperatur (°C)	11,8 ± 0,7	7,5 ± 0,4
Luftdruck (hPa)	990,4 ± 0,1	1012,0 ± 0,6

Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen, die hinsichtlich der Querempfindlichkeit zu H₂S zu berücksichtigen sind, werden in Tabelle 9 dargestellt. Die im Untersuchungszeitraum gemessenen H₂-Konzentrationen fielen sehr gering aus, so dass davon auszugehen ist, dass die Querempfindlichkeit der H₂S-Sensoren die Konzentrationsmessungen nicht bzw. vernachlässigbar gering beeinflusst hat.

Tabelle 9: H₂-Konzentration während beider Messphasen

Eintauchtiefe in cm		H ₂ -Konzentrationen in ppm			
		Messung mit Gassack (AWITE)		Messung aus Probenahmeleitung des Fermenters (AWITE)	
		12.11.2014	21.11.2014	12.11.2014	21.11.2014
140	26	12		Mittelwert:	Mittelwert:
125	23	11		28	11
100	26	12		Standardabweichung: ± 1	Standardabweichung: ± 0
75	26	12		n = 5	n = 5
50	26	12		(11:00 – 15:00 Uhr)	(11:00 – 15:00 Uhr)

Die Ergebnisse beider Messungen sind in den Tabellen 10 und 11 dargestellt. Bei Messung 1 vom 12.11.2014 zeigte sich anhand der Daten des BM 5000 sowohl bei der Direktmessung als auch nach dem Gaskühler eine leichte Tendenz zur Konzentrationsschichtung von H₂S. Die Konzentrationen stiegen von jeweils 337 bzw. 322 ppm auf 349 bzw. 340 ppm. Die Differenzen zwischen höchster und niedrigster gemessener Konzentration liegen somit nur bei 12 bzw. 18 ppm und damit noch deutlich innerhalb der Messunsicherheit des BM 5000. Die Messergebnisse sind zudem vergleichbar mit dem Ergebnis aus der fest installierten Probenahmeleitung des Fermenters. Die dort gemessene Konzentration am AWITE beträgt im Untersuchungszeitraum im Mittel 339 ppm. Die Messungen am AWITE auf Basis der Gassackproben zeigten ebenfalls eine Tendenz zur Schichtung, jedoch auch deutlich geringere Konzentrationen von H₂S. Nach Betrachtung der gemessenen Sauerstoffkonzentrationen und der aufsummierten Gaszusammensetzung wurde ersichtlich, dass Luft mit in die Gassäcke gezogen worden sein muss, was zu einem geringeren H₂S-Gehalt und die Messung verfälscht hat. Dieser Effekt zeigt sich besonders gut im Vergleich des Messwertes in der Eintauchtiefe 50 cm mit den anderen. Bei dieser Gasprobe konnte kein Luftsauerstoff nachgewiesen werden und die Konzentrationsdifferenz zu den anderen Resultaten der Eintauchtiefe 50 cm fiel deutlich geringer aus als bei den anderen Eintauchtiefen. Zusammenfassend betrachtet zeigt die Direktmessung mit dem BM 5000 die beste Übereinstimmung mit den Ergebnissen der fest installierten Probenahmestelle des Fermenters.

Tabelle 10: Messergebnisse vom 12.11.2014

H ₂ S-Konzentrationen in ppm				
Eintauchtiefe in cm	Direktmessung	Messung nach Gaskühler	Messung mit Gassack	Messung aus Probenahmeleitung des Fermenters (AWITE)
	(BM 5000)	(BM 5000)	(AWITE)	
140	337	322	233 (1,0 % ¹ ; 92,6 % ²)	Mittelwert:
125	340	327	259 (1,8 % ¹ ; 90,9 % ²)	339
100	346	332	276 (1,2 % ¹ ; 92,7 % ²)	Standardabweichung: ± 6
75	349	337	283 (1,2 % ¹ ; 93,9 % ²)	n = 5
50	349	340	294 (0,0 % ¹ ; 98,5 % ²)	(11:00 – 15:00 Uhr)

¹ ... Im Gassack gemessener Sauerstoffgehalt in Vol.-%

² ... Summe aus CH₄-, CO₂- und O₂-Gehalt in Vol.-% (Differenz zu 100 % entspricht dem N₂-Gehalt)

Vor dem Hinblick der geringen Konzentrationsdifferenzen zwischen den einzelnen Eintauchtiefen und der Eintragung von Luft in die Gassäcke wurde beschlossen eine zweite Validierungsmessung durchzuführen. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Messergebnisse vom 21.11.2014

Eintauchtiefe in cm	H ₂ S-Konzentrationen in ppm				
	Direkt- messung	Messung nach Gaskühler	Messung mit Gassack	Messung mit Gassack	Messung aus Probe- nahmeleitung des Fermenters
	(BM 5000)	(BM 5000)	(AWITE)	(BM 5000)	(AWITE)
140	338	323	320 (0,0 % ¹ ; 99,7 % ²)	302 (0,0 % ¹ ; 101,3 % ²)	Mittelwert:
125	341	331	303 (0,5 % ¹ ; 98,0 % ²)	292 (0,3 % ¹ ; 99,4 % ²)	345
100	337	328	319 (0,0 % ¹ ; 99,5 % ²)	308 (0,0 % ¹ ; 101,4 % ²)	Standardabweichung: ±
75	335	330	319 (0,0 % ¹ ; 99,5 % ²)	308 (0,0 % ¹ ; 101,3 % ²)	16
50	335	330	324 (0,0 % ¹ ; 99,6 % ²)	311 (0,0 % ¹ ; 101,3 % ²)	n = 5
					(11:00 – 15:00 Uhr)

¹ ... Im Gassack gemessener Sauerstoffgehalt in Vol.-%
² ... Summe aus CH₄-, CO₂- und O₂-Gehalt in Vol.-% (Differenz zu 100 % entspricht dem N₂-Gehalt)

Im Rahmen dieser Messung wurde auch die Probenahme validiert. Für jede Eintauchtiefe wurde nach der Direktmessung und der Messung nach Gaskühler die Normgaspumpe mit Probegas für zwei bis drei Minuten gespült und anschließend der Gassack angeschlossen. Nach Beendigung der Probenahme des entsprechenden Gassackes wurden die Schlauchzuleitungen zur Normgaspumpe abgeklemmt, um ein Eindringen von Luft in den Probenahmeweg zu vermeiden.

Die in Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Probenahme der Gassäcke bei entsprechender Sorgfalt ohne Sauerstoff- bzw. Luftertrag erfolgen können. Nur bei Eintauchtiefe 125 cm wurde ein geringer Sauerstoffgehalt festgestellt. Eine Schichtung konnte durch keine Probenahme- bzw. Analysemethodik nachgewiesen werden. Es fällt auf, dass auch die Ergebnisse des BM 5000 bei der Messung der Gassackprobe etwas geringfügiger ausfallen als bei der Direktmessung und der Messung nach Gaskühler. Es ist also anzunehmen, dass keine vollkommen (H₂S)-verlustfreie Gasprobenahme in den Gassack möglich war.

Auch bei Messung 2 zeigt sich schließlich, dass die Direktmessung mit dem BM 5000 die beste Übereinstimmung mit den Ergebnissen der fest installierten Probenahmestelle des Fermenters bietet.

Aus den Ergebnissen der beiden durchgeführten Messungen lässt sich keine Schichtung der H₂S-Konzentration erkennen. Aufgrund der nicht gänzlich verlustfreien Probenahme mit Gassäcken und der Schwierigkeit des Transportes bei potenziell hohen Konzentrationen, war aus Sicht der Autoren die Direktmessung mit einem tragbaren Handgerät (regelmäßige Kalibrierung mit Prüf- und Nullgas sowie noch nicht gealterte Sensoren vorausgesetzt) die beste Variante zur Messung der H₂S-Konzentration in Fermentern. Als Probenahmestellen bieten sich beispielsweise die Stutzen an den Überdrucksicherungen einiger Hersteller (z. B. Heeren Hepolan GmbH) sowie am Gasverteilsystem einer Biogasanlage an. Dies kann unter Berücksichtigung der gut übereinstimmenden Messergebnisse zwischen Direktmessung und der Messung aus der fest installierten Probenahmeleitung des Fermenters geschlossen werden. Dabei sind jedoch in jedem Fall die Art des Entschwefelungsverfahrens und die exakte Stelle des Probenahmepunktes zu berücksichtigen.

3.2.3 Zusammenfassung

Beim Hauptfermenter 3.2 der untersuchten FBGA lagen keine interne Entschwefelung und damit eine durch technische Entschwefelungsverfahren unbeeinflusste H_2S -Konzentration vor. Die erhaltenen Messergebnisse lassen den Schluss zu, dass eine im Normalbetrieb befindliche (NawaRo-) Biogasanlage keine wesentliche Schichtung der Gaskonzentrationen, bezogen auf Schwefelwasserstoff, aufweist. Die beobachtete geringe Schichtung liegt bei direkter Messung am Fermenter bei maximal 12 bzw. 18 ppm und konnte in der Wiederholungsmessung nicht bestätigt werden.

4 Methodische Durchführung

4.1 Anlagenauswahl

Anhand der unter Kapitel 3 dargestellten Untersuchungen an der FBGA des DBFZs wurde festgestellt, dass die Direktmessung mittels mobilen Gasanalysator mit elektrochemischer Messzelle an einer geeigneten Probenahmestelle der Biogasanlagen die messtechnisch sinnvollste Option darstellt. Dennoch wurden im Rahmen der Konzentrationsmessungen stichprobenartig Biogasproben in Gassäcken entnommen und am DBFZ an einer stationären Biogasanalyse analysiert (vgl. Kapitel 4.2). Die Festlegung der auszuwählenden Biogasanlagen richtet sich nach der Verfügbarkeit von Probenahmestellen, der Art der Entschwefelung sowie der zu vergärenden Substrate. In anlagentechnischer Hinsicht beschränkten sich die Konzentrationsmessungen auf integrierte, pneumatisch vorgespannte Gasspeicher, da sich diese am Markt weitgehend durchgesetzt haben.

Die Verfügbarkeit von geeigneten Probenahmestellen war ein besonders wichtiger Faktor für die Durchführung der Konzentrationsmessungen. Diese wurden im Einzelfall und nach Vorauswahl von potenziell geeigneten Anlagen gesichtet. Mögliche Probenahmestellen sind:

■ Über-/Unterdrucksicherung:

- Je nach Ausstattung der verfügbaren Über-/Unterdrucksicherungen gibt es Anschlüsse zur Gasprobenahme, die im Idealfall für eine Direktmessung geeignet sind.

■ Probenahmestellen an den Biogasleitungen:

- Häufig haben Biogasanlagen an den Biogasleitungen der einzelnen gasdichten Behälter, die das Rohbiogas aus den Gasspeichern zur Gasverwertung transportieren, Kugelhähne, die sich als individuelle Probenahmestelle für die Konzentrationsmessung eignen.

■ Probenahmestellen an der stationären Biogasanalyse:

- Praxisanlagen haben häufig eine eigene Biogasanalyse installiert. Je nach Anlage können dabei die Probenahmestellen variieren. Im Einzelfall wird die Biogaszusammensetzung also nur unmittelbar vor dem BHKW analysiert oder im Idealfall behälterspezifisch wie an der FBGA realisiert. Diese behälterspezifischen Probenahmestellen wären dann nutzbar für Direktmessungen, haben aber den Nachteil langer Probenahmestrecken.

Die Biogasanlagen wurden so ausgewählt, dass sie weitgehend die in der Praxis eingesetzten Entschwefelungsverfahren aufweisen. Tabelle 12 gibt die Anwendungshäufigkeit der typischen Entschwefelungsverfahren im Anlagenbestand auf Basis der DBFZ Betreiberbefragung an.

Tabelle 12: Einsatzhäufigkeit der Verfahren zur Gasreinigung/-entschwefelung, ermittelt aus der jährlichen DBFZ Betreiberbefragung, Mehrfachnennungen möglich (Witt et al. 2012)

	Biologisch, intern (Zugabe von Luftsauerstoff)	Chemisch, intern (Sulfidfällung)	Biologisch, extern	Aktivkohle- adsorber	Sonstige Verfahren
Anzahl der Rückmeldungen	591	212	41	268	8
Anteil an Rückmeldungen (%), (n = 694)	85,2	30,5	5,9	38,6	1,2

Die untersuchten Anlagen haben folgende Entschwefelungsverfahren installiert:

- Biologisch, intern: 7 von 8 Anlagen (87,5 %)
- Biologisch, extern: 2 von 8 Anlagen (25 %)
- Chemisch, intern: 3 von 8 Anlagen (37,5 %)

Die Verwendung von Aktivkohleadsorbentien wurde bei der Anlagenauswahl nicht berücksichtigt, da diese verfahrenstechnisch in der Regel unmittelbar vor der Gasverwertung installiert sind, in den meisten Fällen nur die Feinentschwefelung sicherstellen sollen und damit nicht als alleiniges Entschwefelungsverfahren genutzt werden. Damit haben sie keinen Einfluss auf die H₂S-Konzentration in den Gasspeichern von Biogasanlagen. Die ausgewählten Anlagen können hinsichtlich der verwendeten Entschwefelungsverfahren als repräsentativ für den Anlagenbestand betrachtet werden.

Weiterhin wurde bei der Auswahl der zu untersuchenden Biogasanlagen ebenfalls berücksichtigt, dass sie dem weitgehend in der Praxis eingesetzten Substratmix widerspiegeln. Tabelle 13 gibt den mittleren Substratmix für verschiedene Leistungsbereiche im Anlagenbestand auf Basis der DBFZ Betreiberbefragung an. Im Mittel weist der überwiegende Teil der befragten Biogasanlagen massebezogen ein ausgeglichenes Einsatzstoffverhältnis von Wirtschaftsdüngern und NawaRo auf. Im unteren Leistungsbereich verschiebt sich das Verhältnis zugunsten von Wirtschaftsdüngern und im oberen Leistungsbereich zugunsten von NawaRo. Der Einsatz von Bioabfällen spielt eine untergeordnete Rolle, ist jedoch nicht vernachlässigbar.

Tabelle 13: Mittlerer Substratmix (massebezogen) in Biogasanlagen bezogen auf die installierte elektrische Anlagenleistung (Witt et al. 2012)

Installierte elektrische Anlagenleistung* (kW _{el})	Substratmix – Mittelwert (%)				Berücksichtigte Rückmeldungen (Anzahl)
	NawaRo	Wirtschaftsdünger	Bioabfall	Industr./landw. Reststoffe	
≤ 70	21	79	0	0	47
71 – 150	44	53	2	1	52
151 – 500	51	45	3	1	343
501 – 1.000	60	32	7	1	163
> 1.000	58	21	17	1	44

*installierte Gesamtleistung am Anlagenstandort

Die für die Messungen ausgewählten Biogasanlagen hatten folgende Einsatzstoffzusammensetzungen:

- Überwiegender Einsatz von Wirtschaftsdüngern (mehr als 70 Masse-%) im Mix in Co-Vergärung mit NawaRo: 4 von 8 Anlagen
- Gleicher Einsatz von Wirtschaftsdüngern und NawaRo in Co-Vergärung (jeweils 40 – 60 Masse-%): 3 von 8 Anlagen
- Überwiegender Einsatz von Bioabfällen: 1 von 8 Anlagen

Bei sieben von acht untersuchten Anlagen handelt es sich um typische, landwirtschaftliche Anlagen, die hinsichtlich ihres Substrateinsatzes als repräsentativ für den Biogasanlagenbestand in Deutschland angesehen werden können. Auf Anlagen, die mit überwiegendem oder ausschließlichen NawaRo-Einsatz betrieben werden, wurde im Rahmen der Messungen verzichtet, da diese aufgrund der geringen Schwefelfrachten in den typischen NawaRo-Substraten im Vergleich zu Wirtschaftsdüngern eine geringere Relevanz für die vorliegen-

de Fragestellung hatten. Zudem wurde eine Bioabfallvergärungsanlage in das Messprogramm aufgenommen, da auch Bioabfälle relevante Schwefelfrachten mit sich bringen können und diese besonders abhängig von der saisonalen Zusammensetzung des Abfalls sind.

Aufgrund der spezifischen Voraussetzungen für die zu untersuchenden Anlagen wurden nicht ausschließlich BGA, die dem Störfallrecht unterliegen, untersucht, sondern auch Anlagen, die die Schwellengröße von 10.000 kg Biogasspeicherkapazität nicht überschreiten. Da die Konzentrationsmessungen für jeden Gasspeicher separat durchgeführt wurden und die H₂S-Konzentration im Rohbiogas hauptsächlich vom Substrat und dem Entschwefelungsverfahren abhängt, sind die Ergebnisse von „Nicht-Störfallanlagen“ trotzdem auf „Störfallanlagen“ übertragbar. Zudem wurden nicht ausschließlich Biogasanlagen in Sachsen untersucht, sondern Anlagen im gesamten mitteldeutschen Raum. Die Auswahl der Messphasen erfolgte in Abstimmung mit den Anlagenbetreibern und hing im Wesentlichen vom Anlagenzugang sowie der Berücksichtigung saisonaler Schwankungen (Substrat, atmosphärische Umgebungsbedingungen) ab.

4.2 Verwendete Messtechnik

4.2.1 Tragbarer Biogasmonitor

Der zur Durchführung der H₂S-Konzentrationsmessungen (Direktanalytik) an den Praxis-BGA verwendete Biogasmonitor (BM) war das Modell BM 2000 (Fa. Geotechnical Instruments, Leamington Spa, UK). Das Messgerät wird in Abbildung 6 dargestellt.



Abbildung 6: Am DBFZ verfügbare Biogasmonitore (links BM 2000)

Die Kenndaten des Messgerätes sowie die herstellerseitig angegebenen Messbereiche und Messunsicherheiten sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 14: Kenndaten des verwendeten Biogasmonitors

Kenndaten Biogasmonitor	Herstellerangaben
Gerät:	Tragbarer Biogasmonitor
Hersteller:	Geotechnical Instruments Ltd (UK)
Lieferant:	ANSYCO Analytische Systeme u. Komponenten GmbH (Deutschland)
Typ:	BM 2000 (vgl. linkes Gerät in Abbildung 6)
Fördervolumen Probenahmepumpe:	0,3 l min ⁻¹
Integrierter Luftdrucksensor:	900 ... 1100 mbar (± 5 mbar)
Intervall der User-Kalibrierung (mit Prüfgas):	2x im Monat durch DBFZ
Explosionsschutz:	Ex II 2G EEx ibd IIA T1 Gb

Tabelle 15: Messbereich und Messunsicherheiten des BM 2000

	CH ₄ in Vol. %	CO ₂ in Vol. %	O ₂ in Vol. %	H ₂ S in ppm
Messbereich	0 – 100 (Infrarot)	0 – 100 (Infrarot)	0 – 25 (elektrochemisch)	0 – 10.000 (elektrochemisch)
Messunsicherheit	0 – 5 Vol. %	± 0,5	± 0,5	± 1,0
	5 – 15 Vol. %	± 1,0	± 1,0	± 1,0
	> 15 Vol. %	± 3,0	± 3,0	± 1,0

4.2.2 Stationäre Biogasanalyse

Neben der Direktanalytik mit dem tragbaren BM wurde **stichprobenartig** Rohbiogas in Gassäcke gezogen, zum DBFZ-Labor transportiert und an einem stationären Gasanalyzesystem, dem Awi Flex Serie 7 (vgl. Abbildung 7, Fa. Awite Bioenergie GmbH, Langenbach, Deutschland) sowie bei sehr hohen H₂S- und/oder H₂-Konzentrationen dem Awi Flex Cool+ (Fa. Awite Bioenergie GmbH, Langenbach, Deutschland), gemessen. Die Kenndaten sowie die Messbereiche und Messunsicherheiten der Geräte sind in Tabelle 16 bis Tabelle 18 dargestellt.



Abbildung 7: Stationäre Biogasanalyse Awi Flex Serie 7

Tabelle 16: Kenndaten der AWITE Gasanalyzesysteme

Kenndaten Stationäre Gasanalyse	Herstellerangaben
Gerät:	Stationäres Biogasanalysesystem
Hersteller/Lieferant:	Awite Bioenergie GmbH
Typ:	Awi Flex Serie 7 Awi Flex Cool+
Intervall der User-Kalibrierung:	Jährlich durch den Hersteller
Explosionsschutz:	Ex II 2/- GIIA

Tabelle 17: Messbereich und Messunsicherheiten des Analysators Awi Flex Serie 7

	CH ₄ in Vol. %	CO ₂ in Vol. %	O ₂ in Vol. %	H ₂ S in ppm	H ₂ in ppm
Messbereich	0 – 100 (Zweistrahlinfrarot)		0 – 25 (elektrochemisch)	0 – 3.000 (elektrochemisch)	0 – 5.000 (elektrochemisch)
Messunsicherheit	± 0,2 % rel. vom MBE		± 0,1 % rel. vom MBE	1,0 % rel. vom MBE	

Tabelle 18: Messbereich und Messunsicherheiten des Analysators Awi Flex Cool+

	CH ₄ in Vol. %	CO ₂ in Vol. %	O ₂ in Vol. %	H ₂ S in ppm	H ₂ in Vol. %
Messbereich	-	-	-	0 – 50.000 (elektrochemisch)	0 – 100 (elektrochemisch)
Messunsicherheit	-	-	-	1,0 % rel. vom MBE	

4.2.3 Atmosphärische Umgebungsbedingungen (Luftdruck/-temperatur)

Zur Erfassung der atmosphärischen Randbedingungen wurde je nach Verfügbarkeit entweder eine stationäre Wetterstation, welche in kompakter Bauform eine Windgeschwindigkeits-, Windrichtungs-, Temperatur- sowie Luftdruckmessung erlaubt oder ein tragbarer Klimadatenlogger zur Luftdruck- und Temperaturmessung verwendet. Die Wetterstation ist in Abbildung 8 dargestellt.



Abbildung 8: Stationäre Wetterstation

Tabelle 19: Messbereiche und Messunsicherheiten der Young Wetterstation

	Temperatur	Luftdruck	Windgeschwindigkeit	Windrichtung
Messbereich	- 50 bis 50 °C	500 bis 1.100 mbar	0 bis 40 m s ⁻¹	0 bis 360°
Messunsicherheit	± 0,3 °C (bei 0 °C)	± 0,3 mbar	± 1 % ± 0,05 m s ⁻¹	± 2°

Tabelle 20: Messbereiche und Messunsicherheiten des Klimadatenloggers Extech SD 700

	Temperatur	Luftdruck
Messbereich	0 – 50 °C	700 – 1.100 hPa
Messunsicherheit	± 0,8 °C	± 2 hPa (10,0 – 1.000,0 hPa) ± 3 hPa (1.000,1 – 1.100,0 hPa)

4.3 Messmethodik

4.3.1 Probenahme und Gasanalytik

Die Entwicklung des Messkonzeptes wurde in Kapitel 3 dargestellt. Die Untersuchung zeigte, dass die Probenahme an einer Gasleitung oder einer ÜUDS eines spezifischen Gasspeichers als repräsentativ für den gesamten Behälter betrachtet werden kann. Folglich wird sich für die Untersuchung an den Praxisanlagen auf diese verfügbaren Probenahmestellen beschränkt.

Die H₂S-Konzentrationen wurden in Anlehnung an die Voruntersuchungen an der FBGA mittels mobilen Biogasmonitors mit elektrochemischen H₂S-Sensor gemessen, da diese für die Messung des Rohbiogases über eine ausreichende Genauigkeit verfügen. Die verwendete Messtechnik mitsamt Angabe der Messunsicherheiten ist in Kapitel 4.2 aufgeführt.

Die H₂S-Konzentrationsmessungen wurden nach folgendem Vorgehen durchgeführt:

Der Biogasmonitor wurde soweit möglich arbeitstäglich mit verschiedenen H₂S-Prüfgasen (1.602 ppm, 498 ppm, 487 ppm und 197 ppm H₂S) vor und nach der Durchführung der Konzentrationsmessungen kalibriert. Dabei wurde die Kalibriervorrichtung SPE ppm (Fa. Hermann Sewerin GmbH, Gütersloh, Deutschland) verwendet. Die Durchführung der Kalibrierung ist in Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 9: Vor-Ort-Kalibrierung des verwendeten Biogasmonitors (vgl. Kapitel 4.2.1)

Dabei wird das Prüfgas aus einer Druckgasflasche mit angeschlossenem Druckminderer durch die Kalibriervorrichtung geleitet, die die Einstellung eines definierten Volumenstroms (0,3 L min⁻¹ entspricht dem Volumen-

strom der internen Gaspumpe) auf den Biogasmonitor ermöglicht, da Prüf- oder Messgas nicht mit Überdruck auf den Analysator gegeben werden darf. Aus dem gleichen Grund wurden die tatsächlichen Messstellen an den ÜUDS und den Biogasleitungen mit einem T-Stück ausgerüstet, so dass sich der Analysator im Messbetrieb nur die für ihn notwendige Menge Probengas ziehen musste. Überschüssiges Probengas hingegen entwich über die den offenen Stutzen des T-Stücks. Die Probenahme für jede Einzelmessung mit Prüfgas oder realem Biogas betrug jeweils 180 Sekunden. Nach jeder Messung wurde der Analysator mit Umgebungsluft gespült. Die Spülzeit wurde in Abhängigkeit der Höhe der gemessenen H_2S -Konzentrationen gewählt und bewegte sich zwischen 60 und 240 Sekunden. An jeder untersuchten Biogas-Probenahmestelle wurden jeweils fünf Einzelmessungen durchgeführt und dokumentiert. Sofern nach drei durchgeführten Einzelmessungen kein H_2S (0 ppm) nachweisbar war, wurde die Anzahl von Einzelmessungen auf drei reduziert. Parallel zu den Konzentrationsmessungen wurden Umgebungstemperatur und Luftdruck aufgezeichnet.

4.3.2 Probenahmestelle Gasleitung

Häufig befinden sich an den Gasleitungen, die aus den gasdichten Behältern heraus zu einem anderen Gasspeicher oder der Gasaufbereitung führen, Kugelhähne, an denen Biogasproben genommen werden können. Diese Probenahmestellen sind beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt.

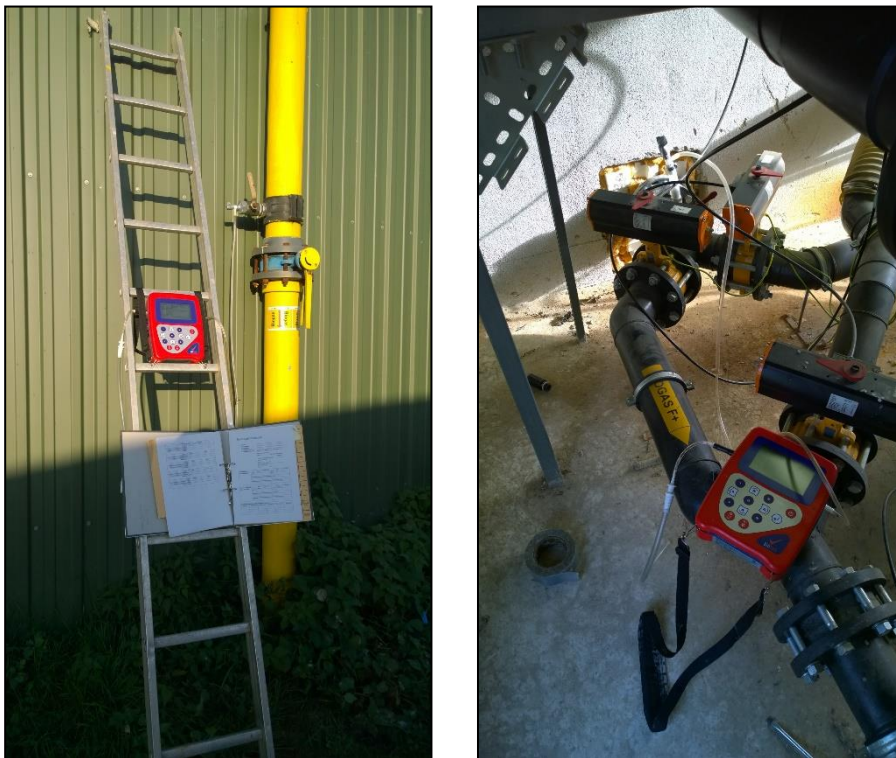


Abbildung 10: Probenahmestellen an den Biogasleitungen der jeweiligen gasdichten Gärbehälter (links: am Nachgärer BGA 1; rechts: am Nachgärer BGA 3)

4.3.3 Probenahmestelle Über-/Unterdrucksicherung

Neben den Kugelhähnen an den Biogasleitungen befinden sich auch an den ÜUDS der Gasspeicher häufig Gasprobenahmestellen, die für eine direkte Messung der Gaskonzentration genutzt werden können. Diese Probenahmestellen sind beispielhaft in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Probenahmestellen an den ÜUDS der jeweiligen gasdichten Gärbehälter (links: am Fermenter BGA 1; rechts: am Gärrestlager BGA 6)

5 Ergebnisse

5.1 Biogasanlage 1

5.1.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 1 wurde 2006 in Betrieb genommen, unterliegt den Bestimmungen des Störfallrechtes und vergärt Gülle, Mais- und Grassilage sowie Getreide. Abbildung 12 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

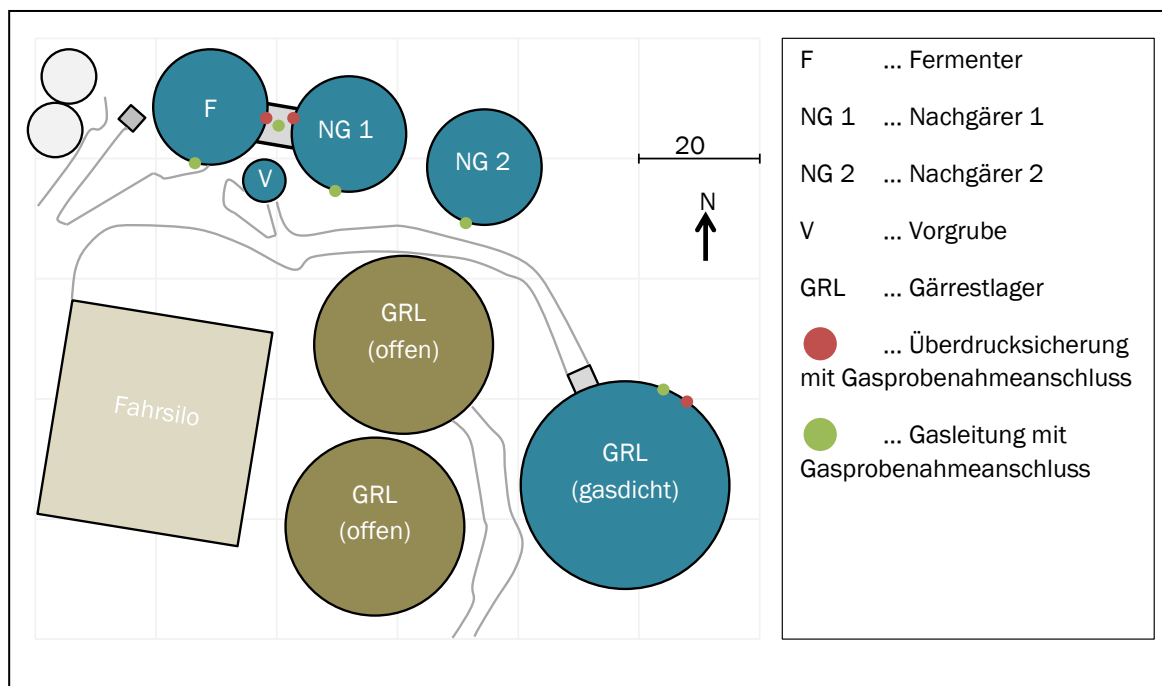


Abbildung 12: Skizze der BGA 1 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H_2S -Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einem Hauptfermenter (1.400 m^3), zwei in Reihe geschalteten Nachgärern (je 1.400 m^3) sowie einem gasdicht abgedeckten Gärrestlager (4.800 m^3), die jeweils aus Stahlbeton gefertigt sind. Die ersten drei Stufen verfügen über ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Das Gärrestlager hingegen hat ein einschaliges Foliendach mit Mittelstütze. Die Gülle wird über eine offene Vorgrube und die NawaRo über einen Feststoffbeschicker mit Schrägförderschnecke in den Hauptfermenter eingebracht. Der Hauptfermenter wird mit einem Paddel- und einem Tauchmotorrührwerk durchmischt. Die Nachgärer und das gasdichte Gärrestlager verfügen über je zwei Tauchmotorrührwerke. Wärme zur Temperierung des Hauptfermenters und der Nachgärer wird über die Abwärme der BHKWs bereitgestellt. Die Grobentschwefelung des Rohbiogases wird durch Luftinblasung in den Kopfraum der Fermenter und durch den Einsatz von Eisenhydroxid gewährleistet. Vor der Biogasnutzung in den BHKWs ($1 \times 350 \text{ kW}_{\text{el}}$, $1 \times 180 \text{ kW}_{\text{el}}$) erfolgt die Feinent Schwefelung durch einen Aktivkohlefilter.

An allen gasdichten Behältern sind Gasprobenahmestellen vorhanden; am Fermenter, Nachgärer 1 und dem gasdicht abgedeckten Gärrestlager jeweils an der ÜUDS und an den Biogasleitungen. Am Nachgärer 2 ist nur an der Biogasleitung eine geeignete Probenahmestelle vorzufinden.

5.1.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 58 % Rindergülle, 31 % Maissilage, 8 % Grassilage und 3 % Getreideschrot betrieben. Während der ersten Messphase war das gasdicht abgedeckte Gärrestlager aufgrund mehrerer Leckagen vom Gassystem abgetrennt und zur Atmosphäre hin offen. Daher war der Gasspeicher weitgehend geleert und die Biogaszusammensetzung gegenüber dem Normalbetrieb entsprechend verändert. Folglich wurde auf eine Untersuchung dieses Behälters in der ersten Messphase verzichtet. In den darauffolgenden Messphasen waren die Leckagen behoben und der Behälter wieder in das Gassystem integriert. Während der fünften Messphase war das BHKW aufgrund eines Blitzschlages außer Betrieb und die Gasabnahme wurde durch die stationäre Gasfackel gewährleistet. Während der Messungen war dennoch die Überdrucksicherung des Hauptfermenters aktiv. In den sonstigen Messphasen befand sich BGA 1 dem Normalbetrieb. Die Rührintervalle in den gasdichten Behältern sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 1

Behälter	Rührwerk	Betriebszeit
Hauptfermenter	Paddelrührwerk	40 min Stillstand, 7 min Betrieb
Hauptfermenter	Tauchmotorrührwerk	40 min Stillstand, 10 min Betrieb
Nachgärer 1/2	Tauchmotorrührwerk	70 min Stillstand, 10 min Betrieb
Gasdichtes Gärrestlager	Tauchmotorrührwerk	90 min Stillstand, 10 min Betrieb

Tabelle 22: Betriebszustände an BGA 1 während der Messphasen

Datum	Besonderheiten
05.11.2015	Das gasdichte Gärrestlager war aufgrund von Leckagen vom Gassystem abgetrennt.
02.12.2015	Während der Messung am Fermenter hat dessen ÜUDS kurzzeitig abgeblasen.
10.02.2016	---
05.04.2016	Während der Messung am Fermenter hat dessen ÜUDS abgeblasen.
15.06.2016	BHKW-Ausfall und Fackelbetrieb. Während der Messung am Fermenter hat dessen ÜUDS abgeblasen. Teilweiser Ausfall der Rührwerke unmittelbar vor Beginn der Messungen.

5.1.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der fünf durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 23 gelistet.

Tabelle 23: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 1

	Mittelwert ± Standardabweichung				
	05.11.2015	02.12.2015	10.02.2016	05.04.2016	15.06.2016
Lufttemperatur (°C)	18,6 ± 1,2	11,2 ± 0,2	8,3 ± 1,0	18,1 ± 2,2	26,8 ± 2,3
Luftdruck (hPa)	996,8 ± 0,1	1002,3 ± 0,4	969,3 ± 0,3	978,0 ± 0,5	976 ± 0,3
n	150	285	249	17.720	460

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 24 und Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 24: Rohgaskonzentrationen an BGA 1

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE Awiflex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Fermenter, ÜUDS	05.11.2015	50,9	43,9	0,1	5,3	51,7	42,5	0,6	5,2
	02.12.2015	52,2	46,1	0,0	1,6	ng	ng	ng	ng
	10.02.2016	53,0	45,9	0,0	1,0	ng	ng	ng	ng
	05.04.2016	49,4	44,5	0,0	6,0	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	50,4	43,3	0,3	6,0	ng	ng	ng	ng
Fermenter, Gasleitung	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	02.12.2015	52,3	45,6	0,0	2,0	51,9	43,3	0,4	4,4
	10.02.2016	52,8	44,5	0,0	2,7	52,5	44,2	0,3	3,0
	05.04.2016	47,4	46,3	0,0	6,2	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	50,8	44,1	0,2	4,9	ng	ng	ng	ng
Fermenter, gesamt	Mittelwert:	51,0	44,9	0,1	4,0	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=9):	1,8	1,1	0,1	2,1	---	---	---	---
Nachgärer 1, ÜUDS	05.11.2015	50,3	42,9	0,4	6,5	50,4	41,2	1,2	7,3
	02.12.2015	50,7	45,3	0,4	3,6	ng	ng	ng	ng
	10.02.2016	54,4	45,1	0,3	0,2	ng	ng	ng	ng
	05.04.2016	56,9	42,5	0,5	0,1	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	54,3	42,5	0,7	2,4	ng	ng	ng	ng
Nachgärer 1, Gasleitung	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	02.12.2015	51,0	45,1	0,4	3,5	49,1	41,2	1,3	8,4
	10.02.2016	51,7	43,4	0,2	4,6	51,8	42,6	0,5	5,0
	05.04.2016	49,2	42,2	0,4	8,2	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	48,5	42,2	0,7	8,5	ng	ng	ng	ng
Nachgärer 1, gesamt	Mittelwert:	51,9	43,5	0,5	4,2	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=9):	2,8	1,3	0,2	3,1	---	---	---	---

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 24: Rohgaskonzentrationen an BGA 1 (Fortsetzung)

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE Awiflex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Nachgärer 2, Gasleitung	05.11.2015	50,8	41,3	0,4	7,5	52,1	41,2	0,7	6,1
	02.12.2015	52,6	44,1	0,3	3,0	52,3	42,0	0,6	5,1
	10.02.2016	50,4	45,7	0,2	3,7	50,1	43,9	0,8	5,2
	05.04.2016	48,4	41,1	0,7	9,8	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	48,9	43,6	0,4	7,1	ng	ng	ng	ng
	Mittelwert:	50,2	43,2	0,4	6,2	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=5):	1,7	1,9	0,2	2,8	---	---	---	---
Gärrestlager, ÜUDS	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	02.12.2015	51,4	40,3	0,7	7,6	ng	ng	ng	ng
	10.02.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	05.04.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	51,8	43,1	0,0	5,1	ng	ng	ng	ng
Gärrestlager, Gasleitung	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	02.12.2015	51,4	40,2	0,7	7,7	ng	ng	ng	ng
	10.02.2016	50,5	45,5	0,4	3,6	ng	ng	ng	ng
	05.04.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	15.06.2016	49,8	43,3	0,3	6,6	ng	ng	ng	ng
Gärrestlager, gesamt	Mittelwert:	51,0	42,5	0,4	6,1	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=5):	0,8	2,2	0,3	1,8	---	---	---	---

Tabelle 25: H₂S-Konzentrationen an BGA 1

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000				Gassackprobe mit AWITE Awi Flex			
		$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n	$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n
Fermenter, ÜUDS	05.11.2015	31	21	6	6	1	3		
	02.12.2015	29	15	6	ng	ng	ng		
	10.02.2016	15	20	5	ng	ng	ng		
	05.04.2016	157	39	5	ng	ng	ng		
	15.06.2016	150	44	5	ng	ng	ng		
Fermenter, Gasleitung	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng		
	02.12.2015	38	13	5	10	1	3		
	10.02.2016	49	11	5	49	3	3		
	05.04.2016	208	36	5	ng	ng	ng		
	15.06.2016	122	5	5	ng	ng	ng		
Fermenter, gesamt	Mittelwert:	89				---			
	Standardabweichung (n=9):	71				---			
Nachgärer 1, ÜUDS	05.11.2015	51	5	6	3	0	2		
	02.12.2015	4	3	5	ng	ng	ng		
	10.02.2016	91	6	5	ng	ng	ng		
	05.04.2016	76	14	5	ng	ng	ng		
	15.06.2016	37	9	5	ng	ng	ng		
Nachgärer 1, Gasleitung	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng		
	02.12.2015	8	7	5	0	0	3		
	10.02.2016	110	10	5	102	2	3		
	05.04.2016	75	12	5	ng	ng	ng		
	15.06.2016	0	0	5	ng	ng	ng		
Nachgärer 1, gesamt	Mittelwert:	50				---			
	Standardabweichung (n=9):	41				---			

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 25: H₂S-Konzentrationen an BGA 1 (Fortsetzung)

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000				Gassackprobe mit AWITE Awi Flex			
		$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n	$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n
Nachgärer 2, Gasleitung	05.11.2015	40	2	6	6	0	0	2	
	02.12.2015	101	5	5	5	66	2	3	
	10.02.2016	97	5	5	5	78	2	3	
	05.04.2016	0	0	3	3	ng	ng	ng	
	15.06.2016	0	0	3	3	ng	ng	ng	
	Mittelwert:	48				---			
	Standardabweichung (n=5):	50				---			
Gärrestlager, ÜUDS	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	02.12.2015	0	0	3	3	ng	ng	ng	
	10.02.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	05.04.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	15.06.2016	0	0	3	3	ng	ng	ng	
Gärrestlager, Gasleitung	05.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	02.12.2015	0	0	4	4	ng	ng	ng	
	10.02.2016	100	4	4	4	ng	ng	ng	
	05.04.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	15.06.2016	0	0	3	3	ng	ng	ng	
Gärrestlager, gesamt	Mittelwert:	20				---			
	Standardabweichung (n=5):	45				---			

Die im Schnitt höchste H₂S-Konzentration mit einem Wertebereich von 15 – 208 ppm wurde im Hauptfermenter nachgewiesen. In den beiden hintereinander geschalteten Nachgärern wurden Konzentrationen zwischen 0 – 110 und 0 – 101 ppm H₂S erreicht. Im gasdicht abgedeckten Gärrestlager wurden nur einmalig 100 ppm H₂S gemessen. Die H₂S-Konzentration über alle gasdichten Behälter von BGA 1 hinweg betrachtet, bewegt sich also auf einem Niveau bis zu 200 ppm. Dies ist auf die intensive interne Entschwefelung (Luft einblasung und Zugabe von Eisenhydroxid) der einzelnen Gasspeicher zurückzuführen.

Stichprobenartig in Gassäcken gezogene Gasproben, die am DBFZ in der stationären Biogasanalyse gemessen wurden, zeigten überwiegend noch einmal niedrigere H₂S-Konzentrationen gegenüber der Direktmessung mit dem BM 2000 (vgl. Tabelle 25), was vermutlich auf die erhöhten Sauerstoffgehalte und damit das Eindringen von Luft zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 24). Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Abweichungen in der gemessenen Konzentration bei diesen geringen H₂S-Konzentrationen auch durch die Messunsicherheiten beider Analysegeräte (5 % vom MBE beim BM 2000 und 1 % vom MBE beim AWITE Awi Flex) entstehen können.

5.2 Biogasanlage 2

5.2.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 2 wurde 2011 in Betrieb genommen und vergärt Rindergülle, Rinderfestmist, Maissilage sowie Silagereste. Abbildung 13 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

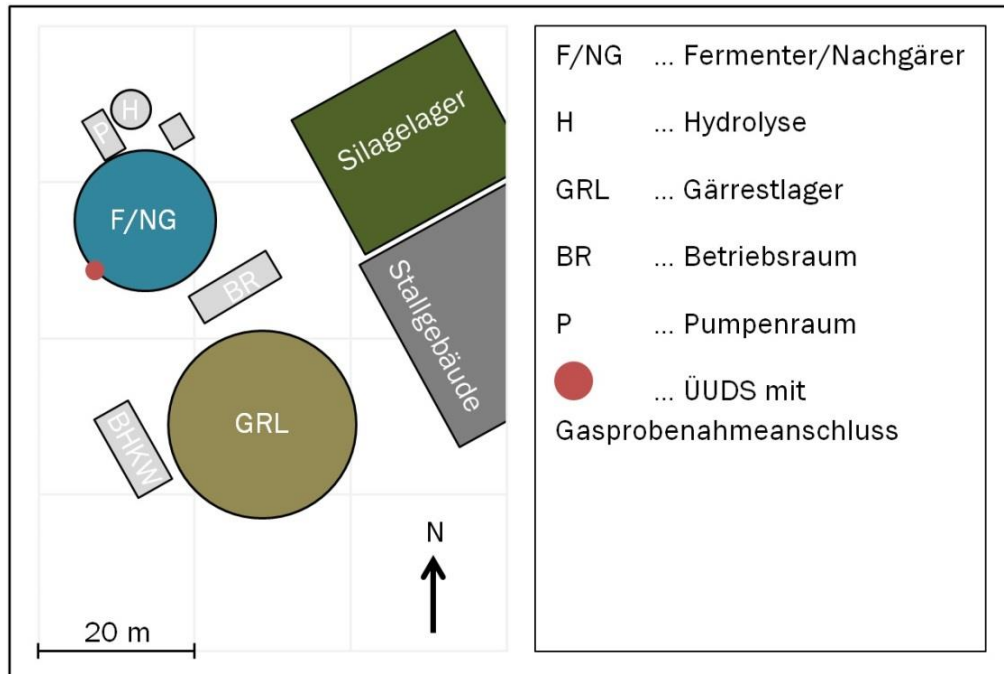


Abbildung 13: Skizze der BGA 2 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H_2S -Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einer nicht gasdicht ausgeführten Hydrolyse (70 m^3) sowie einem Fermenter (830 m^3) und einem Nachgärer (720 m^3), die in einem gemeinsamen Behälter integriert sind. Der Gärbehälter verfügt über ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Das Gärrestlager ist offen ausgeführt. Die Rindergülle wird in der Hydrolyse mit dem zuvor mechanisch zerkleinerten Rinderfestmist und der Maissilage vorversäuert und anschließend durch eine Förderpumpe in den Fermenter eingebracht. Der Fermenter und der Nachgärer werden rührwerklos durch das Einblasen von Biogas kontinuierlich durchmischt. Wärme zur Temperierung des Hauptfermenters und der Nachgärer wird über die Abwärme der BHKWs bereitgestellt. Die Grobentschwefelung des Rohbiogases wird durch Lufteinblasung in den Kopfraum der Fermenter und durch die Hydrolyse gewährleistet. Vor der Biogasnutzung im Zündstrahl-BHKW (180 kW_{el}) erfolgt die Feinentschwefelung durch einen Aktivkohlefilter. Am gasdichten Behälter ist eine Gasprobenahmestelle neben der ÜUDS vorhanden.

5.2.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 66 % Rindergülle, 25 % Maissilage, 7 % Rinderfestmist und 2 % Silagereste betrieben. Während allen Messphasen befand sich BGA 2 im Normalbetrieb. Die Durchmischung des Gärgemisches erfolgt kontinuierlich, ohne die Nutzung von Rührwerken, weshalb keine Rührintervalle angegeben werden können.

5.2.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der drei durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 26 gelistet.

Tabelle 26: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 2

	Mittelwert ± Standardabweichung			
	05.10.2015	07.10.2015	24.11.2015	24.02.2016
Lufttemperatur (°C)	17,0 ± 1,1	16,6 ± 0,7	3,3 ± 0,4	2,5 ± 0,9
Luftdruck (hPa)	980,4 ± 0,7	975,6 ± 0,3	986,8 ± 0,5	980,3 ± 0,7
n	11.362	16.200	143	18.647

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 27 und Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 27: Rohgaskonzentrationen an BGA 2

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE Awiflex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Fermenter/ Nachgärer, ÜUDS	05./07.10.2015	53,5	40,6	0,0	5,9	ng	ng	ng	ng
	24.11.2015	56,7	40,9	0,1	2,3	56,0	37,3	0,3	6,4
	24.02.2016	55,8	40,7	0,0	3,5	54,9	39,6	0,2	5,2
Mittelwert:		55,3	40,7	0,0	3,9	---	---	---	---
Standardabweichung (n=3):		1,6	0,2	0,0	1,8	---	---	---	---
Hydrolysegas (an der Rühr- werks- durchführung)	05./07.10.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	24.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	24.02.2016	9,1	61,0	6,7	23,1	6,2	54,4	7,4	32,0
Mittelwert:		---	---	---	---	---	---	---	---
Standardabweichung:		---	---	---	---	---	---	---	---

Tabelle 28: H₂S-Konzentrationen an BGA 2

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000				Gassackprobe mit AWITE Awi Flex			
		$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} in ppm	in	n	$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} in ppm	in	n
Fermenter/ Nachgärer, ÜUDS	05./07.10.2015	43	15	6	ng	ng	ng	ng	
	24.11.2015	71	12	4	18	1	3	3	
	24.02.2016	83	26	5	78	1	3	3	
Mittelwert:		66				---			
Standardabweichung (n=3):		20				---			
Hydrolysegas (Gasprobenahme an der Rührwerksdurchführung)	05.11.2015	ng	ng	ng	6.120	114	3	3	
	02.12.2015	ng	ng	ng	995	---	1	1	
	10.02.2016	154	7	3	102	0	2	2	
Mittelwert:		---			---				
Standardabweichung:		---			---				

Aufgrund der Vorversäuerung in der Hydrolyse und der internen Entschwefelung (Luftinblasung) Behälterkopfraum sind nur sehr geringe H₂S-Konzentrationen im Gasspeicher nachweisbar (vgl. Tabelle 28).

Per Direktmessung mit dem BM wurden zwischen 43 ± 15 ppm und 83 ± 26 ppm gemessen. In Gassäcken gezogene Gasproben, die am DBFZ in der stationären Biogasanalyse gemessen wurden, zeigten – analog BGA 1 – wieder geringere H₂S-Konzentrationen.

Die H₂S-Konzentrationen in der Hydrolyse (kein gasdichter Behälter) unterliegen sehr starken Schwankungen, können aber im Einzelfall sehr hoch sein (bis zu 6.120 ppm ± 114 ppm). Für eine belastbare Aussage zu H₂S-Gehalten in Hydrolysen müssen kontinuierliche Dauermessungen durchgeführt werden.

5.3 Biogasanlage 3

5.3.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 3 wurde 2006 in Betrieb genommen und vergärt Rindergülle, Maissilage, Grünlandsilage und Silagereste. Abbildung 14 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

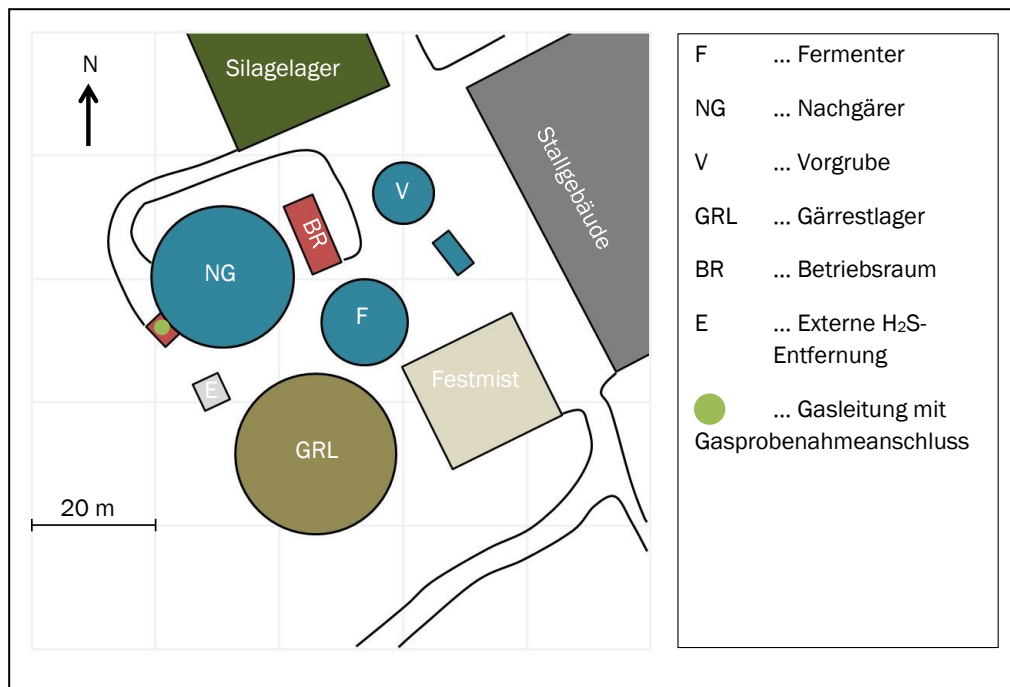


Abbildung 14: Skizze der BGA 3 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H₂S-Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einem stehenden Fermenter (2.000 m³) und einem Nachgärer (2.300 m³). Die Fermenter verfügt über ein Festdach und der Nachgärer über ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Die Gärrestlagerung erfolgt in einem offenen Behälter. Die Rindergülle wird in einer offenen Vorgrube mit den über einen Feststoffbeschicker mit Schrägförderschnecke eingebrachten NawaRo und Rinderfestmist vermengt, durchmischt und anschließend durch eine Pumpe in den Fermenter eingebracht. Der Hauptfermenter wird mit einem Zentralrührwerk durchmischt. Der Nachgärer verfügt über zwei Tauchmotorrührwerke. Wärme zur Temperierung des Hauptfermenters und des Nachgärers wird über die Abwärme des BHKWs bereitgestellt. Die Grobentschwefelung des Rohbiogases soll durch die Lufteinblasung in den Kopfraum des Nachgärers gewährleistet werden. Vor der Biogasnutzung im BHKW (330 kW_{el}) erfolgt die Feinentschwefelung durch einen externen chemisch-biologischen Wäscher und einen Aktivkohlefilter.

Am Hauptfermenter sind zum einen keine geeigneten Biogasprobenahmestellen vorhanden und zum anderen ist dieser als Festdachfermenter nicht geeignet für die Untersuchungen. Am Nachgärer hingegen ist an der Biogasleitung ein geeigneter Kugelhahn vorhanden.

5.3.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 78 % Rindergülle, 15 % Maissilage, 5 % Silagereste und 2 % Grünlandsilage betrieben. Während allen Messphasen befand sich BGA 3 im Normalbetrieb, allerdings mit der Besonderheit, dass die interne Entschwefelung (Lufteinblasung in den Kopfraum des Nachgärers) während der ersten Messphase (November 2015) vollständig außer Betrieb war. Das Tauchmotorrührwerk im Nachgärer wird viermal pro Tag für je acht Minuten betrieben.

5.3.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der vier durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 29 gelistet. In Messphase 3 sind die Daten aufgrund von Datenverlust (Speicherkarte defekt) nicht verfügbar.

Tabelle 29: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 3

	Mittelwert ± Standardabweichung			
	05.11.2015	27.01.2016	21.03.2016	19.09.2016
Lufttemperatur (°C)	13,8 ± 2,1	12,3 ± 0,8	---	15,3 ± 1,0
0Luftdruck (hPa)	1.008,1 ± 0,2	1003,6 ± 0,4	---	999,2 ± 0,1
n	165	362	---	14.106

Die gemessene Rohgaskonzentration und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 30 und Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 30: Rohgaskonzentrationen an BGA 3

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE AwiFlex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Nachgärer, Gasleitung	05.11.2015	58,5	40,1	0,0	1,1	ng	ng	ng	ng
	27.01.2016	53,6	41,1	0,4	4,7	51,5	38,5	1,5	8,3
	21.03.2016	53,5	39,2	0,8	6,4	ng	ng	ng	ng
	19.09.2016	55,3	36,9	0,6	7,1	53,9	35,4	1,7	9,0
Mittelwert:		55,2	39,3	0,5	4,8	---	---	---	---
Standardabweichung (n=4):		2,3	1,8	0,3	2,7	---	---	---	---

Tabelle 31: H₂S-Konzentrationen an BGA 3

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000				Gassackprobe mit AWITE Awi Flex			
		$\bar{c}_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	$\sigma_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	in	n	$\bar{c}_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	$\sigma_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	in	n
Nachgärer, Gasleitung	05.11.2015	2.927	60	5	5	---	---	---	---
	27.01.2016	2.114	26	6	6	1.735	15	3	3
	21.03.2016	1.306	18	5	5	---	---	---	---
	19.09.2016	598	9	5	5	511	8	3	3
Mittelwert mit 05.11.15:		1.736				---			
Mittelwert ohne 05.11.15:		1.339				---			
Standardabweichung (n=4):		1.007				---			
Standardabweichung (n=3, ohne 05.11.15):		759				---			

Trotz einer internen Entschwefelung durch Lufteinblasung in den Behälterkopfraum sind am Nachgärer der BGA 3 sehr hohe H₂S-Konzentrationen im Gasspeicher nachweisbar (vgl. Tabelle 31). Per Direktmessung mit dem BM 2000 wurden H₂S-Konzentrationen zwischen 596 ± 18 ppm und 2.927 ± 60 ppm gemessen. Die

höchste H₂S-Konzentration der ersten Messphase lässt sich auf die außer Betrieb befindliche interne Entschwefelung zurückführen. In den folgenden Messphasen sinken die gemessenen H₂S-Konzentrationen deutlich im Vergleich zur ersten Messphase. Gleichzeitig steigen die gemessenen O₂-Konzentrationen auf 0,4 - 0,8 Vol.-% (vgl. Tabelle 30), was die Wiederinbetriebnahme der internen Entschwefelung und die damit einhergehende Steigerung der Luftzufuhr zeigen. Daher werden für die Darstellung des Normalbetriebes nur die Messphasen 2 – 4 für die Mittelwertbildung herangezogen.

Die H₂S-Konzentrationen der Gassackproben sind um 17 bzw. 22 % geringer als die mit dem BM 2000 gemessenen Konzentrationen. Dies ist vermutlich auf das Eindringen von Luft (höhere O₂-Konzentration in den Gassäcken, vgl. Tabelle 30) während der Probenahme zurückzuführen.

5.4 Biogasanlage 4

5.4.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 4 wurde 2006 in Betrieb genommen und vergärt Rindergülle, Gras- und Ganzpflanzensilage sowie Getreidekorn. Abbildung 15 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

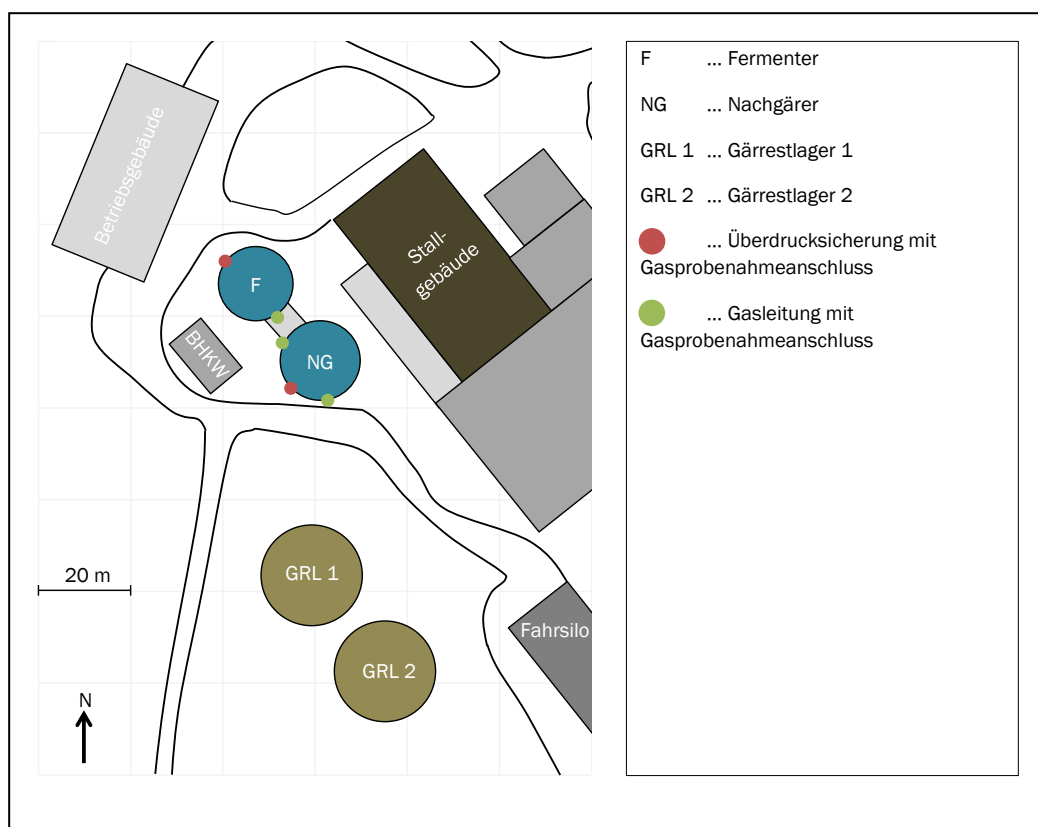


Abbildung 15: Skizze der BGA 4 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H₂S-Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einem Fermenter (2.195 m³) und einem Nachgärer (2.195 m³). Beide Behälter verfügen über ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Die Gärrestlagerung erfolgt in drei offenen Behältern. Die Rindergülle wird über eine Vorgrube in den Fermenter gepumpt und die NawaRo werden über einen Feststoffbeschicker mit Schrägförderschnecke eingebracht. Beide gasdichten Behälter verfügen über jeweils zwei Tauchmotorrührwerke. Wärme zur Temperierung des Fermenters und des Nachgärers wird über die Abwärme des BHKWs (250 kW_e) bereitgestellt. Die Grobentschwefelung des Rohbiogases erfolgt durch die Lufteinblasung in den Kopfraum der beiden gasdichten Behälter. Vor der Biogasnutzung im BHKW erfolgt die Feinentschwefelung durch einen externen Aktivkohlefilter. An beiden gasdichten Behältern sind geeignete Probenahmestellen durch die Biogasleitungen und die ÜÜDS gegeben.

5.4.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 85 % Rindergülle, 6 % Grassilage, 5,5 % Ganzpflanzensilage und 3,5 % Getreideschrot betrieben. Zum Zeitpunkt der Konzentrationsmessungen in der ersten Messphase (04.11.2015) befand sich BGA 4 nicht im Normalbetrieb. Dabei wurden am Nachgärer abschließende Arbeiten zum Tausch des Tragluftfoliendachs durchgeführt. Deshalb wurde dieser an diesem Tag erst wieder in das Gassystem eingebunden. Außerdem war die interne Entschwefelung der BGA 4 zu diesem Zeitpunkt nicht vollständig in Betrieb. Dementsprechend unterliegen die im Fermenter und Nachgärer gemessenen H₂S-Konzentrationen einem sehr spezifischen Betriebszustand. In den übrigen Messphasen befand sich BGA 4 wieder vollständig im Normalbetrieb. Die Rührintervalle in den gasdichten Behältern sind in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 32: Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 4

Behälter	Rührwerk	Betriebszeit
Fermenter	2x Tauchmotorrührwerk	20 min Stillstand, 10 min Betrieb
Nachgärer	2x Tauchmotorrührwerk	20 min Stillstand, 10 min Betrieb

5.4.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der vier durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 33 gelistet.

Tabelle 33: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 4

	Mittelwert ± Standardabweichung			
	04.11.2015	09.03.2016	05./06.09.2016	26.09.2016
Lufttemperatur (°C)	10,7 ± 1,4	3,8 ± 1,0	12,6 ± 0,6 / 16,2 ± 0,3	---
Luftdruck (hPa)	949,1 ± 0,2	944,3 ± 0,7	944,3 ± 0,7 / 954,1 ± 0,1	955,0 ± 1,0
n	14.700	577	19.490 / 5.523	24*

*Keine Verfügbarkeit einer Aufzeichnung der atmosphärischen Randbedingungen; Luftdruckdaten stammen vom BM 2000

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 34 und Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 34: Rohgaskonzentrationen an BGA 4

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE Awiflex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Fermenter, ÜUDS	04.11.2015	51,4*	45,2*	0,0*	3,3*	50,2*	43,0*	0,9*	5,9*
	09.03.2016	50,9	44,4	0,5	4,2	50,3	41,8	0,8	7,1
	05./06.09.2016	50,0	45,2	0,4	4,4	ng	ng	ng	ng
	26.09.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
Fermenter, Gasleitung	04.11.2015	51,2*	44,8*	0,0*	4,0*	50,2*	43,0*	0,9*	5,9*
	09.03.2016	50,7	44,3	0,6	4,4	50,5	41,7	1,0	6,8
	05./06.09.2016	49,6	46,0	0,2	4,3	47,3	43,2	1,3	8,1
	26.09.2016	49,1	43,8	0,5	6,5	ng	ng	ng	ng
Fermenter, gesamt	Mittelwert:	50,4	44,8	0,3	4,4	---	---	---	---
	Standardabweichung (n = 7):	0,9	0,7	0,2	1,0	---	---	---	---
Nachgärer, ÜUDS	04.11.2015	50,2*	39,4*	1,1*	9,3*	48,3*	36,6*	2,3*	12,8*
	09.03.2016	55,6	41,1	0,2	3,1	ng	ng	ng	ng
	05./06.09.2016	50,7	40,8	0,2	8,3	ng	ng	ng	ng
	26.09.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
Nachgärer, Gasleitung	04.11.2015	49,9*	39,2*	1,2*	9,7*	48,3*	36,6*	2,3*	12,8*
	09.03.2016	55,2	41,0	0,2	3,7	55,2	40,1	0,5	4,2
	05./06.09.2016	52,1	44,3	0,2	3,4	ng	ng	ng	ng
	26.09.2016	53,1	41,1	0,2	5,6	ng	ng	ng	ng
Nachgärer, gesamt	Mittelwert:	53,3	41,7	0,2	4,8	---	---	---	---
	Standardabweichung (n = 5, ohne 04.11.2015):	2,1	1,5	0,0	2,2	---	---	---	---

* Messergebnisse unterliegen besonderem Betriebszustand, da Nachgärer nach Wartungsarbeiten erst wieder ins Gassystem eingebunden wurde (erhöhte O₂-/N₂-Konzentration, verringerte H₂S-Konzentration) und die interne Entschwefelung im Fermenter außer Betrieb war (verringerte O₂-/N₂-Konzentration, erhöhte H₂S-Konzentration).

Tabelle 35: H₂S-Konzentrationen an BGA 4

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000			Gassackprobe mit AWITE Awi Flex		
		$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} in ppm	n	$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} in ppm	n
Fermenter, ÜUDS	04.11.2015	578*	22*	5	425*	1*	3
	09.03.2016	46	1	3	38	1	3
	05./06.09.2016	10	8	5	ng	ng	ng
	26.09.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng
Fermenter, Gasleitung	04.11.2015	494*	24*	4	425*	1*	3
	09.03.2016	42	5	5	39	1	3
	05./06.09.2016	72	2	5	73	1	3
	26.09.2016	81	4	5	ng	ng	ng
Fermenter, gesamt	Mittelwert mit 04.11.15*:		189	---			
	Mittelwert ohne 04.11.15:		50	---			
	Standardabweichung (n = 7)*:		239	---			
	Standardabweichung (n = 5, ohne 04.11.15):		28	---			
Nachgärer, ÜUDS	04.11.2015	0*	0*	3	0*	0*	3
	09.03.2016	64	17	5	ng	ng	ng
	05./06.09.2016	0	0	4	ng	ng	ng
	26.09.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng
Nachgärer, Gasleitung	04.11.2015	0*	0*	3	0*	0*	3
	09.03.2016	60	2	5	59	2	3
	05./06.09.2016	52	8	5	ng	ng	ng
	26.09.2016	66	4	5	ng	ng	ng
Nachgärer, gesamt	Mittelwert mit 04.11.15*:		34	---			
	Mittelwert ohne 04.11.15:		48	---			
	Standardabweichung (n = 7)*:		32	---			
	Standardabweichung (n = 5, ohne 04.11.15):		27	---			

* Messergebnisse unterliegen besonderem Betriebszustand, da Nachgärer nach Wartungsarbeiten erst wieder ins Gassystem eingebunden wurde (erhöhte O₂-/N₂-Konzentration, verringerte H₂S-Konzentration) und die interne Entschwefelung im Fermenter außer Betrieb war (verringerte O₂-/N₂-Konzentration, erhöhte H₂S-Konzentration).

Die erste Messphase an BGA 4 ist im Vergleich zu den anderen Messphasen aufgrund des speziellen Betriebszustandes differenziert zu betrachten. Per Direktmessung mit dem BM 2000 wurden in der ersten Messphase 494 ± 21 ppm (Gasleitung) bzw. 581 ± 22 ppm (ÜUDS) gemessen, während im Gasspeicher des Nachgärers kein H₂S nachweisbar war. Dabei ist jedoch der besondere Betriebszustand der Anlage zur berücksichtigen. Der Nachgärer wurde erst wieder in das Gassystem eingebunden und mit Biogas gespült, wodurch auch die höheren O₂-/N₂-Konzentrationen (vgl. Tabelle 39) zu erklären sind. Der Fermenter hingegen

verfügte zu diesem Zeitpunkt über keine in Betrieb befindliche interne Entschwefelung, die zu erhöhten H₂S-Konzentrationen führten.

Die weiteren Messphasen zeigen, dass an BGA 4 aufgrund der internen Entschwefelung durch Lufteinblasung vergleichbare H₂S-Konzentrationen zu den BGA 1, 2 und 5 nachweisbar waren (vgl. Tabelle 35). Per Direktmessung mit dem BM wurden in der zweiten Messphase 42 ± 5 ppm (Gasleitung) bzw. 46 ± 1 ppm (ÜUDS) gemessen. Im Nachgärer waren mit 64 ± 17 ppm (Gasleitung) bzw. 60 ± 2 ppm (ÜUDS) nahezu gleiche H₂S-Konzentrationen nachweisbar. In den weiteren Messphasen waren die gemessenen Konzentrationen weiterhin deutlich unter 100 ppm.

In Gassäcken gezogene Gasproben, die am DBFZ in der stationären Biogasanalyse gemessen wurden, zeigten – wie auch bei den anderen Anlagen – geringere Konzentrationen.

5.5 Biogasanlage 5

5.5.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 5 wurde 2009 in Betrieb genommen und vergärt im Wesentlichen Schweinegülle, Maissilage, Grassilage, Ganzpflanzensilage sowie in geringerem Maße Hühnertrockenkot, Jauche und Pferdemist. Abbildung 16 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

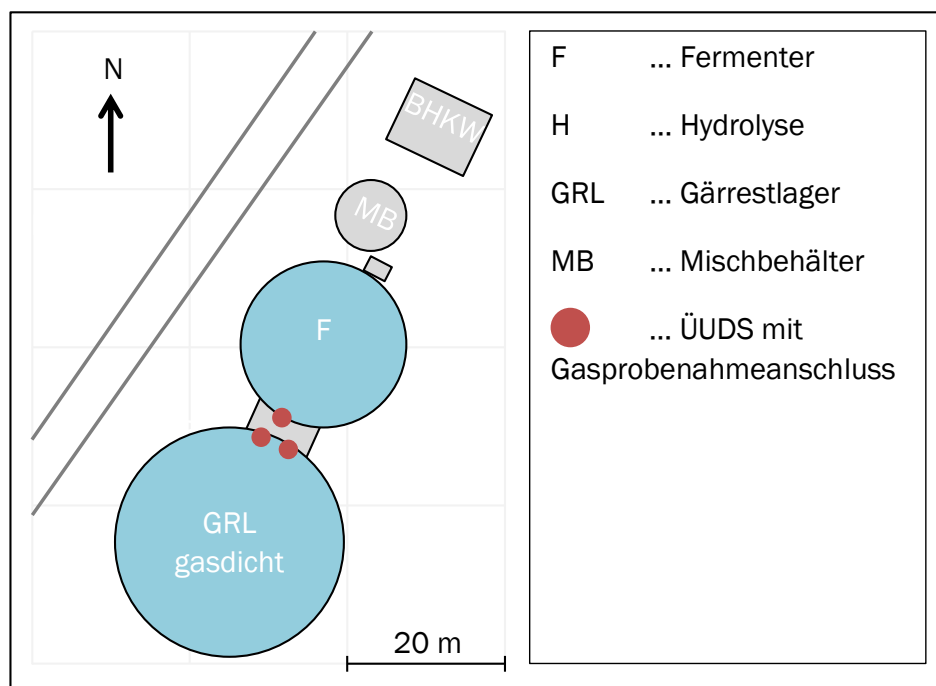


Abbildung 16: Skizze der BGA 5 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H₂S-Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einem Fermenter (1.775 m³) sowie einem gasdicht abgedeckten Gärrestlager (5.000 m³), die jeweils aus Stahlbeton gefertigt sind. Fermenter und Gärrestlager besitzen ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Die Gülle wird mittels Pumpe aus der Vorgrube bzw. dem Mischbehälter und die NawaRo über einen Feststoffbeschicker mit Schrägförderschnecke in den Hauptfermenter eingebracht. Der Hauptfermenter wird mit einem Großflügelrührwerk und einem Tauchmotorrührwerk durchmischt und das Gärrestlager mit drei Tauchmotorrührwerken. Wärme zur Temperierung des Hauptfermenters und des Nachgärers wird über die Abwärme der BHKWs (252 kW_{el} und 190 kW_{el}) bereitgestellt. Die Grobentschwefelung des Rohbiogases wird durch Lufteinblasung in den Kopfraum der Gasspeicher gewährleistet. Vor der Biogasanutzung im BHKW erfolgt die Feinent Schwefelung durch einen Aktivkohlefilter.

An allen gasdichten Behältern sind Gasprobenahmestellen vorhanden. Am Fermenter und dem beiden gasdicht abgedeckten Gärrestlager liegen diese jeweils an der ÜUDS der Gasspeicher vor, die über eine Plattform zwischen den Behältern erreichbar sind.

5.5.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 41 % Schweinegülle, 8 % Geflügelmist, 1 % Pferdemist, 42 % Maissilage, 7 % Grassilage und 1 % Getreidekorn betrieben. BGA 5 befand sich nur in der zweiten Messphase nicht im Normalbetrieb, in der es zu einem BHKW-Ausfall gekommen ist. Die ÜUDS der Gasspeicher haben in zwei Messphasen während der Messung ausgelöst (vgl. Tabelle 37). Die Rührintervalle in den gasdichten Behältern sind in Tabelle 44 dargestellt.

Tabelle 36: Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 5

Behälter	Rührwerk	Betriebszeit
Fermenter	1x Großflügelrührwerk, 1x Tauchmotorrührwerk	Großflügelrührwerk kontinuierlich, Tauchmotorrührwerk 70 min Stillstand, 30 min Betrieb
Gärrestlager	3x Tauchmotorrührwerk	70 min Stillstand, 30 min Betrieb

Tabelle 37: Betriebszustände an BGA 5 während der Messphasen

Datum	Besonderheiten
20.11.2015	---
22.01.2016	BHKW-Abschaltung aufgrund eines defekten Drucksensors in der Gasleitung. Die ÜUDS des Gärrestlagers bläst während der Konzentrationsmessung ab.
02.06.2016	---
12.09.2016	Die ÜUDS des Fermenters bläst während der Konzentrationsmessung ab.

5.5.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der drei durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 38 gelistet. In Messphase 2 konnten keine atmosphärischen Umgebungsbedingungen aufgenommen werden.

Tabelle 38: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 5

	Mittelwert ± Standardabweichung			
	20.11.2015	22.01.2016	02.06.2016	12.09.2016
Lufttemperatur (°C)	10,9 ± 0,8	---	20,8 ± 1,1	27,8 ± 0,4
Luftdruck (hPa)	997,0 ± 0,2	998,7 ± 0,7	983,9 ± 0,3	992,2 ± 0,1
n	45	20*	195	140

*Keine Verfügbarkeit einer Aufzeichnung der atmosphärischen Randbedingungen; Luftdruckdaten stammen vom BM 2000

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 39 und Tabelle 40 dargestellt.

Tabelle 39: Rohgaskonzentrationen an BGA 5

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE Awi Flex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Fermenter, ÜUDS	20.11.2015	52,1	46,5	0,0	1,3	52,0	43,2	0,1	4,7
	22.01.2016	53,9	46,0	0,0	0,1	52,4	43,5	0,4	3,6
	02.06.2016	51,1	45,5	0,0	3,3	ng	ng	ng	ng
	12.09.2016	50,2	41,8	0,0	7,9	ng	ng	ng	ng
	Mittelwert:	51,8	45,0	0,0	3,2	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=4):	1,6	2,1	0,0	3,4	---	---	---	---
Gärrestlager, ÜUDS 1	20.11.2015	52,3	47,0	0,0	0,7	ng	ng	ng	ng
	22.01.2016	53,1	46,8	0,0	0,1	52,5	44,8	0,1	2,6
	02.06.2016	51,7	45,6	0,0	2,7	ng	ng	ng	ng
	12.09.2016	49,0	43,6	0,0	7,4	ng	ng	ng	ng
Gärrestlager, ÜUDS 2	20.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	22.01.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
	02.06.2016	51,7	45,6	0,0	2,7	ng	ng	ng	ng
	12.09.2016	49,3	44,4	0,0	6,3	ng	ng	ng	ng
Gärrestlager, gesamt	Mittelwert:	51,2	45,5	0,0	3,4	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=6):	1,6	1,3	0,0	2,9	---	---	---	---

Tabelle 40: H₂S-Konzentrationen an BGA 5

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000				Gassackprobe mit AWITE Awi Flex			
		$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n	$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n
Fermenter, ÜUDS	20.11.2015	0	0	3	0	0	3	3	
	22.01.2016	14	7	5	0	0	3	3	
	02.06.2016	10	7	5	ng	ng	ng	ng	
	12.09.2016	141	17	5	ng	ng	ng	ng	
Mittelwert:		41				---			
Standardabweichung (n=4):		67				---			
Gärrestlager, ÜUDS 1	20.11.2015	0	0	3	ng	ng	ng	ng	
	22.01.2016	74	5	5	33	0	3	3	
	02.06.2016	0	0	4	ng	ng	ng	ng	
	12.09.2016	0	0	4	ng	ng	ng	ng	
Gärrestlager, ÜUDS 2	20.11.2015	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	22.01.2016	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	
	02.06.2016	0	0	4	ng	ng	ng	ng	
	12.09.2016	0	0	3					
Gärrestlager, gesamt	Mittelwert:	12				---			
	Standardabweichung (n=6):	30				---			

An BGA 5 waren im Fermenter und gasdicht abgedeckten Gärrestlager in der Regel nur sehr geringfügige H₂S-Konzentrationen nachweisbar. Maximal wurden 141 ± 17 ppm im Fermenter und 74 ± 5 ppm im Gärrestlager gemessen. Die höheren H₂S-Konzentrationen wurden insbesondere dann gemessen, wenn die Überdrucksicherung eines Gasspeichers abgeblasen hat (Gärrestlager in der zweiten Messphase, Fermenter in der vierten Messphase).

Stichprobenartig in Gassäcken gezogene Gasproben, die am DBFZ in der stationären Biogasanalyse gemessen wurden, zeigten überwiegend noch einmal niedrigere H₂S-Konzentrationen gegenüber der Direktmessung mit dem BM 2000, was vermutlich vergleichbar zu den anderen Anlagen auf die erhöhten Sauerstoffgehalte und damit das Eindringen von Luft zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 24).

5.6 Biogasanlage 6

5.6.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 6 ist eine Abfallvergärungsanlage deren anaerobe Stufe zur Vergärung von Bioabfällen aus der getrennten Sammlung von Haushalten 2004 in Betrieb genommen wurde. Abbildung 17 zeigt den Teil des Betriebsgeländes, mit den beiden Gärrestlagern der BGA im Grundriss.

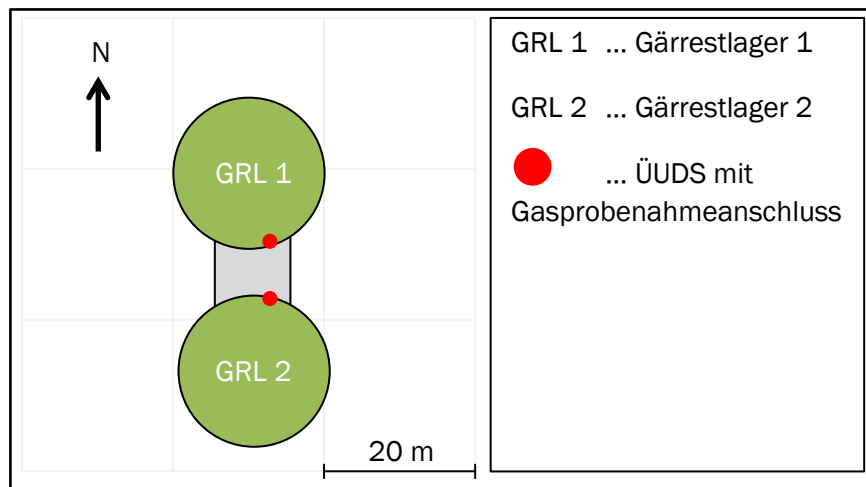


Abbildung 17: Skizze der BGA 6 (nur Gärrestlager) mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H_2S -Konzentration

Im Gegensatz zu den untersuchten landwirtschaftlichen BGA verfügt BGA 6 über eine umfangreiche Substratvorbereitung (Zerkleinerer, Sternsiebe, Magnetabscheider, händische Störstoffauslese). Der aufbereitete Bio- und Grünabfall wird in einem Zwischenbunker gelagert und anschließend in Dosierer eingebracht und mit Prozesswasser vermengt. Über eine Steigleitung mit Substratwärmetauscher wird das Substratgemisch vorgewärmt und mittels Hubkolbenpumpe in die beiden liegenden Fermenter (Pfropfenstromfermenter) eingebracht (jeweils 950 m^3). Anschließend wird der Gärrest einer Fest-Flüssig-Separation mittels Schneckenpresse unterzogen. Der Feststoffanteil wird aerobisiert und anschließend mit einer aeroben Kompostierung in einer Dreiecksmiete (ca. 3 – 4 Wochen Rottedauer) nachbehandelt.

Die in der Fest-Flüssig-Separation abgetrennte Flüssigphase des Gärrestes wird zunächst noch einmal zentrifugiert. Anschließend erfolgt die Lagerung der Flüssigphase in den beiden gasdicht abgedeckten Gärrestlagern der BGA (jeweils 3000 m^3), die gleichzeitig die Hauptgasspeicher der Anlage sind. Der Wärmebedarf der Anlage wird über die Abwärme der beiden BHKWs (330 und 526 kW_{el}) gedeckt. Die Entschwefelung des Rohbiogases erfolgt extern im biologischen Verfahren. Nutzbare Probenahmestellen sind an den ÜUDS der Gärrestlager vorhanden. Die beiden Hauptfermenter haben keine geeigneten Probenahmestellen und besitzen nur eine sehr geringfügige Gasspeicherkapazität, so dass diese nicht für die Untersuchungen berücksichtigt wurden.

5.6.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 90 % Bioabfall aus Haushaltungen, 8 % Grünschnitt und 2 % Spelzen betrieben. BGA 7 befand sich im gesamten Messzeitraum im Normalbetrieb. Die ÜUDS der Gasspeicher haben zu keinem Zeitpunkt ausgelöst. Die Gärrestlager verfügen über keine Rührwerke.

5.6.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der acht durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 41 gelistet. In Messphase 3 und 8 konnten diese nicht erfasst werden.

Tabelle 41: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 6

	Mittelwert ± Standardabweichung							
	20.11.2015	04.12.2015	22.01.2016	29.01.2016	05.02.2016	01.03.2016	17.06.2016	05.07.2016
Lufttemperatur (°C)	8,8 ± 1,2	9,1 ± 0,3	---	7,2 ± 0,8	7,2 ± 0,3	4,3 ± 0,5	16,3 ± 0,2	---
Luftdruck (hPa)	985,6 ± 0,4	1.004,5 ± 0,7	983,1 ± 0,8	1.003,2 ± 0,2	1.004,3 ± 0,3	997,9 ± 0,2	982,0 ± 0,1	995,2 ± 0,5
n	124	351	28*	221	22	137	31	28*

*Keine Verfügbarkeit einer Aufzeichnung der atmosphärischen Randbedingungen; Luftdruckdaten stammen vom BM 2000

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 42 und Tabelle 43 dargestellt.

Tabelle 42: Rohgaskonzentrationen an BGA 6

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)				Gassack mit AWITE Awiflex (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Gärrestlager 1, ÜUDS	20.11.2015	56,3	43,5	0,0	0,1	53,4	38,7	1,0	6,8
	04.12.2015	56,0	43,9	0,0	0,1	53,6	41,0	0,8	4,5
	22.01.2016	56,4	43,4	0,0	0,1	56,2	41,2	0,5	2,0
	29.01.2016	56,2	43,6	0,0	0,1	56,2	43,2	0,1	0,5
	05.02.2016	55,6	44,2	0,0	0,1	55,7	43,6	0,1	0,4
	01.03.2016	55,4	44,5	0,0	0,1	55,8	42,7	0,0	1,2
	17.06.2016	57,9	40,6	0,0	1,5	ng	ng	ng	ng
	05.07.2016	56,3	41,4	0,0	3,0	56,6	39,0	0,0	4,4
	Mittelwert:	56,3	43,1	0,0	0,6	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=8):	0,8	1,4	0,0	0,9	---	---	---	---
Gärrestlager 2, ÜUDS	20.11.2015	56,6	43,3	0,0	0,1	56,4	40,3	0,0	3,2
	04.12.2015	56,0	43,8	0,0	0,1	56,4	42,0	0,0	1,5
	22.01.2016	57,2	42,6	0,0	0,1	59,1	40,6	0,0	0,2
	29.01.2016	56,1	43,7	0,0	0,1	56,3	42,6	0,0	0,9
	05.02.2016	56,0	43,8	0,0	0,1	55,9	43,6	0,0	0,4
	01.03.2016	56,0	43,8	0,0	0,1	55,0	43,4	0,0	1,4
	17.06.2016	58,1	40,8	0,0	1,1	ng	ng	ng	ng
	05.07.2016	56,6	40,9	0,0	2,5	55,8	39,4	0,1	4,5
	Mittelwert:	56,6	42,8	0,0	0,5	---	---	---	---
	Standardabweichung (n=8):	0,8	1,3	0,0	0,9	---	---	---	---

Tabelle 43: H₂S-Konzentrationen an BGA 6

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000				Gassackprobe mit AWITE Awil Flex			
		$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n	$\overline{c_{H_2S}}$ in ppm	σ_{H_2S} ppm	in	n
Gärrestlager 1, ÜUDS	20.11.2015	593	9	5	5	564	6	3	3
	04.12.2015	827	12	5	5	708	6	3	3
	22.01.2016	787	2	5	5	638	4	2	2
	29.01.2016	1063	13	5	5	954	4	3	3
	05.02.2016	1013	22	5	5	948	15	3	3
	01.03.2016	746	18	5	5	670	6	3	3
	17.06.2016	196	1	5	5	ng	ng	ng	ng
	05.07.2016	282	1	5	5	223	2	3	3
	Mittelwert:	688				---			
Standardabweichung (n=8):	315				---				
Gärrestlager 2, ÜUDS	20.11.2015	532	10	5	5	565	7	3	3
	04.12.2015	843	13	5	5	768	2	3	3
	22.01.2016	667	29	5	5	579	3	3	3
	29.01.2016	1.054	15	5	5	940	7	3	3
	05.02.2016	1.095	8	5	5	933	6	2	2
	01.03.2016	758	5	5	5	658	5	3	3
	17.06.2016	205	2	5	5	ng	ng	ng	ng
	05.07.2016	271	6	5	5	211	7	3	3
	Mittelwert:	678				---			
Standardabweichung (n=8):	330				---				

Die H₂S-Konzentrationen der beiden Gärrestlager sind unter Berücksichtigung der Messunsicherheit der chemischen H₂S-Sensoren sehr ähnlich, sowohl hinsichtlich der Höhe der Messwerte als auch im Verlauf. Es lassen sich vergleichsweise hohe H₂S-Konzentrationen in den Gasspeichern nachweisen, die bis zu 1.063 ppm (GRL 1) bzw. 1.095 ppm (GRL 2) erreichen, was auf die fehlende interne Entschwefelung zurückzuführen ist. Die jahreszeitlichen Schwankungen der H₂S-Konzentrationen lassen sich auf die schwankende Zusammensetzung von Bio- und Grünabfällen im Jahreszeitraum zurückführen. Im Sommerzeitraum wurden nur noch 196 bzw. 282 ppm (GRL 1) sowie 205 bzw. 271 ppm (GRL 2) nachgewiesen.

5.7 Biogasanlage 7

5.7.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 7 wurde 2007 in Betrieb genommen, unterliegt den Bestimmungen des Störfallrechtes und vergärt Rindergülle und Rinderfestmist sowie Mais-, Gras- und Ganzpflanzensilage sowie geringere Mengen Getreidekorn. Abbildung 18 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

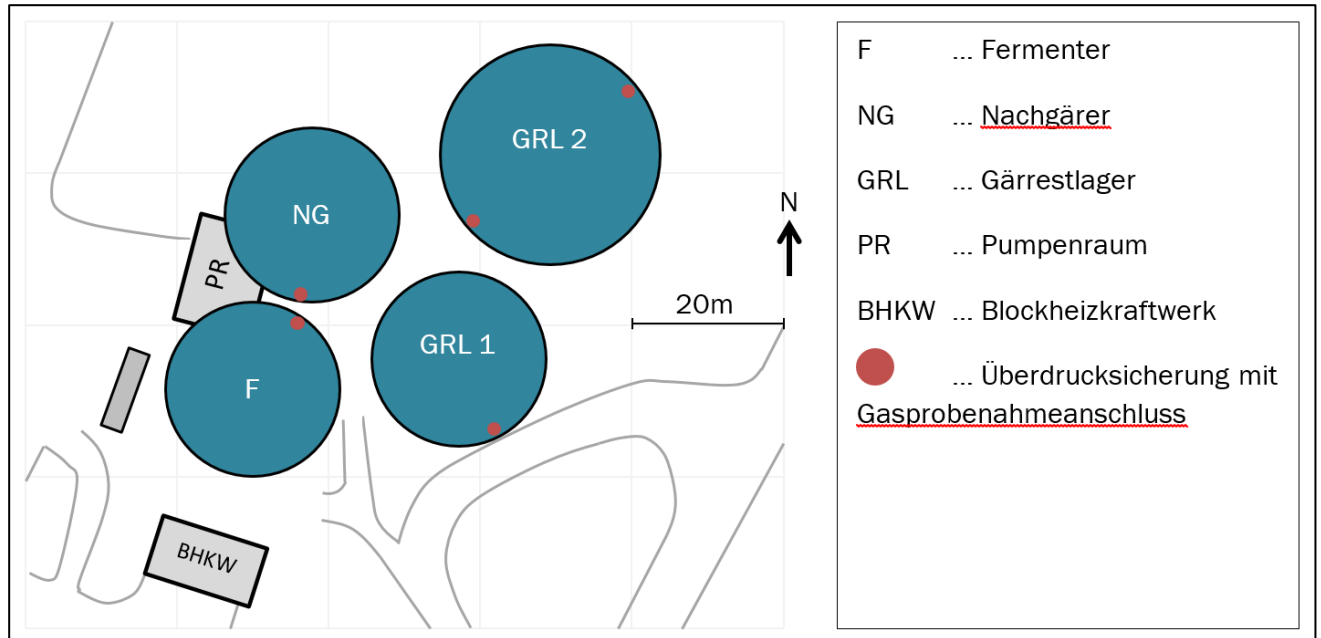


Abbildung 18: Skizze der BGA 7 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H₂S-Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einem Hauptfermenter (2.280 m³), einem Nachgärer (2.280 m³) sowie zwei gasdicht abgedeckten Gärrestlagern (2.280 und 3.700m³), die jeweils aus Stahlbeton gefertigt sind. Alle Behälter verfügen über ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Die Gülle wird mittels Pumpe aus der Vorgrube und die NawaRo über einen Kratzkettenboden mit Förderband als Feststoffeintrag in den Hauptfermenter eingebracht. Der Hauptfermenter wird mit einem Paddelrührwerk und zwei Stabmixern durchmischt. Der Nachgärer verfügt über zwei Stabmixer und die beiden gasdicht abgedeckten Gärrestlager verfügen über je zwei Tauchmotorrührwerke. Wärme zur Temperierung des Hauptfermenters und des Nachgärers wird über die Abwärme des BHKWs (526 kW_{eI}) bereitgestellt. Die Grobentschwefelung des Rohbiogases wird durch Lufteinblasung in den Kopfraum der Gasspeicher und durch den Einsatz von Eisenhydroxid gewährleistet. Vor der Biogasnutzung im BHKW erfolgt die Feinentschwefelung durch einen Aktivkohlefilter.

An allen gasdichten Behältern sind Gasprobenahmestellen vorhanden. Am Fermenter, dem Nachgärer und den beiden gasdicht abgedeckten Gärrestlagern liegen diese jeweils an der ÜUDS der Gasspeicher vor.

5.7.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 80 % Rindergülle, 4 % Rinderfestmist, 9 % Grassilage, 4 % Maissilage und geringen Mengen Getreidekorn betrieben. BGA 7 befand sich im gesamten Messzeitraum im Normalbetrieb. Die ÜUDS der Gasspeicher haben zu keinem Zeitpunkt ausgelöst. Die Rührintervalle in den gasdichten Behältern sind in Tabelle 44 dargestellt.

Tabelle 44: Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 7

Behälter	Rührwerk	Betriebszeit
Fermenter	1x Paddelrührwerk, 2x Stabmixer	15 min Stillstand, 15 min Betrieb
Nachgärer	2x Stabmixer	15 min Stillstand, 15 min Betrieb
Gärrestlager 1	2x Tauchmotorrührwerk	45 min Stillstand, 15 min Betrieb
Gärrestlager 2	2x Tauchmotorrührwerk	45 min Stillstand, 15 min Betrieb

5.7.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der vier durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 45 gelistet.

Tabelle 45: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 7

	Mittelwert ± Standardabweichung		
	13.09.2016	26.01.2017	17.03.2017
Lufttemperatur (°C)	25,2 ± 1,0	-1,4 ± 0,7	11,8 ± 1,3
Luftdruck (hPa)	965,9 ± 0,1	975,1 ± 0,1	962,2 ± 0,2
n	190	120	180

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 46 und Tabelle 47 dargestellt.

Tabelle 46: Rohgaskonzentrationen an BGA 7

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Fermenter, ÜUDS	13.09.2016	50,4	40,4	0,1	9,1
	26.01.2017	51,8	47,0	0,0	1,2
	17.03.2017	52,4	44,3	0,0	3,2
	Mittelwert:	51,5	43,9	0,0	4,5
	Standardabweichung (n=3):	1,0	3,3	0,1	4,1
Nachgärer, ÜUDS	13.09.2016	51,9	41,2	0,0	6,8
	26.01.2017	51,9	46,5	0,0	1,6
	17.03.2017	51,9	44,3	0,0	3,8
	Mittelwert:	51,9	44,0	0,0	4,1
	Standardabweichung (n=3):	0,0	2,7	0,0	2,6
Gärrestlager 1, ÜUDS	13.09.2016	ng	ng	ng	ng
	26.01.2017	ng	ng	ng	ng
	17.03.2017	51,6	44,1	0,0	4,3
	Mittelwert:	51,6	44,1	0,0	4,3
	Standardabweichung (n=1):	---	---	---	---
Gärrestlager 2, ÜUDS	13.09.2016	51,5	41,7	0,2	6,5
	26.01.2017	50,9	44,4	0,3	4,4
	17.03.2017	51,2	43,5	0,2	5,1
	Mittelwert:	51,2	43,2	0,2	5,3
	Standardabweichung (n=3):	0,3	1,4	0,1	1,1

Tabelle 47: H₂S-Konzentrationen an BGA 7

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000		
		$\overline{c_{\text{H}_2\text{S}}}$ in ppm	$\sigma_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	n
Fermenter, ÜUDS	13.09.2016	129	12	5
	26.01.2017	226	5	5
	17.03.2017	288	8	5
	Mittelwert:	214		
	Standardabweichung (n=3):	80		
Nachgärer, ÜUDS	13.09.2016	158	11	5
	26.01.2017	244	1	5
	17.03.2017	284	2	5
	Mittelwert:	229		
	Standardabweichung (n=3):	64		
Gärrestlager 1, ÜUDS	13.09.2016	ng	ng	ng
	26.01.2017	ng	ng	ng
	17.03.2017	16	3	5
	Mittelwert:	16		
	Standardabweichung (n=1):	---		
Gärrestlager 2, ÜUDS	13.09.2016	0	0	3
	26.01.2017	0	0	3
	17.03.2017	0	0	3
	Mittelwert:	0		
	Standardabweichung (n=2):	0		

Die höchsten H₂S-Konzentrationen mit Wertebereichen von 129 – 288 ppm und 158 – 284 ppm wurden im Hauptfermenter und im Nachgärer nachgewiesen. Im ersten gasdicht abgedeckten Gärrestlager wurden hingegen nur noch einmalig 16 ppm H₂S gemessen. Im zweiten Gärrestlager war kein H₂S mehr messbar. Die H₂S-Konzentration über alle gasdichten Behälter von BGA 7 hinweg betrachtet, bewegt sich also auf einem Niveau bis zu 300 ppm. Dies ist auf die interne Entschwefelung (Luftfeinblasung und Zugabe von Eisenhydroxid) innerhalb der Gasspeicher zurückzuführen.

Aufgrund des langen Transportweges wurde auf die Probenahme mit einem Gassack vollständig verzichtet.

5.8 Biogasanlage 8

5.8.1 Anlagenbeschreibung und Probenahmestellen

BGA 8 wurde 2006 in Betrieb genommen, unterliegt den Bestimmungen des Störfallrechtes und vergärt Rinder- und Schweinegülle, Maisilage sowie geringe Mengen Ganzpflanzen- und Grassilage. Abbildung 19 zeigt das Betriebsgelände der Biogasanlage im Grundriss.

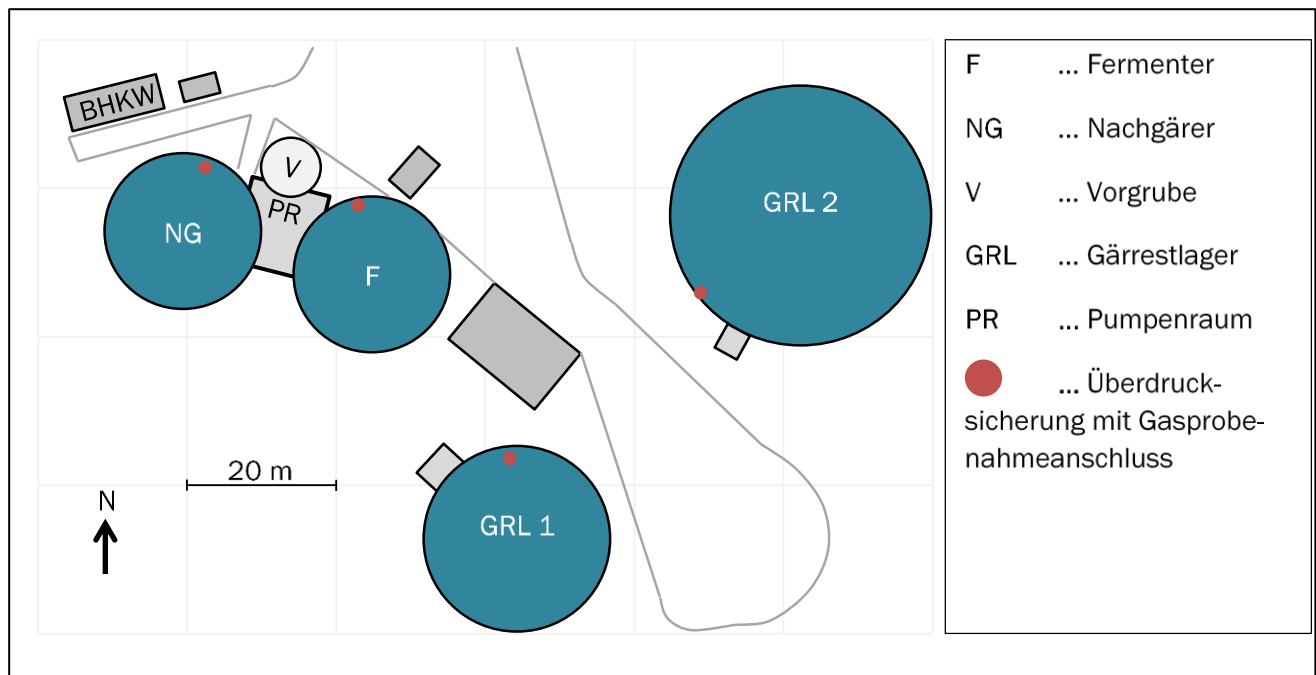


Abbildung 19: Skizze der BGA 8 mit den verfügbaren Probenahmestellen zur Messung der H₂S-Konzentration

Die Gärstrecke besteht aus einem Hauptfermenter (1.400 m³), einem Nachgärer (1.400 m³) sowie zwei gasdicht abgedeckten Gärrestlagern (2.200 und 6.500 m³), die jeweils aus Stahlbeton gefertigt sind. Alle Behälter verfügen über ein Doppelmembrandach mit Tragluftgebläse. Die Gülle wird über eine nicht gasdicht abgedeckte Vorgrube und die NawaRo über einen Feststoffbeschicker mit Schrägförderschnecke in den Hauptfermenter eingebracht. Der Hauptfermenter wird mit einem Paddel- und einem Tauchmotorrührwerk durchmischt. Der Hauptfermenter wird mit einem Paddel- und einem Tauchmotorrührwerk durchmischt. Der Nachgärer und die beiden gasdicht abgedeckten Gärrestlager verfügen über je zwei Tauchmotorrührwerke. Wärme zur Temperierung des Hauptfermenters und des Nachgärers wird über die Abwärme des BHKWs (500 kW_{el}) bereitgestellt. Die Grob- und Feinentschwefelung des Rohbiogases wird durch Luft einblasung in den Kopfraum der Gasspeicher und durch den Einsatz von Eisenhydroxid gewährleistet. Ein zusätzlicher Aktivkohlefilter vor dem BHKW ist nicht installiert.

An allen gasdichten Behältern sind Gasprobenahmestellen vorhanden. Am Fermenter, dem Nachgärer und den beiden gasdicht abgedeckten Gärrestlagern liegen diese jeweils an der ÜUDS sowie an den Biogasleitungen vor. Die Kugelhähne der Biogasleitungen waren jedoch dauerhaft geschlossen und konnten während der Messungen nicht geöffnet werden.

5.8.2 Betriebszustand und Substrateinsatz

Die BGA wird im Jahresmittel mit 51 % Rinder- und Schweinegülle, 47 % Maissilage sowie 2 % Ganzpflanzen- und Grassilage betrieben. BGA 8 befand sich im gesamten Messzeitraum im Normalbetrieb. Die ÜUDS der Gasspeicher haben zu keinem Zeitpunkt ausgelöst. Die Rührintervalle in den gasdichten Behältern sind in Tabelle 48 dargestellt.

Tabelle 48: Betriebszeiten der Rührwerke an BGA 8

Behälter	Rührwerk	Betriebszeit
Fermenter	1x Paddelrührwerk, 1x Tauchmotorrührwerk	23 min Stillstand, 7 min Betrieb
Nachgärer	2x Tauchmotorrührwerk	55 min Stillstand, 5 min Betrieb
Gärrestlager 1	2x Tauchmotorrührwerk	1.335 min Stillstand, 5 min Betrieb
Gärrestlager 2	2x Tauchmotorrührwerk	1.335 min Stillstand, 5 min Betrieb

5.8.3 H₂S-Konzentration im Rohbiogas

Die atmosphärischen Umgebungsbedingungen während der vier durchgeführten Messphasen sind in Tabelle 49 gelistet.

Tabelle 49: Atmosphärische Randbedingungen an BGA 8

	Mittelwert ± Standardabweichung			
	24.03.2017	31.03.2017	12.04.2017	21.04.2017
Lufttemperatur (°C)	12,0 ± 0,6	18,1 ± 0,6	15,8 ± 0,6	12,5 ± 0,8
Luftdruck(hPa)	1.016,2 ± 0,2	1.004,7 ± 0,2	1.000,8 ± 0,6	1.014,5 ± 0,2
n	120	160	240	160

Die gemessene Rohgaszusammensetzung und die im Biogas enthaltenen H₂S-Konzentrationen sind in Tabelle 50 und Tabelle 51 dargestellt.

Tabelle 50: Rohgaskonzentrationen an BGA 8

Behälter	Datum	Direktmessung BM 2000 (in Vol.-%)			
		CH ₄	CO ₂	O ₂	N ₂
Fermenter, ÜUDS	24.03.2017	50,5	47,6	0,0	1,9
	31.03.2017	49,7	46,4	0,0	3,8
	12.04.2017	50,3	46,6	0,0	3,1
	21.04.2017	51,9	45,8	0,0	2,3
	Mittelwert:	50,6	46,6	0,0	2,8
	Standardabweichung (n=4):	0,9	0,8	0,0	0,9
Nachgärer, ÜUDS	24.03.2017	50,9	46,5	0,0	2,7
	31.03.2017	50,1	45,7	0,0	4,2
	12.04.2017	50,6	46,3	0,0	3,1
	21.04.2017	52,0	45,8	0,0	2,2
	Mittelwert:	50,9	46,1	0,0	3,1
	Standardabweichung (n=4):	0,8	0,4	0,0	0,9
Gärrestlager 1, ÜUDS	24.03.2017	54,4	43,2	0,0	2,3
	31.03.2017	53,5	42,1	0,0	4,4
	12.04.2017	53,8	42,7	0,0	3,5
	21.04.2017	54,6	43,0	0,0	2,4
	Mittelwert:	54,1	42,8	0,0	3,1
	Standardabweichung (n=4):	0,5	0,5	0,0	1,0
Gärrestlager 2, ÜUDS	24.03.2017	57,5	36,9	0,0	5,6
	31.03.2017	55,8	37,5	0,0	6,7
	12.04.2017	57,0	38,4	0,0	4,6
	21.04.2017	59,2	38,0	0,0	2,8
	Mittelwert:	57,4	37,7	0,0	4,9
	Standardabweichung (n=4):	1,4	0,6	0,0	1,6

Tabelle 51: H₂S-Konzentrationen an BGA 8

Behälter	Datum	Direktmessung mit BM 2000			
		$\overline{c}_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	$\sigma_{\text{H}_2\text{S}}$ in ppm	n	
Fermenter, ÜUDS	24.03.2017	1	1	3	
	31.03.2017	14	7	5	
	12.04.2017	23	10	7	
	21.04.2017	6	4	5	
	Mittelwert:		11		
	Standardabweichung (n=4):		10		
Nachgärer, ÜUDS	24.03.2017	0	0	3	
	31.03.2017	0	0	3	
	12.04.2017	0	0	3	
	21.04.2017	0	0	3	
	Mittelwert:		0		
	Standardabweichung (n=4):		0		
Gärrestlager 1, ÜUDS	24.03.2017	0	0	3	
	31.03.2017	0	0	3	
	12.04.2017	0	0	3	
	21.04.2017	0	0	3	
	Mittelwert:		0		
	Standardabweichung (n=4):		0		
Gärrestlager 2, ÜUDS	24.03.2017	0	0	3	
	31.03.2017	0	0	3	
	12.04.2017	0	0	3	
	21.04.2017	0	0	3	
	Mittelwert:		0		
	Standardabweichung (n=4):		0		

Einzig im Hauptfermenter waren mit dem BM 2000 messbare H₂S-Konzentrationen mit einem immer noch sehr niedrigen Wertebereich von 1 – 23 ppm nachweisbar. In allen weiteren Gasspeichern war kein H₂S messbar. Da die BGA über keinen Aktivkohlefilter vor dem BHKW verfügt, wird im Überschuss Eisen-(III)-hydroxid hinzudosiert, so dass diese geringen Konzentrationen erreicht werden konnten. Aufgrund der sehr niedrigen Konzentration wurde auf die Probenahme mit einem Gassack vollständig verzichtet.

Literaturverzeichnis

Amt für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (2014): Startstickstoffdüngung 2014. Online verfügbar unter <http://www.aelf-ne.bayern.de/internet/stmlf/behoerden/aemter/ne/pflanzenbau/17136/index.php>, zuletzt geprüft am 31.10.2014.

Belau, Till (Hg.) (2012): Energiepflanzen. Daten für die Planung des Energiepflanzenanbaus. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft. 2. Aufl. Darmstadt: KTBL (KTBL-Datensammlung).

BMUB (2017): Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall-Verordnung - 12. BImSchV), vom idF von der Bekanntmachung vom 15.03.2017 (BGBl. I S. 483), die durch Artikel 58 des Gesetzes vom 29.03.2017 (BGBl. I S. 626) geändert worden ist. Online verfügbar unter https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_12_2000/12._BImSchV.pdf, zuletzt geprüft am 29.06.2017.

Dräger Safety AG & Co. KGaA (1994): Dräger-Röhrchen Handbuch. Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen sowie technische Gasanalyse. 9.Ausgabe. Lübeck: Drägerwerk AG.

Effenberger, Mathias; Kissel, Rainer; Marín-Pérez, Carmen; Beck, Jürgen; Friedrich, Frank (2013): Empfehlungen zu Verfahren der Hydrolyse in der Praxis. Hg. v. Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. Freising. Online verfügbar unter http://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Technik/empfehlungen-verfahren_13.html, zuletzt geprüft am 29.06.2017.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2009): Biogas-Messprogramm 2. 61 Biogasanlagen im Vergleich. 1. Aufl. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (2010): Leitfaden Biogas. Von der Gewinnung zur Nutzung ; [diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts „Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung“ angefertigt]. 5., vollständ. überarb. Aufl. Gülzow-Prüzen: FNR (biogasportal.info, 5).

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (2017): Schwefelwasserstoff. Online verfügbar unter [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001130.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/001130.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0); zuletzt geprüft am 29.06.2017.

Kommission für Anlagensicherheit (2010): Leitfaden KAS 18. Empfehlungen für Abstände zwischen Betriebsbereichen nach der Störfall-Verordnung und schutzbedürftigen Gebieten im Rahmender Bauleitplanung - Umsetzung § 50 BImSchG. Online verfügbar unter http://www.kas-bmu.de/publikationen/kas/KAS_18.pdf; zuletzt geprüft am 29.06.2017.

Oechsner, Hans; Weckenmann, Dieter; Buchenau, Carsten (1999): Erhebung von Daten an landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Baden-Württemberg. In: *Argratechnische Berichte* (28).

Stur, Mathias; Mauky, Eric; Reinelt, Torsten; Fischer, Elmar (2017): Vorstellung Forschungsvorhaben ManBio - Entwicklung von technischen Maßnahmen zur Verbesserung des Gasmanagements von Biogasanlagen. In: ProFair Consult+Project GmbH (Hg.): Tagungsband Biogas-Innovationskongress 2017. Biogas-Innovationskongress 2017. Osnabrück, 09. und 10. Mai, S. 133–140.

Verein Deutscher Ingenieure (1979): VDI 3486 Blatt 2 - Messen gasförmiger Emissionen; Messen der Schwefelwasserstoff-Konzentration; Jodometrisches Titrationsverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1979.

Witt, Janet; Thrän, Daniela; Rensberg, Nadja; Hennig, Christiane; Naumann, Karin; Billig, Eric et al. (2012): Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse. Leipzig (DBFZ-Report, 12).

Zölsmann, Herbert; Mielke, Andreas; Fischer, Stefan; Marx, Christan; Effenberger, Mathias (2013): Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Hg. v. Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. Freising. Online verfügbar unter http://www.biogas-forum-bayern.de/De/Fachinformationen/Technik/landwirtschaftlichen-entschwefelung_8.html, zuletzt geprüft am 29.06.2017.

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: +49 351 2612-0
Telefax: +49 351 2612-1099
E-Mail: lfulg@smul.sachsen.de
www.smul.sachsen.de/lfulg

Autor:

Torsten Reinelt
Bereich Biochemische Konversion
DBFZ - Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Telefon: +49 341 2434-374
Telefax: +49 341 2434-133
E-Mail: torsten.reinelt@dbfz.de

Redaktion:

Torsten Moczigemba
LfULG, Abteilung Klima, Luft, Lärm, Strahlen/
Referat Anlagenbezogener Immissionsschutz
Söbrigener Str. 3a, 01326 Dresden
Postanschrift: Postfach 54 01 37, 01311 Dresden
Telefon: +49 351 2612-5208
Telefax: +49 351 2612-5099
Torsten.Moczigemba@smul.sachsen.de

Fotos:

Titelfoto - Sonnenaufgang an der Forschungsbiogasanlage
des Deutschen Biomasseforschungszentrums, Quelle: DBFZ
alle anderen Fotos: Torsten Reinelt

Redaktionsschluss:

31.08.2017

ISSN:

1867-2868

Hinweis:

Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung, kann aber als PDF-Datei unter <https://publikationen.sachsen.de/bdb/> heruntergeladen werden.

Verteilerhinweis

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben.

Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern im Zeitraum von sechs Monaten vor einer Wahl zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen.

Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die vorliegende Druckschrift nicht so verwendet werden, dass dies als Parteinarbeitung des Herausgebers zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte.

Diese Beschränkungen gelten unabhängig vom Vertriebsweg, also unabhängig davon, auf welchem Wege und in welcher Anzahl diese Informationsschrift dem Empfänger zugegangen ist. Erlaubt ist jedoch den Parteien, diese Informationsschrift zur Unterrichtung ihrer Mitglieder zu verwenden.