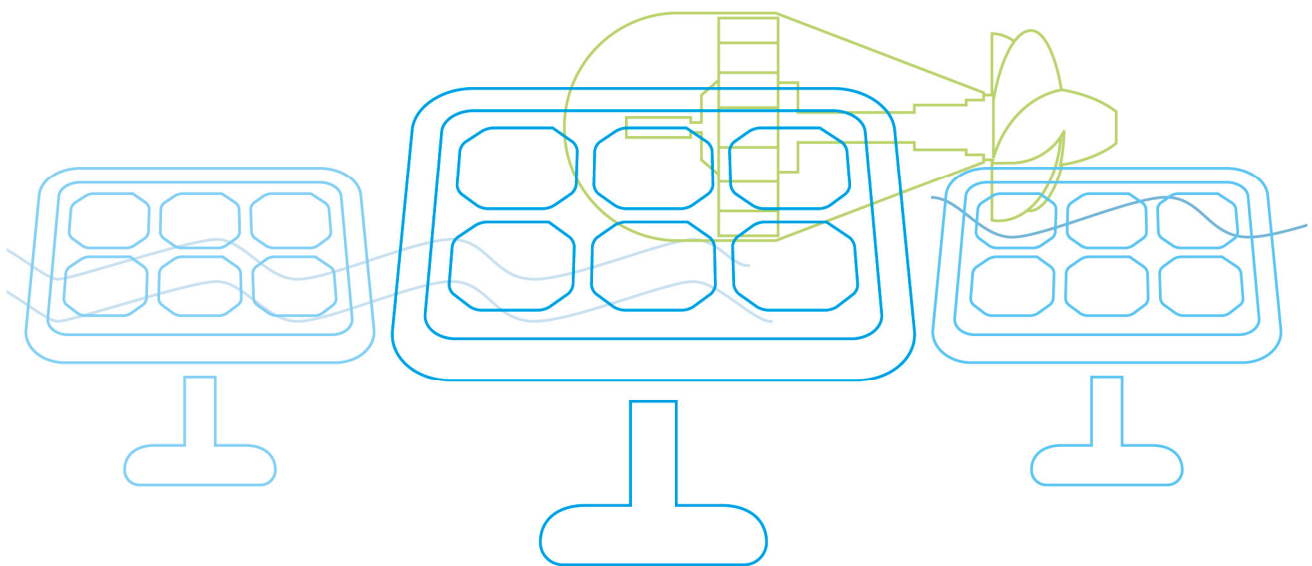




Biogas + ASH Processing

(BioGAP 2012)



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.


Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A stylized, handwritten signature in black ink, consisting of several sweeping, connected strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style that clearly reads 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

NEUE ENERGIEN 2020

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am 31/03/2015

Projekttitle: Biogas + ASH Processing (BioGAP 2012)



Projektnummer: 834424

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Impressum, Projektteam, Autoren

Dieses Projekt wurde aus Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert und im Rahmen des
Programms „NEUE ENERGIEN 2020“ durchgeführt.



Projektleitung

Mostbauer Peter, Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur Wien

Projektteam (alphabetisch geordnet)

Prof. Bockreis Anke **)	Jank Anna **)
Fernández-Delgado Juárez Marina *)	Knapp Alexander *)
Gaggl Michael **)	Lenz Sabine ^{A)}
Gehrke Frederik **)	Müller Wolfgang **)
Häninger Gerlinde *)	Prof. Obersteiner Gudrun ^{A)}
BGM Hautz Josef ^{##)}	Pertl Andreas ^{A)}
Hofer Armin ^{#)}	Rapp Benedikt ^{##)}
Prof. Huber-Humer Marion ^{A)}	Tapfer Elias **)
Prof. Insam Heribert *)	Tertsch Sandra **)

^{A)} Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur Wien

^{*)} Institut für Mikrobiologie, Univ. Innsbruck ^{**)} Institut für Infrastruktur, Univ. Innsbruck

^{#)} Biogasanlage Armin Hofer, Neustift ^{##)} Josef Hautz GmbH, Steinach am Brenner

Kontakte

peter.mostbauer@boku.ac.at, Tel. 01-3189900-317, 1190 Wien, Muthgasse 107/3

alexander.knapp@uibk.ac.at, Tel. 0512-507-51328

wolfgang.mueller@uibk.ac.at, Tel. 0512-507-62126

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Hintergrund.....	5
1.1	Projektziele	6
1.2	Arbeitspakete	7
2	Stand der Technik zur H ₂ S-Eliminierung.....	7
2.1	Stand der Technik	7
2.1.1	Biologische Verfahren	8
2.1.2	Alkalische Wäsche (nicht oxidierend)	11
2.1.3	Alkalische oxidierende Wäsche.....	11
2.1.4	Chemische Verfahren auf Basis von Metallverbindungen.....	12
2.1.5	Adsorptive Verfahren.....	13
2.1.6	Sorptionskatalytische Verfahren	13
2.1.7	Mit NaOH oder K ₂ CO ₃ imprägnierte Aktivkohle	14
2.2	Beispiele für Kosten der H ₂ S-Eliminierung.....	14
3	Methoden der Karbonatisierung bzw. Alterung von Aschen.....	15
4	Tests im Labormaßstab.....	17
4.1	Durchführung	17
4.2	Ergebnisse – Durchbruchkurven für CO ₂ und H ₂ S	21
4.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Labortests.....	23
4.3.1	Prognose der Spülgasmengen für die Tests im Pilotmaßstab	24
4.3.2	Schlussfolgerungen für die Auswahl von Aschen für die Pilotanlage	24
4.3.3	Temperaturerhöhung.....	24
4.3.4	Schlussfolgerungen aus dem Verlauf der Reingaszusammensetzung und der Auslaugbarkeit der Aschen vor und nach der Behandlung	25
4.3.5	Schlussfolgerungen für einen Schnelltest.....	25
5	Versuchsanlage Neustift im Stubaital	26
5.1	Beschreibung der Anlage und Anlagenkomponenten	26
6	Tests im semi-industriellen Maßstab – Durchführung	29
6.1	Einleitung	29
6.2	Testbedingungen und Durchführung	30
6.2.1	Test 1	31
6.2.2	Test 2.....	31
6.2.3	Test 3.....	32
6.2.4	Test 4.....	32

Neue Energien 2020 - 5. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische
Forschungsförderungsgesellschaft FFG

6.2.5	Test 5.....	32
6.3	Feststoff-Untersuchungsmethoden: Wassergehalt, TC, TOC, S.....	32
7	Tests im semi-industriellen Maßstab: Ergebnisse.....	33
7.1	Einleitung	33
7.2	Roh- und Reingaszusammensetzung, Reinigungsleistungen	34
7.3	Temperatur im Gas und in der Asche	37
7.4	Massenzuwachs der Asche	40
7.5	Zusammensetzung der Asche nach Kontakt mit Biogas	41
7.6	Kumulative Aufnahme von CO ₂ und H ₂ S	42
7.7	Screening organischer Spurenstoffe / Siloxane	46
7.8	Auslaugbarkeit der Asche.....	46
7.9	Düngewirkung der behandelten Aschen.....	49
7.9.1	Material und Methoden.....	49
7.9.2	Ergebnisse und Ausblick	51
8	CO ₂ -Bilanz / Ökobilanz.....	55
8.1	Funktionelle Einheit.....	56
8.2	Bedeutende Wirkungskategorien.....	57
8.3	Auswahl der Referenz-Verfahren und Szenarien.....	57
8.4	Sachbilanzen.....	58
8.4.1	Rohgasmodell, Umrechnung von Bilanzwerten	58
8.4.2	Nicht berücksichtigte Gaskomponenten und Verluste.....	59
8.4.3	Nullvariante	59
8.4.4	Übrige Szenarien: Energiebedarf in Abhängigkeit vom Druckverlust.....	60
8.4.5	Tropfkörperfilter.....	61
8.4.6	Aktivkohle.....	62
8.4.7	Eisenchlorid / Eisen-II-Sulfat	63
8.4.8	Asche-basierte Eliminierung.....	64
8.5	Wirkungsbilanzen.....	70
9	Ökonomische Betrachtung	73
9.1	Am Markt etablierte Verfahren für kleine Biogasanlagen	73
9.2	Ökonomische Betrachtung der Asche-basierten Entschwefelung.....	74
10	Zusammenfassung	79

Biogas + ASH Processing (BioGAP)

Publizierbarer Endbericht

1 Einleitung, Hintergrund

Der Bruttoenergieverbrauch Österreichs beträgt 1.421 PJ (Jahr 2012, Statistik Austria, 2014), der Endenergieverbrauch 1.096 PJ. Auf Raumheizungen, Klimaanlage und Warmwasser entfallen davon ca. 30% der Energie. Ein Teil dieser Energie wird durch Verbrennung von Holzprodukten bereitgestellt. Holzströme für die energetische Verwertung in Österreich waren (im Jahr 2011, inklusive Lauge, Lang & Nemestothy, 2013):

- Brennholz für Brenn- und Scheitholzfeuerungsanlagen: 6,9 Mio fm
- Hackgut 3,9 Mio fm
- Rinde 3,0 Mio fm
- Industrierestholz und Sägenebenprodukte 6,3 Mio fm (2,3 Mio fm davon werden für die Produktion von Presslingen verwendet, und zwar 1,7 Mio fm für Pellets und 0,6 Mio fm für Briketts)
- Lauge aus der Zellstoffindustrie 3,9 Mio fm
- (fm = Festmeter)

In Summe ergeben sich 24 Mio fm (für 2011). Der Trend ist vor allem bei kleineren und mittleren Feuerungsanlagen seit ca. 2000 stetig wachsend (Lang, 2013). In der Zukunft ist auch die Errichtung weiterer größerer Anlagen anzustreben, da diese gemäß Demirbas et al., 2009 sowie James et al., 2012 eine größere Energieeffizienz aufweisen und damit die CO₂-Bilanz verbessern.

Die jährlich anfallende Menge an Biomasseasche in Österreich wird derzeit auf 350.000 t geschätzt (Oberberger & Supancic, 2009). Die im Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 ausgewiesenen Mengen (siehe Tabelle 1) weichen davon stark ab, weil im EDM-System nur jene Mengen erfasst werden, die von Sammlern und Entsorgern gemeldet werden. Kleinstmengen z.B. aus Holzheizungen von Haushalten, die legal mit der Restmülltonne entsorgt werden (oder deren Verbleib unbekannt ist) können in dieser Weise nicht erfasst werden. Zusätzlich sinkt bei Kleinmengen die Zuverlässigkeit der EDM-Meldungen bzw. der Verbleib von Kleinmengen ist derzeit unbekannt (Mögliche Wege: Verwertung, Entsorgung durch Sammler, Entsorgung via kommunale Sammelsysteme).

Jahr	2004	2005	2006	2007	2008	2012
SN 31306 (t/a)	100.000	113.000	170.100	169.800	112.100	121.000

Tabelle 1: Bei Abfallsammlern / -behndlern gemeldete Biomasseaschemengen in Österreich

Der Anteil der Holzaschen und Strohaschen, die auf Deponien abgelagert werden beträgt gemäß Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 ca. ein Drittel des Aufkommens.

Ein weiteres Standbein der erneuerbaren Energie in Österreich sind Biogasanlagen. In den vergangenen Jahren hat sich hier ein Bewusstsein bezüglich einer möglichen Konkurrenz der Substratbereitstellung zur Nahrungsmittelproduktion entwickelt, und die Bedeutung der Verwertung von Nebenprodukten und tierischen Exkrementen hat zugenommen. Damit

steigen tendenziell jedoch der Eiweißanteil im Substrat und der H₂S-Gehalt des Biogases. Die durch den anaeroben Abbau entstehende Schwefelwasserstoffmenge wird bei vielen Anlagen bereits im Fermenter durch Eindüsen von Luft (=“integrierte Entschwefelung“) mittels Sulfidoxidierender Bakterien oder durch Zugabe von Eisenverbindungen verringert. Die integrierte Entschwefelung ist hierbei die kostengünstigste Lösung, führt jedoch nur zu einer teilweisen Eliminierung von H₂S und ist nicht robust gegenüber Schwankungen der H₂S-Konzentration des Biogases.

„Schwefelwasserstoff-Filter“ die nach dem Fermenter angeordnet sind, werden von verschiedenen Firmen am Markt angeboten und beruhen entweder auf dem Prinzip der biologischen Oxidation (Tropfkörper, Biowäscher) oder regenerativen Adsorption (z.B. KJ-dotierte Aktivkohle, Zinkoxid). Der technische und finanzielle Aufwand für nachgeschaltete Filter ist häufig groß, und manche Anlagen haben auf den Filter verzichtet und riskieren damit Schäden im Gasmotor bzw. tolerieren die SO₂-Emissionen die mit der Verbrennung des Gases verbunden sind.

Das vorliegende Projekt sucht einen neuen Weg, indem Biomasseasche als Schwefelwasserstoff-Filter verwendet wird. Das Filtersystem sollte dabei technisch einfach und auch für kleinere Biogasanlagen handhabbar sein. Der entsprechende Prozess hatte sich für Rostasche aus der Abfallverbrennung (BABIU-Verfahren) bereits im Labormaßstab bewährt und wurde in Österreich im Jahr 2008 patentiert. Für Biomasseasche war im vorliegenden Projekt in zwei Scale-up-Stufen ein Verfahren zu erproben und zu optimieren, welches Biomasseasche als Filter nutzt.

1.1 Projektziele

Das Hauptziel des Projektes „BioGAP“ ist die Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Eliminierung von H₂S und CO₂ aus Biogas. Biomasseasche (Holzasche) soll in einem statischen System (ruhende Asche) „als Filter“ zur Reinigung des Gases verwendet werden. Das Verfahren soll vor allem für kleinere und mittlere Biogasanlagen geeignet sein. Die weiteren Ziele für das vorliegende Forschungsvorhaben werden prägnant durch den zu erwartenden Nutzen beschrieben (wörtlich zitiert aus dem FFG-Antrag):

„Folgende ökologischen Auswirkungen werden erwartet:

- *Permanente, dauerhafte Fixierung von CO₂ in Form von Kalzit (CaCO₃)*
- *Entschwefelung des Biogases*
- *Geringer Betriebsmittel- und Strombedarf der Anlage*
- *Schließung des natürlichen Stoffkreislaufes durch die Rückführung der behandelten Holzasche in Land- und Forstwirtschaft.*

Folgender ökonomischer Nutzen wird erwartet:

- *Die behandelte Biomasseasche kann besser in Land- und Forstwirtschaft verwertet werden. Teure Deponiegebühren werden vermieden bzw. verringert.*
- *Für das aufbereitete Biogas kann allenfalls ein höherer Erlös erzielt werden als bei Verstromung von Rohbiogas vor Ort.*
- *Auf eine Vorentschwefelung von Biogas kann voraussichtlich verzichtet werden.“*

Während der Durchführung des Projektes BioGAP hat sich im Rahmen der Labortests im Jahr 2013 herausgestellt, dass konstante Gasqualitäten in Bezug auf den CH₄-Gehalt und Brennwert technisch nur unter hohem Aufwand erreichbar sind, wenn Biomasseasche als

Filter zur Eliminierung von CO₂ verwendet wird. Daher zielte die Verfahrensentwicklung im weiteren Verlauf des Projektes (ab Mitte 2013) auf eine optimale Eliminierung von H₂S ab.

1.2 Arbeitspakete

Paket	Beschreibung
AP1	Projektmanagement
AP2	Untersuchung CO ₂ -Aufnahme, H ₂ S-Aufnahme von Ascheproben im Labor
AP3	Bewertung von Ergebnissen von AP2
AP4	Planung einer semi-industriellen Forschungsanlage
AP5	Errichtung einer semi-industriellen Forschungsanlage
AP6	Inbetriebnahme der Forschungsanlage und Grundlagen für die Verfahrensoptimierung
AP7	Ökobilanz (CO ₂ -Bilanz)
AP8	Bewertung: Technik, Ökologie, Ökonomie, weitere Verwertungsmöglichkeiten
AP9	Berichtlegung, Veröffentlichung, Abschlussveranstaltung

Tabelle 2: Arbeitspakete

Vor der Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeitspakete erfolgt die Darstellung relevanter technischer Hintergrundinformationen, insbesondere zum Stand der Technik der H₂S-Eliminierung und zu den unterschiedlichen Methoden der Alterung (Karbonatisierung) von Aschen.

2 Stand der Technik zur H₂S-Eliminierung

2.1 Stand der Technik

Der Stand der Technik der Aufbereitung von Biogas und Deponiegas wurde - unter dem Aspekt der Erhöhung des Brennwertes und CH₄-Gehaltes - bereits im Antrag zum vorliegenden Projekt dargestellt, und weiters liegen dafür bereits einschlägige Expertisen vor (z.B. Klinski, 2009, Bauer et al., 2013, FNR, 2014), welche die Aufbereitungsmethoden im Detail und auch die marktführenden Hersteller (Bauer et al., 2013) beschreiben.

Während der Durchführung des Projektes BioGAP hat sich im Rahmen der Labortests (2013) herausgestellt, dass konstante Gasqualitäten in Bezug auf den CH₄-Gehalt und Brennwert technisch nur unter hohem Aufwand erreichbar sind, wenn Biomasseasche in einem statischen System als „Filter“ zur Eliminierung von CO₂ und H₂S verwendet wird. Daher zielt die Verfahrensentwicklung im weiteren Verlauf des Projektes auf eine optimale Eliminierung von H₂S ab. Das neu entwickelte Verfahren muss sich diesbezüglich am Markt gegenüber etablierten Methoden behaupten. Daher wird im vorliegenden Abschnitt der Stand der Technik der Entschwefelung von Biogas, Klärgas und Deponiegas beschrieben. Genauer gesagt werden jene Verfahren und Prozesse beschrieben, die auf eine selektive Entfernung von H₂S abzielen und dabei nicht als Ziel die Abtrennung von CO₂ verfolgen. Damit wird eine Doppelbeschreibung von jenen Aufbereitungsverfahren vermieden, die sowohl H₂S als auch CO₂ abtrennen.

Schwefel liegt im Biogas hauptsächlich in Form von Schwefelwasserstoff (H₂S) vor. Daneben enthält Biogas Spuren an organischen Schwefelverbindungen und COS. Um Gasmotoren vor Korrosion zu schützen und für eine Entschwefelung generell ist die Abtrennung von H₂S ausreichend, da die Konzentrationen von COS und organischen Schwefelverbindungen im ppb-Bereich liegen, jene von H₂S jedoch oft im Bereich von 100 bis 3.000 ppm.

Nach den technischen Prinzipien der Entschwefelung unterscheidet man (Klinski, 2009):

- a) biologische Verfahren
- b) chemische Verfahren
- c) adsorptive Verfahren
- d) adsorptionskatalytische Verfahren

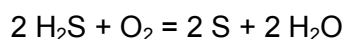
In der vorliegenden Studie wird Buchstabe b) nochmals in 2 Verfahrensprinzipien unterteilt, nämlich alkalische Wäsche und Verfahren die auf Reaktionen mit Metallverbindungen (vor allem: Eisenverbindungen) beruhen.

Weiters kann man „Grobentschwefelung“ – also die Eliminierung höherer H₂S-Konzentrationen – und „Feinentschwefelung“ unterscheiden (Klinski, 2009, FNR, 2014). Bei „Feinentschwefelung“ werden Restgehalte bis unter den Geruchsschwellenwert (ca. 1 bis 5 ppm) erreicht.

2.1.1 Biologische Verfahren

Das Grundprinzip biologischer Verfahren ist die Absorption (das Lösen) von H₂S in Wasser und anschließende Oxidation durch aerobe Bakterien (z.B. *Thiobacillus*, *Sulfolobus*). Die aeroben Bakterien benötigen hierfür Sauerstoff (O₂) oder eine andere oxidierende Verbindung (Nitrat, Sulfat). In der Praxis hat sich die Zufuhr von Luft oder (seltener) reinem Sauerstoff etabliert.

Die Hauptreaktion bei Sauerstoff als biologisches Oxidationsmittel lautet:



Bei ausreichendem Sauerstoffüberschuss wird in Folge auch der elementare Schwefel (S) oxidiert, und es wird Schwefelsäure (H₂SO₄) bzw. Hydrogensulfat (HSO₄⁻) gebildet. Bei weiterer anaerober Lagerung wird gebildeter amorpher Elementarschwefel (S) langsam kristallisieren: 8 S → S₈. Die Reaktionen wurden hier vereinfacht dargestellt. Es treten zahlreiche Nebenreaktionen von unterschiedlichen Oxidationsstufen des Schwefels auf, die je nach pH-Wert und Sauerstoffangebot unterschiedlich verlaufen.

Wie auch sonst in der Biotechnologie muss für die Einhaltung günstiger Randbedingungen, insbesondere bei pH-Wert, Temperatur und Nährstoffversorgung gesorgt werden. Die Mikroorganismen-Population benötigt für das optimale Wachstum Mg- und P-Verbindungen, ggf. auch andere anorganische Spurenbestandteile. Versauerung (deutlicher pH-Rückgang) kann die Absorption von H₂S behindern, und da den Bakterien „keine Flügel gewachsen sind“ können dadurch Abbauvorgänge verzögert werden. Die wichtigsten Strategien gegenüber Versauerung sind chemische Pufferung (z.B. durch CaCO₃) oder automatische Dosierung von alkalischen Lösungen (NaOH-Lösung, Sodalösung).

Bei Verwendung von Luft als O₂-Quelle wird das Biogas durch den Eintrag von N₂ aus der Luft in geringem Umfang „verdünnt“. Dies ist vor allem dann zu beachten, wenn Einspeisequalität für das Erdgasnetz angestrebt wird.

Entschwefelung im Fermenter

Die Entschwefelung wird in diesem Fall direkt im Fermenter durchgeführt. Synonyma dafür sind „Integrierte Entschwefelung“ oder „Luftentschwefelung“.

Durch Einblasen von Luft (gewöhnlich: 8-12% des Biogasvolumenstroms, Klinski, 2009) kann direkt im Fermenter eine Entschwefelung oder Teilentschwefelung erreicht werden. Diese Methode ist relativ kostengünstig, technisch nicht aufwändig und bei kleineren und mittleren Anlagen sehr verbreitet, jedoch mit folgenden Nachteilen verbunden:

- Die H₂S-Eliminierung ist stark von der Geometrie des Fermenters, vom Rührwerk und der Kontaktfläche abhängig.
- Bei stark schwankenden H₂S-Gehalten ist die Eliminierung unvollständig.
- Risiko der Bildung explosionsfähiger Gasgemische bei Versagen der Luftdosierreinrichtung oder bei menschlichem Versagen.

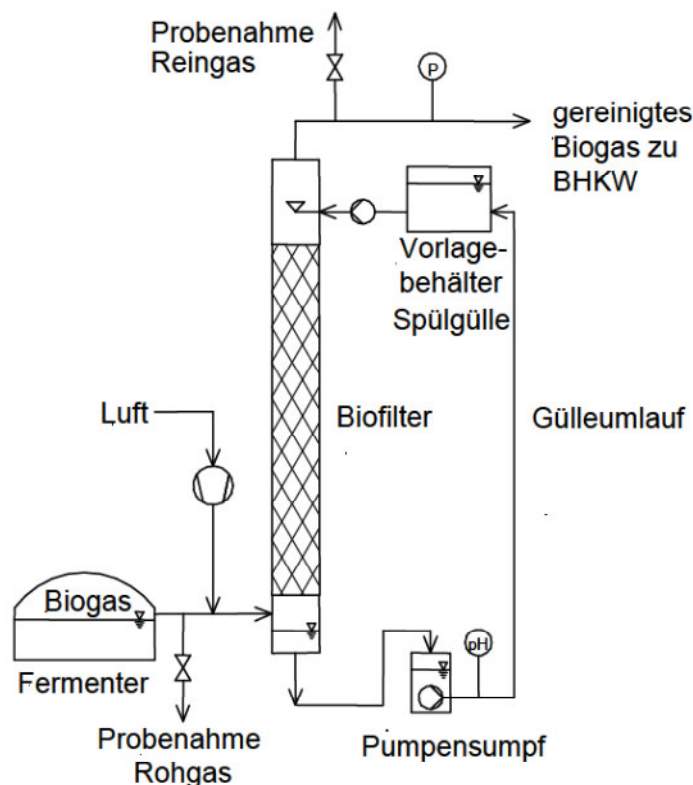
Insgesamt ist der Eliminierungserfolg damit nicht bei allen Anlagen garantiert, und Klinski, 2009 und FNR, 2014 berichten von Fällen mit „*Abbauraten von höchstens 50% des im Rohbiogas enthaltenen Schwefelwasserstoffs*“. Bei einer der zwei vom ATZ-Entwicklungszentrum im Jahr 2003 untersuchten Anlagen enthielt das Reingas trotz Luftdosierung in den Fermenter häufig mehr als 1.400 ppm H₂S (ATZ, 2004).

Tropfkörper-Entschwefelung

Tropfkörperkolonnen enthalten Füllkörper (z.B. aus Polypropylen, Cellulosefüllkörper) welche die Oberfläche der Waschflüssigkeit vergrößern, in der H₂S absorbiert wird. Die Waschflüssigkeit wird in der Füllkörperkolonne im Kreislauf geführt und fließt entlang der Füllkörperoberfläche nach unten. Das gleichzeitig von unten nach oben strömende Gas, dem Luft oder O₂ zudosiert wird, hat somit eine ausreichende Kontaktzeit für die Absorption von H₂S und für dessen Oxidation. In der Tropfkörperkolonne (Bezeichnung in Abbildung 1: „Biofilter“) siedeln sich die Schwefelwasserstoff-oxidierenden Bakterien an, wenn die entsprechenden Mikronährstoffe (z.B. Phosphat) vorhanden sind bzw. zudosiert werden. Als geeigneten bzw. optimalen Temperatur-Arbeitsbereich gibt der Leitfaden der FNR (FNR, 2014) das Intervall zwischen 28°C und 32°C an. Dieses Intervall stimmt mit dem von Schneider, 2007 angegebenen Temperaturoptimum (30°C) gut überein.

Der in der Abbildung genannte „Pumpensumpf“ ist ein Absetzbehälter für Feststoffe. In die Waschflüssigkeit (In der Abbildung „Spülgülle“ genannt) können Neutralisationsmittel oder Puffersubstanzen (zur Pufferung der entstandenen Schwefelsäure), gelöstes Sulfat und Nährstoffe zudosiert werden, bevor sie in den Tropfkörper zurückgeleitet wird. Das Einstellen der Sulfat-Konzentration auf mehr als ca. 25 g/l Sulfat bewirkt, dass die Neigung der Mikroorganismen zur vollständigen Oxidation verringert wird. Es wird also bei Kontrolle der Sulfat-Konzentration selektiv mehr Elementarschwefel und weniger Schwefelsäure gebildet (Schneider, 2007). Wenn das Biogas ausreichende Mengen an NH₃ enthält, dann ist in diesem Fall auch keine pH-Regelung bzw. pH-Steuerung des Tropfkörpers mehr erforderlich.

Abbildung 1: Prinzip der Tropfkörper-Entschwefelung, nach Schneider et al., 2002.



Schwankende pH-Werte und schwankende Salzkonzentrationen führen zu schlechteren Abbauleistungen und sollten vermieden werden. Durch Zugabe von Eisensalzen kann eine Erhöhung der biologischen Abbauleistung erreicht werden (biokatalytische Wirkung von Fe-II, Schneider, 2007).

Die „Verblockung“ der Tropfkörper durch Biomasse und elementaren Schwefel führt zu Spül- und Wartungsvorgängen, welche die Verfügbarkeit der Tropfkörper verringern. Schneider, 2007, hat gezeigt dass die Selektivität zum Oxidationsprodukt Schwefel mit steigendem Sauerstoffüberschuss (stöchiometrischer Überschuss zu H_2S) sinkt, und mehr Schwefelsäure gebildet wird. Doch auch bei hohem Überschuss wird nicht ausschließlich Sulfat gebildet. Beispielsweise gibt Schneider, 2007 bei 2,4-fachem stöchiometrischem Sauerstoff-Sulfid-Verhältnis an, dass 38% bis 83% Sulfat gebildet werden. Es ist wahrscheinlich, dass der restliche oxidierte Schwefel (17% bis 62%) überwiegend als Elementarschwefel ausgeschieden wird.

Nachteile: Tropfkörperkolonnen müssen häufig gespült und gereinigt werden, da infolge des Wachstums der Mikroorganismen und durch die Bildung von elementarem Schwefel die Porenräume zuwachsen können. Die unvollständige Ausschwemmung von Schwefel führt schließlich zu einer Erhöhung des Druckverlustes für das durchströmende Biogas, sodass häufig im Rahmen einer Wartung die gesamten Füllkörper zu entnehmen und zu reinigen sind. Diese Spül- bzw. Wartungsvorgänge verringern die Verfügbarkeit und erhöhen die Betriebskosten beträchtlich.

Vorteile: Eine hohe Reinigungsleistung ist erreichbar.

Spezielle Füllkörper mit hoher Pufferkapazität und einem speziellen Mix von Additiven, der für die Mikroorganismen Nährstoffe zur Verfügung stellt und gleichzeitig die Aufnahme von H_2S beschleunigt, sind am Markt erhältlich. (z.B. „UGNCleanPellets“ der UGN Umwelttechnik GmbH, Gera). Gemäß Herstellerangaben ist in diesem Fall keine zusätzliche Dosierung von Nährstoffen in die Waschflüssigkeit erforderlich.

Biowäscher

Biowäscher-Systeme trennen den Absorptionsschritt vom Oxidationsschritt. Auf diese Weise wird verhindert, dass das Biogas mit Luft bzw. N_2 verdünnt wird. Die Absorption von H_2S in Füllkörperkolonnen generiert eine Schwefelwasserstoff- bzw. Hydrogensulfid-Lösung, die in einen separaten Tank fließt. In diesem Tank wird die biologische Oxidation durchgeführt, in dem die Flüssigkeit belüftet wird. Somit wird im Biowäscher das in Wasser gelöste H_2S in einer Bakterien-Suspension oxidiert. Die belüftete und gegebenenfalls mit NaOH neutralisierte Flüssigkeit wird größtenteils wieder in die Adsorptionskolonne zurückgeführt. Aufgrund der Aufsalzung der Flüssigkeit ist jedoch auch ein Austausch eines Teilvolumens bzw. ein periodischer Austausch erforderlich.

Biowäscher sind auch für hohe Beladungen geeignet und weisen bei kontrolliertem Betrieb hohe Abscheideleistungen auf. Die räumliche Trennung von Absorption und Oxidation ist ein Vorteil, weil für die H_2S -oxidierenden Mikroorganismen optimale Bedingungen geschaffen werden können.

Eine Blockade der Absorptionskolonne ist im Gegensatz zu Tropfkörperkolonnen nicht zu erwarten.

Nachteile: Höhere Investitionskosten gegenüber Tropfkörperkolonnen.

Vorteile: Optimierung der Bedingungen für die oxidierenden Mikroorganismen. Eine hohe Reinigungsleistung ist erreichbar.

2.1.2 Alkalische Wäsche (nicht oxidierend)

Alkalische Wäsche und Druckwasserwäsche entfernen neben H_2S auch CO_2 , und wird daher primär für die Vollaufbereitung eingesetzt. Eine konkrete Anwendung für die selektive Eliminierung von H_2S aus Biogas bzw. Deponiegas ist nicht bekannt.

2.1.3 Alkalische oxidierende Wäsche

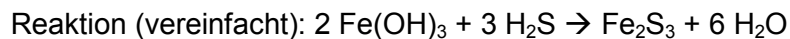
Sulfid und Hydrogensulfid können chemisch mittels Oxidationsmittel, z.B. Permanganat oder H_2O_2 in alkalischem Milieu bereits bei Raumtemperatur oxidiert werden. An der Technischen Universität Wien wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem NaOH-Lösung als Absorptionsmedium und H_2O_2 als Oxidationsmittel verwendet werden. Der Prozess besteht dementsprechend aus einem Wäscherschritt (Chemisorption), Phasentrennung und anschließender Zudosierung von H_2O_2 zur Waschlösung (Harasek, 2013). Im Absorptionsschritt wird die Selektivität zwischen H_2S und CO_2 durch eine sehr kurze Kontaktzeit erreicht (H_2S geht rascher in Lösung). Das Volumen und die Höhe des Wäschers sind im Vergleich zur biologischen oder adsorptiven Reinigung gering. Aufgrund der geringen Kontaktzeit wird der Wäscher auch als „Kurzzeitkontaktor“ bezeichnet (Harasek, 2013). Die jährlichen Chemikalienkosten für eine Anlage mit Durchsatz von $400\text{ m}^3/\text{h}$ und einem mittleren H_2S -Gehalt von 1000 ppm betragen rund 15.000.- bis 20.000.- € (Reisner, 2014).

Die Herstellung von NaOH und H₂O₂ sind energieintensiv und verringert die positive CO₂-Bilanz der Nutzung von Biogas, wenn H₂S mittels „Kurzzeitkontaktor“ abgeschieden wird.

2.1.4 Chemische Verfahren auf Basis von Metallverbindungen

Zur Entfernung von H₂S können Metallverbindungen (vor allem: Eisenverbindungen) in gelöster Form, als Gele oder als Feststoffe verwendet werden.

Verfahren zur Eliminierung von H₂S aus Erdgas sind bereits seit dessen verbreiteter Nutzung ab ca. 1930 bis 1940 verfügbar (z.B. Taylor, 1956). Eines der ältesten Verfahren für den Biogassektor verwendet in ähnlicher Weise Eisenhydroxid („Raseneisenerz“) auf einem Trägermaterial als Filter für H₂S. Beispielsweise wurde bei einer Deponie in New Jersey, USA in den 1970-er Jahren Deponiegas in einem Tank gereinigt, der Holzspäne und Eisenhydroxid enthielt. Die Kapazität der Anlage war ca. 300 m³/h (Deed et al., 2004). Später wurden mehrere Anlagen mit einer Kapazität zwischen 100 m³/h bis zu ca. 2.500 m³/h errichtet. Es kann auch Eisenhydroxid-Filterkuchen aus der Aufbereitung von Trinkwasser verwendet werden.

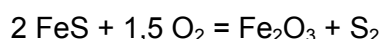


Die Zugabe von Eisensalzen in den Substrattank (Lagerung des Substrates vor dem Fermenter) oder in den Fermenter ist eine häufig angewendete Methode bei kleineren Biogasanlagen. Auch eine Kombinierte Entschwefelung durch Eisensalze und Luftentschwefelung (Luftzufuhr in den Fermenter) ist häufig anzutreffen. Die Zugabe von Eisensalzen erreicht nur eine teilweise Eliminierung von H₂S, weil bei hoher Dosierung die Eisenverbindungen Phosphate binden, und Phosphat-Mangelzustände bei der Biologie auftreten können. Bemerkbar macht sich das in einem Einbruch der Leistung der Biogasanlage, die ggf. auch verzögert eintritt.

Feste Eisensalze können im Substrat-Homogenisierungstank oder im Fermenter aufgelöst werden. Flüssige Fe-hältige Fällungsmittel sind mit Fe-Konzentrationen zwischen ca. 9% Fe und 18% Fe als Chloridlösung, Sulfatlösung oder gemischte Chlorid-Sulfat-Lösung erhältlich.

Regenerative chemische Verfahren verwenden die Filtermasse bzw. das Reaktionsmittel mehrmals, indem sie es wieder in die chemische Ausgangsform zurückführen. Als Reaktionsmittel werden in diesem Fall festes Eisenoxid, Zinkoxid, Vanadiumverbindungen oder eine Fe-Chelatlösung verwendet. Die Fe-Chelatlösung ist ein organischer Komplex, der dreiwertiges Fe enthält.

Eisen-III-oxid, Fe₂O₃ wird in Form von kontrolliert gerosteter Stahlwolle, imprägnierten Holzhackschnitzeln oder Pellets angeboten. An der Oberfläche bildet sich bei Reaktion mit H₂S Eisen-II-sulfid und Eisen-III-sulfid. Das Eisen-II-sulfid kann in einem nachfolgenden Schritt durch Luftzufuhr mit O₂ regeneriert werden:



Da diese Reaktion stark exotherm ist, muss darauf geachtet werden das Trägermaterial nicht zu überhitzen (Brandgefahr).

Ähnlich verlaufen auch bei Zinkoxid die Fixierung von H₂S und dessen Regenerierung. Eisenoxid und Zinkoxid weisen hohe Beladungskapazitäten auf, und die regenerierbaren „Filter“ sind somit kleiner als jene von nicht regenerativen Fe-Filtern.

Beim Fe-Chelatverfahren wird eine in Wasser gelöste Fe-III-Chelatverbindung in einem externen Tank zur Eliminierung von H₂S verwendet. Es entsteht zunächst die entsprechende Fe-II-Chelatverbindung und elementarer Schwefel. Die Fe-II-Chelatverbindung wird durch Luft wieder zur Fe-III-Chelatverbindung oxidiert.

Nach Deed et al., 2004, wurde bei einer Deponie auch der STRETFORD Prozess zur Eliminierung von H₂S erfolgreich verwendet. Der STRETFORD Prozess stammt aus der Reinigung von Raffineriegasen und wird dort für Gase eingesetzt, welche H₂S in hohen Konzentrationen und sehr viel CO₂ enthalten. Die Absorberlösung enthält fünfwertiges Vanadium und einen Redox-Katalysator (Anthrachinon-disulfonsäure ADA). Bei Reaktion mit H₂S entsteht eine Verbindung von vierwertigem Vanadium. Die Regenerierung der Absorberlösung (Oxidation von V⁺⁴ zu V⁺⁵) erfolgt mit Luft über eine chemische Zwischenstufe der Oxidation von ADA (Cover et al., 1985).

An der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg wurde ein spezieller regenerativer chemischer Prozess entwickelt, bei dem die Regeneration bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck möglich ist (Baypat, 2011). Es werden speziell modifizierte Porphyrin-Verbindungen der Elemente Fe, Mn, Co oder Ni verwendet. Die Regeneration erfolgt mit Luft. Über eine industrielle Anwendung ist noch nichts bekannt.

Bei allen regenerativen Prozessen muss das Reaktionsmittel bzw. der Filter nach einigen Zyklen ausgewechselt werden, weil der chemische Wirkungsgrad der Regeneration niemals 100% erreicht und weil bei flüssigen Reagenzien die Aufsatzung der Lösung einen Dauerbetrieb verhindert. Die Hersteller geben für einen Zykluswechsel meist optimistische Werte an. Jedoch können in der Praxis die erforderlichen Wechselintervalle stark von den Herstellerspezifikationen abweichen.

2.1.5 Adsorptive Verfahren

Bei Adsorptiven Verfahren wird H₂S durch die große Oberfläche des Adsorbens und durch schwache chemische Kräfte (Van der Waals Kräfte) gebunden. Für die Praxis der Eliminierung von H₂S aus Biogas sind rein adsorptive Verfahren unbedeutend. Das Prinzip der Adsorption wird jedoch im Rahmen von sorptionskatalytischen Verfahren angewendet.

2.1.6 Sorptionskatalytische Verfahren

Bei sorptionskatalytischen Verfahren finden gleichzeitig Sorptionsvorgänge und chemische Reaktionen des adsorbierten Stoffes (in diesem Fall: H₂S) statt. Um die chemische Reaktion zu beschleunigen, wird ein Katalysator zugegeben. Diese Verfahren eignen sich besonders gut zur Feinentschwefelung bis zu einer Rohgaskonzentration von ca. 500 ppm (FNR, 2014). Im Reingas können Konzentrationen unter 1 bis 5 ppm erreicht werden.

Für die chemische (nicht-biologische) Oxidation von H₂S wird Kaliumjodid (KJ) als Katalysator verwendet. KJ liegt in diesem Fall fein verteilt auf einer Aktivkohleoberfläche vor. O₂ wird durch kontrollierte Eindüsung von Luft vor dem Aktivkohlefilter zur Verfügung gestellt.



Das Kaliumjodid beschleunigt die oben dargestellte Reaktion und verhindert gleichzeitig die weitere Oxidation zu Schwefelsäure. Wärmedämmstoffe an den Gefäßwänden und/oder integrierte Biogaserhitzer bewirken, dass ein geeigneter Temperaturbereich für die Oxidation von H_2S erreicht wird.

Am Sorbens reichert sich nach und nach Schwefel (S_8) an, und daher muss das Sorbens nach einiger Zeit ausgetauscht und anschließend regeneriert oder entsorgt werden. Für die Regeneration des Sorbens stehen Heißdampf- oder Heißgasverfahren (z.B. bei $450^\circ C$) prinzipiell zur Verfügung. Da die Regeneration jedoch unwirtschaftlich ist und weiters auch die regenerierte Sorbens nicht mehr die gleiche Effektivität innehat, wird das Sorbens daher üblicherweise entsorgt.

Die Autoren des FNR-Leitfadens zur Biogasaufbereitung (FNR, 2014) unterscheiden nach der Art nach der bei der Herstellung Kaliumjodid in der Aktivkohle verteilt wurde „imprägnierte“ Aktivkohle von „dotierter“ Aktivkohle.

Die Beladungskapazität von imprägnierter und dotierter Aktivkohle steigt mit der Porosität der Aktivkohle und der Betriebstemperatur. Dotierte Aktivkohle weist dabei gemäß FNR, 2014 eine höhere Beladungskapazität für H_2S auf als imprägnierte Aktivkohle.

Vorteile: Hohe Beladungskapazitäten möglich, relativ kleine Filter

Nachteile: Erhebliche Betriebskosten durch den Austausch der Filter bzw. Sorbentien.

2.1.7 Mit NaOH oder K_2CO_3 imprägnierte Aktivkohle

Diese am Markt angebotenen Aktivkohlen werden vor allem zur Eliminierung von Gerüchen (z.B. NH_3 und H_2S) im Spurenkonzentrationsbereich oder zur Abscheidung von Säuredampf-Spuren (HCl , H_2SO_3 bzw. SO_2) verwendet. Die Anwendung für die Abtrennung von H_2S aus CO_2 -haltigem Biogas ist nicht zweckmäßig, da das CO_2 die alkalischen Bestandteile dieser Aktivkohlen ($NaOH$, K_2CO_3) neutralisiert.

2.2 Beispiele für Kosten der H_2S -Eliminierung

Nur sehr wenige Daten über die Kosten der H_2S -Eliminierung wurden bisher publiziert, sodass auch auf ältere Literaturquellen zurückgegriffen werden muss. Weiters wurden im Rahmen des vorliegenden Projektes durch den Biogasbetreiber selbst Angebote eingeholt. Das Austauschintervall für den „Filter“ zur H_2S Eliminierung kann jedoch nicht immer a priori bestimmt werden und ist daher immer mit großer Unsicherheit behaftet. Insofern haben sowohl Literaturdaten wie auch die dargestellten Auszüge aus Angeboten nur exemplarischen Charakter.

Zicari (2003) gibt Investitionskosten und Filtermaterial-Kosten für eine landwirtschaftliche Biogasanlage an. Angenommen wurde eine Gasmenge von $58 \text{ m}^3/\text{h}$, Gastemperatur von $25^\circ C$ und ein H_2S -Gehalt im Rohgas zwischen 1.000 und 4.000 ppm H_2S .

Tabelle 3: Kosten der Entschwefelung für eine Rohgasmenge von 58 m³/h, Zicari, 2003.

Prinzip, Hersteller	H ₂ S-Gehalt	Investitionskosten (\$)	Filtermaterialkosten, jährlich (\$/a)
Eisenhydroxid-Filter	geringe Beladung	8.000	3.400
	hohe Beladung		13.500
Eisenoxid-Filter, Sulfur-Rite	geringe Beladung	43.600	5.560
	hohe Beladung		23.840
Eisenoxid-Filter, Media G2	geringe Beladung	n.b.	2.050
	hohe Beladung		8.290
KOH-imprägnierte Aktivkohle	geringe Beladung	50.000	1.250
	hohe Beladung		5.440

Weitere Information zu Kosten der Aufbereitung folgen in Abschnitt 0.

3 Methoden der Karbonatisierung bzw. Alterung von Aschen

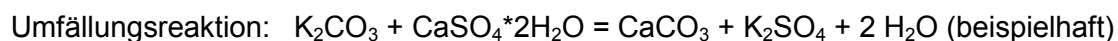
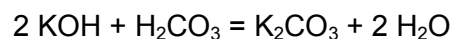
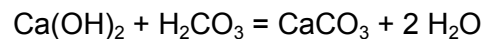
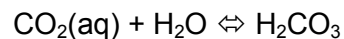
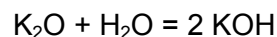
Der Kontakt zwischen Biomasseasche und Biogas verändert die Eigenschaften der Asche, insbesondere deren Auslaugbarkeit. Ein Verfahren zur Eliminierung von CO₂ bzw. H₂S und CO₂ kann unter diesem Aspekt auch als eine Möglichkeit der Behandlung oder Konditionierung der Biomasseasche betrachtet werden. Durch die Differenz der Ablagerungskosten von Deponien für Reststoffe (in Österreich: Reststoffdeponie und Massenabfalldeponie) und Deponien für Baurestmassen (in Österreich vor allem: Baurestmassendeponie) ist auch ein wirtschaftlicher Anreiz vorhanden.

Der pH-Wert ist ein Schlüsselparameter, der die Löslichkeit vieler anorganischer Komponenten im System Asche + Wasser kontrolliert. Durch Reaktion mit CO₂ wird der pH-Wert verringert, und damit auch die Gleichgewichts-Konzentration einiger Schadstoffe (z.B. Ba, Pb, Cr) verringert. Weiters wird durch Verringerung des pH-Wertes die Pflanzenverträglichkeit von Aschen erhöht. „Kritische Parameter“ in Bezug auf die Einhaltung der Grenzwerte für die Reststoffdeponie in Österreich sind jedoch oftmals die elektrische Leitfähigkeit sowie die Elemente Cr, Ba und Zn, da für Baurestmassendeponien der pH-Wert von 13,0 im Eluat limitierend ist und dieser pH-Wert aufgrund der gemäß Eluatstandard zulässigen Verdünnung (L/S=10) selten überschritten wird.

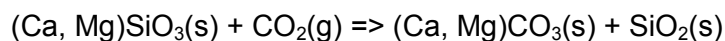
Der pH-Wert von Holzasche und anderen Biomasse-Aschen ergibt sich aus der mineralogischen Zusammensetzung, welche weitestgehend bekannt ist (Etiegni & Campell, 1991, Misra et al., 1993, Demeyer et al. 2001, Neurauter et al., 2004, Jonusaite et al., 2004, Obernberger, 2009, Hjelmar et al., 2009). Es wurde dokumentiert dass die mineralogische Zusammensetzung und Alkalität stark von der Verbrennungstemperatur abhängt (Misra et al., 1993). Bei höherer Temperatur zerfällt CaCO₃, und CaO wird gebildet, ebenso auch K₂O aus K₂CO₃. Bei Zutritt von Wasser oder „quenchen“ der Asche (rasches Abkühlen mit Wasser zum Zweck des Transportes) reagieren CaO und K₂O unter Bildung stark alkalischer Komponenten, vor allem Ca(OH)₂ und KOH. Der pH-Wert von Eluaten bzw. Extrakten von

Rostasche oder Flugasche aus der Holz-/Rindenfeuerung liegt häufig über pH=12,0 sowie oft im Bereich zwischen 12,5 und 13.

Der Reaktionsmechanismus der CO₂-Fixierung alkalischer Aschen, z.B. Aschen aus der Biomassefeuerung oder Abfallverbrennung ist zweistufig. In der ersten Stufe reagieren die Oxide CaO und K₂O mit Wasser unter Bildung von Kalziumhydroxid, Ca(OH)₂ und Kaliumhydroxid, KOH. Diese Stufe wird als „Hydratisierung“ bezeichnet. KOH löst sich vollständig in Wasser, Ca(OH)₂ liegt jedoch in fein verteilter fester Form und auch in Wasser gelöst vor (Löslichkeit bei 25°C: ca. 1,2 g/l). Gasförmiges CO₂(g) reagiert nach Übergang in die Wasserphase (aq) und der daran anschließenden Umsetzung zu Kohlensäure mit dem gelöstem KOH und Ca(OH)₂ und auch mit fein verteiltem Ca(OH)₂ und wird damit permanent der Gasphase entzogen. Es wird überwiegend Kalzit (CaCO₃) gebildet, welcher im alkalischen Milieu schwer löslich ist. Diese zweite Stufe der Reaktion wird auch als „Karbonatisierung“ bezeichnet. Da die befeuchteten Aschen auch Gips (CaSO₄*2H₂O) und andere Ca-Sulfate enthalten, sind weiters „Umfällungsreaktionen“ zu erwarten, sodass das CO₂ aus dem Gas auch dann endgültig als CaCO₃ fixiert wird, wenn der Reaktionspartner zunächst KOH war.



Durch Reaktion alkalischer Silikate in wässriger Lösung kann ebenfalls bereits bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck CO₂ fixiert werden. Dies ist zumindest bei Aschen aus der Verbrennung von Ölschiefer eindeutig nachgewiesen (UIBU et al., 2011). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch geringer. Die verallgemeinerte und vereinfachte Reaktionsgleichung ist (Montes-Hernandez et al., 2009):



Den Reaktionsstufen ist gemeinsam, dass zum Ablauf der Reaktionen Wasser benötigt wird.

Tests mit MV-Rostasche (Asche aus der Müllverbrennung bei Rostfeuerungsanlagen, auch „MVA-Schlacke“ genannt) haben ergeben, dass die „aktive Alterung“ welche durch direkten Kontakt mit CO₂ bzw. Biogas eintritt deutlich rascher verläuft als die „passive Alterung“ die bei längerer Lagerung der Asche in Mieten eintritt (Jaros & Huber, 1997, Marzi et al., 2004, Mostbauer & Lenz, 2007, Mostbauer et al., 2008).

Die passive Alterung (Lagerung in Mieten) führt bei Biomasseaschen im Inneren der Mieten nur zu geringer Karbonatisierung und damit nur zu einem geringen Rückgang der pH-Werte. Die Hauptreaktion bei trocken ausgetragenen Aschen ist innerhalb der ersten 16 bis 24 Wochen die Hydratisierung von CaO, wobei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebildet wird (Supancic et al., 2014). Auch in nass ausgetragener Biomasseasche ist die Karbonatisierung im Inneren von Mieten sehr gering. Durch Nebenreaktionen, z.B. von Silikaten mit OH^- , kann jedoch der pH-Wert um wenige Zehntelpunkte zurückgehen, obwohl nur wenig CO_2 gebunden wird.

4 Tests im Labormaßstab

Die im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführten Tests simulieren bereits die Bedingungen (Temperatur, Druck, Gasströmungsgeschwindigkeit), die im Pilotmaßstab und industriellen Maßstab zu erwarten sind. Es wurden sieben unterschiedliche Biomasse-Ascheproben aus dem Land Tirol ausgewählt und im Labor des Institutes für Abfallwirtschaft in Wien untersucht. Unter Verwendung von synthetischem Biogas (synthetische Mischungen aus CH_4 , CO_2 und H_2S) wurden hierbei insgesamt 14 Tests durchgeführt. Die Testdauer pro Test beträgt ca. 1 bis 6 d, die Asche-Masse pro Test (Input) meistens ca. 20 bis 30 kg.

4.1 Durchführung

Die experimentelle Ausstattung zur Simulation der Gasreinigung und zur Ermittlung der H_2S -Aufnahmekapazität wird in Abbildung 2 dargestellt. Die Versuchseinrichtung wurde jeweils vor Testbeginn auf Gasdichtheit hin geprüft.

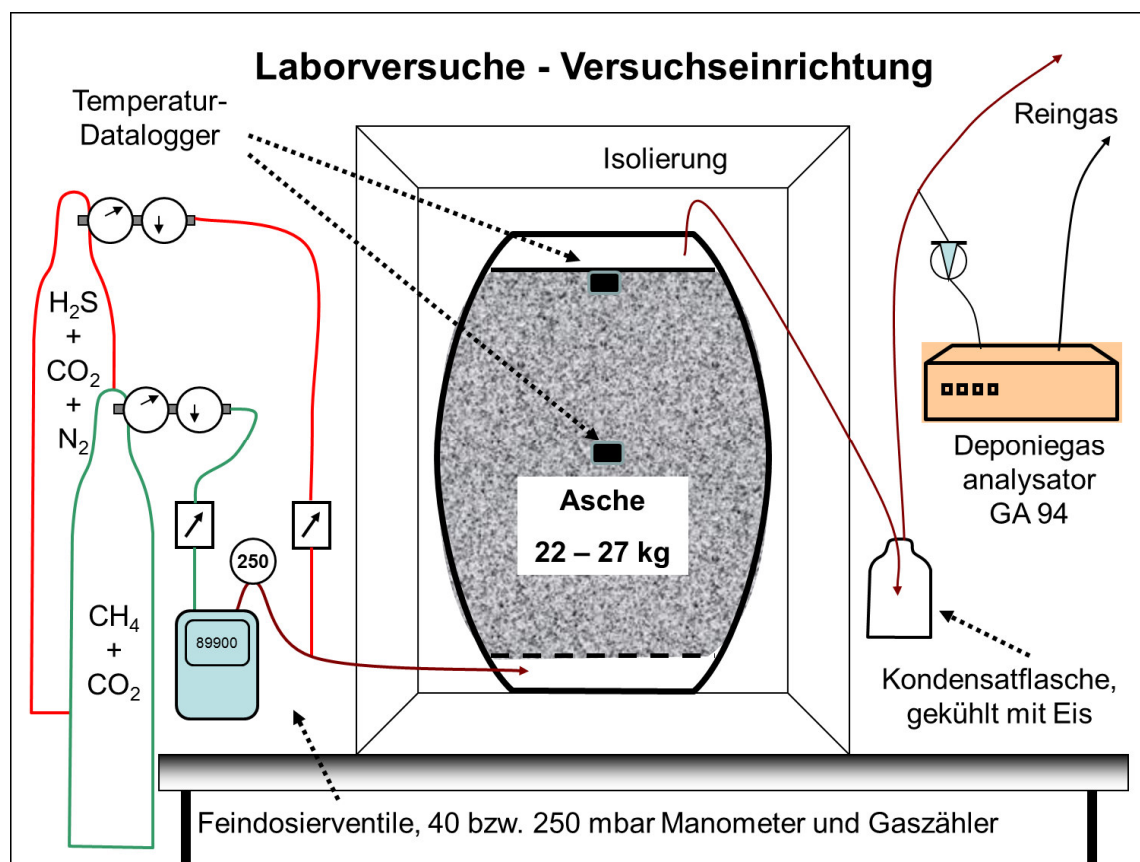


Abbildung 2: Versuchseinrichtung – Versuche im Labormaßstab

Die **Versuchseinrichtung** besteht aus:

- Mehreren 50-l Gasflaschen mit synthetischem Biogas (45% CO₂, 55% CH₄)
- Einer 50-l Gasflasche mit H₂S-Gasmischung (4% H₂S, 16% N₂, 80% CO₂)
- Druckminderer für diese Gasflaschen
- Je ein Feindosierventil (manuell) für synthetisches Biogas und H₂S-Gasmischung
- Einem Balgen-Gaszähler, QMIN = 0,025 m³/h, QMAX = 10 m³/h
- Einem direkt nach dem Balgen-Gaszähler angeordneten Manometer (Skala: entweder bis 40 oder bis 250 mbar)
- Einem gasdicht verschraubbarem Polyethylenbehälter (PE-HD), Volumen 26 l, Innendurchmesser 31 cm, nutzbare Höhe (für Asche) 36 cm. Dieser wird im vorliegenden Bericht auch als „Labor-Karbonatisierungsbehälter“ bezeichnet.
- Einer Gasverteilungsschicht (Kunststoffgitter darauf aufliegendes Tuchfilter) am Boden des PE-HD Behälters
- Gasanschlüssen (Druckdicht bis ca. 0,3 bar, vor dem Feindosierventil bis 2 bar)
- 2 Temperatur-Dataloggern der Marke TinyTag Plus 2 für die Messung der Temperatur in der Asche (plus ein Reserve-Gerät)
- 2 digitalen Thermometern zur Bestimmung der Raumtemperatur
- Einer mit Eis gekühlten Kondensatfalle aus Glas, Volumen 0,5 l
- Gasanalysator GA94 zur Bestimmung von O₂, CO₂, CH₄ und H₂S
- N₂ zur Spülung sowie eine Pumpe zur Förderung von N₂

Versuchsdurchführung:

Tests zur Simulation der Gasreinigung („Biogastests“):

1. Lagenweiser Einbau der Asche mit schwacher Verdichtung (manuell)
2. Spülung mit N₂
3. Beschickung der Asche mit konstantem Volumenstrom an synthetischem Biogas mit gleichzeitiger Zumischung von H₂S
4. Periodische Analyse von Roh- und Reingas, gleichzeitig Ablesen des Gaszählers
5. Bestimmung von Aschenmasse (vorher/nachher) und Kondensatmasse
6. Auswertung der Temperaturdatenlogger

Forcierte Tests:

1. Lagenweiser Einbau der Asche mit schwacher Verdichtung (manuell)
2. Beschickung der Asche mit der H₂S-Gasmischung (4 Vol% H₂S = 40.000 ppm !) solange bis im Reingas 400 ppm H₂S erreicht bzw. überschritten wurde (entspricht einem Wirkungsgrad von >99%)
3. Periodische Analyse von Roh- und Reingas, gleichzeitig Ablesen des Gaszählers
4. Bestimmung von Aschenmasse (vorher/nachher) und Kondensatmasse
5. Auswertung der Temperaturdatenlogger

Bei den beiden Tests N1 und PZ1 wurde das Biogas nach dem Gaszähler zusätzlich befeuchtet. Dazu wurde das Gas nach dem Gaszähler und unmittelbar vor der Einleitung in den Labor-Karbonatisierungsbehälter durch eine mit deionisiertem Wasser gefüllte Waschflasche geleitet, deren Temperatur mittels Wasserbad auf 55°C gehalten wurde. Bei

den übrigen Tests erreicht das synthetische Biogas (Input) in den Gasleitungen annähernd Raumtemperatur bevor das Gas mit der Asche in Kontakt tritt.

Tabelle 4: Probenbezeichnung, Ascheaustragssystem und Wassergehalte

Bezeichnung und Beschreibung	Ascheaustrag	Datum der Probenahme	Wassergehalt (105°C)
K Rostasche / Flugasche Kufstein	Nassentschlacker	05.12.2012	24,3
N Asche Neustift	Trockenaustrag	05.12.2012	0,0
KX Rostasche / Flugasche Kufstein	Nassentschlacker	05.02.2013	25,4
KR Rostasche Kufstein	Nassentschlacker	05.02.2013	21,0
FR Rostasche Fügen, Fa. Binder	Nassentschlacker	04.02.2013	40,5
PR Rostasche Kundl, Fa. Pfeifer	Nassentschlacker	04.02.2013 und 20.03.2013	33,3 / 37,0
PZ Zyklonasche Kundl, Fa. Pfeifer	Multizyklon	04.02.2013	0,0

Vor dem Einbau der Asche und nach deren Ausbau wurden bestimmt: Wassergehalt durch Trocknung bei 105°C, pH und el. Leitfähigkeit im Eluat nach DVO 2008 Annex 4. Teilproben der Eluate wurden mit HNO₃ oder durch Einfrieren für weitere Analysen konserviert. Getrocknete Proben werden gut verschlossen für spätere Untersuchungen aufbewahrt (FTIR etc.). In den mit HNO₃ konservierten Eluate wurden die Elemente K, Na, Ca, As, Ba, Pb, Cd, Cr tot, Cu, Ni, Zn und Hg mittels ICP-OES bestimmt.

Die Dynamik der H₂S- und CO₂-Aufnahme wurde im Labor mit der gleichen, in Abbildung 2 beschriebenen Versuchseinrichtung ermittelt. Es wurden jedoch unterschiedliche Gastypen für das Rohgas und unterschiedliche Gasvolumenströme verwendet:

- „Biogastests“ verwendeten eine simulierte Biogas-Zusammensetzung (ca. 55% CH₄, ca. 45% CO₂, H₂S-Konzentration ähnlich wie bei Biogas). Der H₂S-Gehalt beträgt in diesem Fall 350 bis 750 ppm.
- „Forcierte Tests“ zielten auf die Bestimmung der H₂S-Aufnahmekapazität ab. Durch höhere Konzentrationen von CO₂ und vor allem von H₂S wird eine Beschleunigung der Reaktionen erreicht. Das dafür verwendete Gas enthält kein Methan, sondern CO₂ (80 Vol%), N₂ (16 Vol%) und H₂S (4 Vol% = 40.000 ppm).

Die zugeführte Gasmenge wird bei allen Tests durch die „Gasaustauschrate“ charakterisiert. Dies ist der spezifische Gasvolumenstrom des Rohgases pro Stunde und kg Asche (bezogen auf den Normzustand von Gasen und die Asche-Feuchsubstanz). Da hierfür Erfahrungswerte aus früheren Projekten vorliegen, wurde die Gasaustauschrate für die ersten Biogastests (K1, K2, N1) mit ca. 4,0 Nm³/t*h (Zielwert) festgelegt.

Für die Biogastests war ursprünglich die Durchführung von 2 Parallel-Tests unter gleichen Versuchsbedingungen mit gleichem Versuchsmaterial vorgesehen. Um jedoch eine breitere Palette von Biomasseaschen aus Tirol zu prüfen und weil einzelne durchgeführte Parallel-Tests eine sehr gute Übereinstimmung zeigten wurde jedes Material bei einer festgelegten

Gasaustauschrate nur einmal untersucht. Dennoch übersteigt die Anzahl der durchgeführten Tests (14) die im Antrag für das Arbeitspaket AP2 vorgesehene Anzahl (10).

Tabelle 5: Biogastests im Labormaßstab – Versuchsbedingungen

Test Nr.	Datum (Beginn)	Rohgaszusammensetzung (Input)				Dauer der Gaszufuhr [h]	Gasaustauschrate [Nm ³ /t*h]
		CH ₄ (Vol%)	CO ₂ (Vol%)	N ₂ (Vol%)	H ₂ S (ppm)		
K1	10.12.2012	54,5	45,3	0,1	350	31,0	4,33
K2	18.12.2012	54,1	45,6	0,3	670	46,8	4,17
K4	15.01.2013	54,0	45,6	0,3	726	12,0	21,42
N1	13.12.2012	54,5	45,3	0,2	379	15,8	4,23
FR1	11.02.2013	54,8	44,6	0,3	711	65,7	3,85
KR1	18.02.2013	59,2	39,9	0,3	692	21,2	4,31
PZ1	21.02.2013	54,5	45,3	0,3	707	Abgebrochen	
KR2	24.02.2013	53,4	45,6	0,3	750	16,1	3,67
KX2	27.02.2013	54,9	44,0	0,3	714	46,3	4,26
PR2	02.04.2013	54,6	44,2	0,3	664	77,1	5,28

Tabelle 6: Forcierte Tests – Versuchsbedingungen

Test Nr.	Datum (Beginn)	Rohgaszusammensetzung (Input)				Dauer der Gaszufuhr [h]	Gasaustauschrate [Nm ³ /t*h]
		CH ₄ (Vol%)	CO ₂ (Vol%)	N ₂ (Vol%)	H ₂ S (ppm)		
K3	09.01.2013	0,0	80,0	16,0	40000	2,68	5,14
N2	17.12.2012	0,0	80,0	16,0	40000	2,67	2,66
KX1	07.02.2013	0,0	80,0	16,0	40000	7,33	2,41
PR1	27.02.2013	0,0	80,0	16,0	40000	6,11	2,31

Tabelle 7: Biogastests und Forcierter Tests: Massen, Einbauhöhe, Probenalter

Test Nr.	Aschemassen (kg feucht, kg Trockenmasse) b)				Höhe (cm) c)	Alter (d)
	Input	Input TM a)	Output	Output TM		
Biogastest						
K1	24,83	18,80	25,35	19,8	36	4
K2	25,04	18,96	25,63	20,0	36	12

K4	12,45	9,42	12,75	9,7	19	40
N1	26,39	26,39	26,56	26,6	37,5	8
FR1	20,27	12,06	21,88	13,4	31	7
KR1	24,62	19,45	25,01	19,7	29	13
KR2	29,26	23,12	29,86	23,2	37	19
KX2	24,40	18,20	25,44	18,3	33,5	22
PR2	22,21	13,99	23,24	15,4	37,5	14
PZ1	19,88	19,88	Abgebrochen		31	17
Test Nr.	Aschemassen (kg feucht, kg Trockenmasse) b)				Höhe (cm)	Alter (d)
	Input	Input TM a)	Output	Output TM		
K3	22,53	17,06	23,05	17,7	35	34
N2	26,56	26,56	26,58	26,6	37,5	12
KX1	26,82	20,01	27,53	21,1	37	2
PR1	22,06	14,70	22,63	14,2	32,5	23
<p>a) Erfahrungsgemäß verringert sich der Wassergehalt während der Lagerung durch chemische Einbindung von Wasser geringfügig.</p> <p>b) Die Aschen weisen am Ende der Tests eine nicht homogene Verteilung des Wassergehaltes im Karbonatisierungsreaktor auf. Weil eine vollständige Homogenisierung der Asche vor der Probenahme schwierig ist, kann die Ermittlung der Trockenmasse der behandelten Asche nur näherungsweise erfolgen. Die Massenbilanz der Feuchtmassen ist jedoch vollständig, weil auch das Kondensat erfasst und gewogen wurde.</p> <p>c) Einbauhöhe (schwach verdichtet)</p>						

4.2 Ergebnisse – Durchbruchkurven für CO₂ und H₂S

Die Ergebnisse werden am Beispiel der Tests KX2 und PR2 exemplarisch dargestellt. Der Durchbruch von CO₂ erfolgt stets deutlich früher als der Durchbruch von H₂S. Solange CO₂ aufgenommen wird, ist der CH₄-Gehalt im Reingas erhöht (bei Test KX2: bis nahe an 100% CH₄). Bei hohem Durchfluss pro Asche-Masseinheit (m³/h*t) wird das Aufnahmevermögen der Aschen nicht mehr vollständig ausgeschöpft.

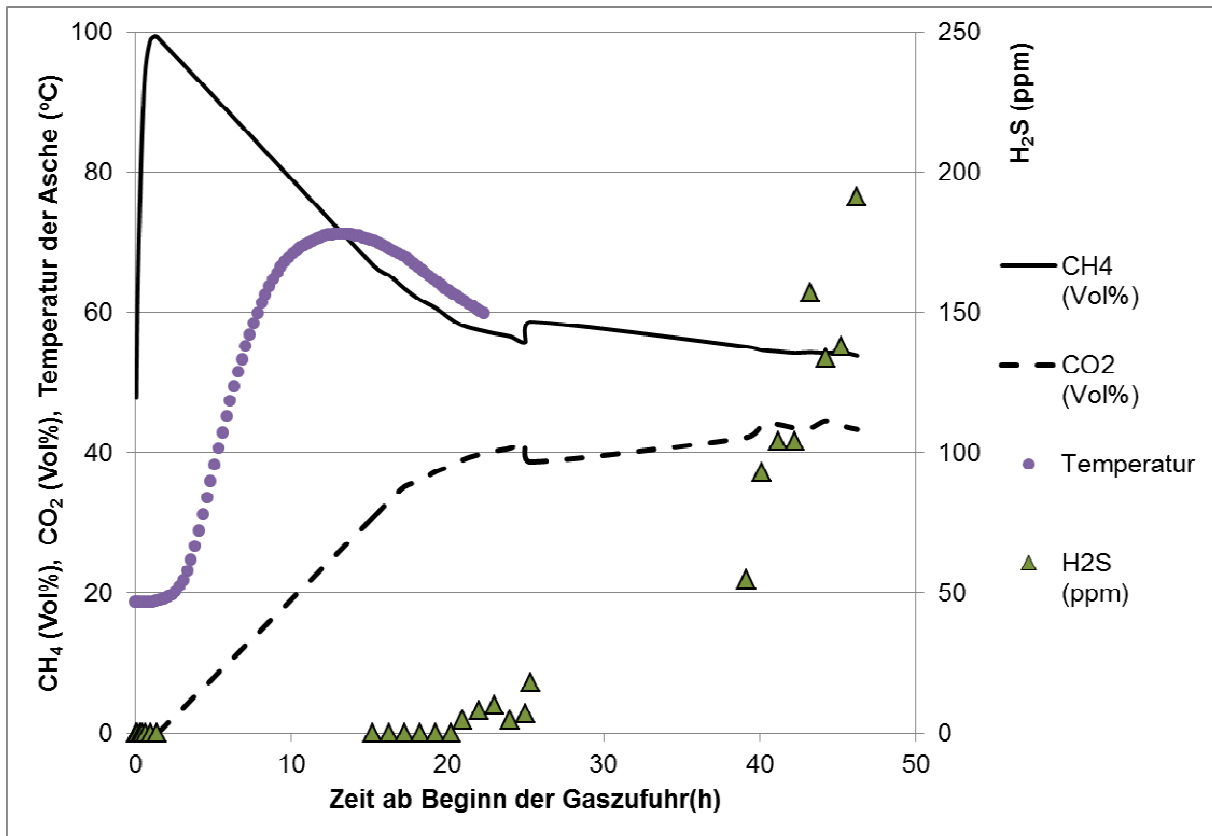


Abbildung 3: Test KX2: Reingaszusammensetzung, Temperatur

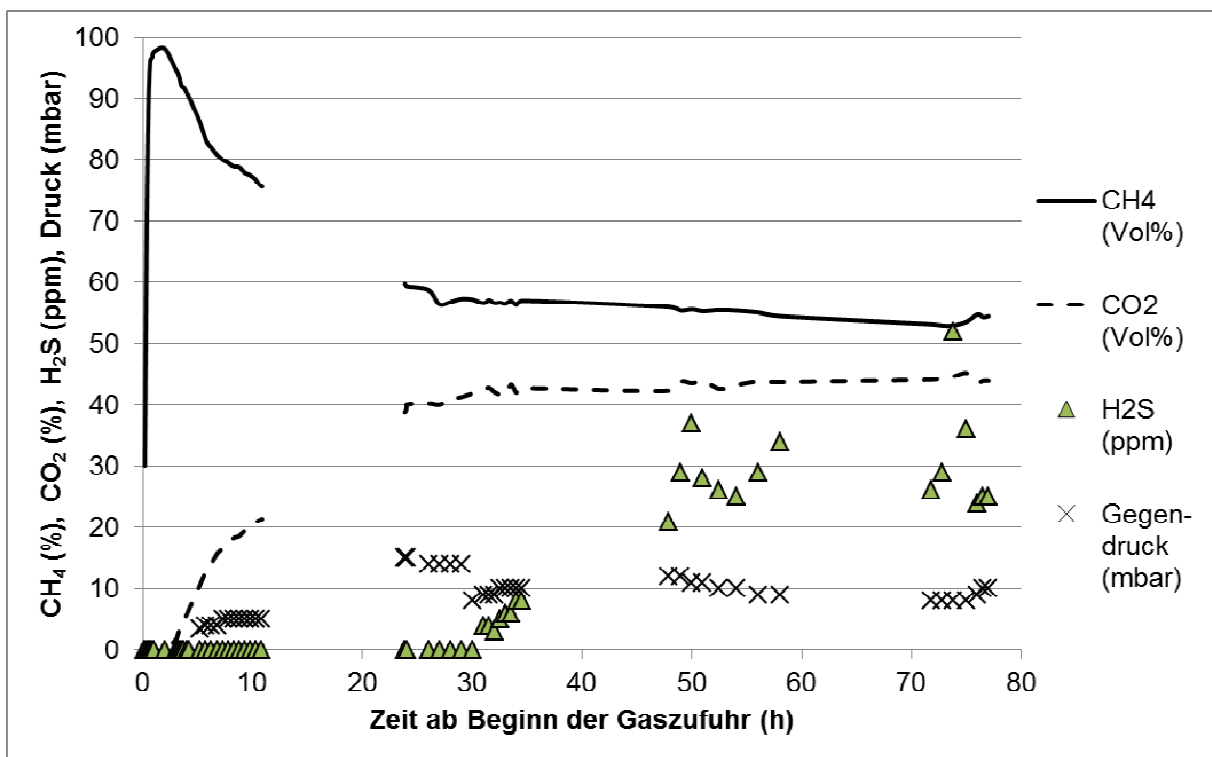


Abbildung 4: Test PR2: Reingaszusammensetzung, Temperatur

Lücken in den Messreihen beruhen darauf, dass die Bestimmung der Zusammensetzung des Reingases nicht automatisiert war und daher im Allgemeinen nicht in der Nacht gemessen wurde.

4.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Labortests

Die feinkörnige, trockene Flugasche N und die feinkörnige, trockene Zyklonasche PZ sind für die Biogas-Aufbereitung nicht geeignet weil:

- Die CO₂-Aufnahme sehr langsam erfolgt bzw. fast nicht messbar ist,
- Bei großtechnischer Umsetzung voraussichtlich ein hoher Druck erforderlich ist und Randgängigkeiten (Kurzschlüsse) des Gases nicht auszuschließen sind,
- Wasser im unteren Bereich (nahe dem Gaseintritt) im Reaktor kondensiert und die dadurch ausgelösten Reaktionen und Phasenneubildungen zur Aushärtung führen. Dies könnte den Reaktor eventuell vollständig blockieren.
- Fraglich ist, ob der sehr geringe pH-Rückgang positive Auswirkungen (bessere Pflanzenverträglichkeit etc.) im Fall der Verwertung der Asche hat.
- Kein Rückgang der hohen elektrischen Leitfähigkeit im Test N1 erreicht wurde.

Die grobkörnige, feuchte **Rostasche-Flugasche-Mischung KX (= K) und die grobkörnige, feuchte Rostasche PR** sind für die H₂S- und CO₂-Eliminierung sehr gut geeignet:

- Der Strömungswiderstand ist im Labor gering, der Gegendruck beträgt maximal 15 mbar (bei einem Input von ca. 4 bis 5 Nm³/h*t und einer Einbauhöhe bis 38 cm).
- Ein ausreichender Wassergehalt für die CO₂-Aufnahme liegt vor. Die CO₂-Aufnahme beträgt bis zu 70,7 kg CO₂ pro t Asche (Asche PR, Test PR2).
- Die H₂S-Aufnahme erfolgt ausreichend rasch. Die Temperaturerhöhung, die als Folge der Neutralisation von CO₂ auftritt, ist hierbei vorteilhaft.
- Die H₂S-Aufnahmekapazität beträgt beispielsweise bei der Asche PR ca. 0,4 kg/t, wenn von einem H₂S-Gehalt im Biogas von ca. 700 ppm H₂S ausgegangen wird. Daraus folgte im April 2013, dass ca. 2 t Asche pro Tag (= ca. 730 t/a) benötigt werden, um das gesamte Gas in der Biogasanlage in Neustift im Stubaital zu reinigen.
- Der oben angegebene Bedarf an Asche (ca. 2 t/d für die Asche PR) gilt für die großtechnische Umsetzung. Für die zu errichtende Forschungsanlage wird der Bedarf geringer sein. Beispielsweise kann für die Behandlung von 5% des in Neustift im Stubaital täglich anfallenden Gases bei der Asche PR ein Bedarf von ca. 100 kg Asche/d bzw. ca. 0,7 t pro Woche abgeschätzt werden. Bei der Asche K = KX beträgt der Bedarf ca. 0,8 bis 1,5 t pro Woche, bei der Asche FR maximal 1,2 t pro Woche.
- Es wird ein Rückgang der pH-Werte erreicht (Ausnahme: Test KX1), ein Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit der Eluat und eine deutliche Verringerung der Mobilität von Cr, Zn und Pb. Wenn der Ausbrand noch geringfügig optimiert wird, erfüllen diese beiden Aschen nach Behandlung mit Biogas die Anforderungen an die Baurestmassendeponie gemäß Deponieverordnung 2008. Auch die Verwertbarkeit wird verbessert, da die ungünstigen Nebenwirkungen der hohen pH-Werte vermindert werden.
- Als Planungsgrundlage für die Forschungsanlage wird eine Gasaustauschrate zwischen 4,0 und 4,5 Nm³/h*t empfohlen. Bei einem einzelnen, mit deutlich höherer

Gasaustauschrate durchgeführten Biogastest (Test K4, 21,4 Nm³/h*t) zeigte sich, dass dieser Input für eine vollständige Aufnahme von CO₂ und für eine Nutzung der vollen H₂S-Aufnahmekapazität zu groß ist. Das zeigen auch die Ergebnisse früherer, nicht veröffentlichter Untersuchungen des Institutes für Abfallwirtschaft.

Die eher feinkörnige, feuchte Rostasche FR weist im Biogastest im Labor ein sehr hohes Aufnahmevermögen für CO₂ auf (100 kg CO₂ pro t Asche-Feuchtsubstanz) und ist auch für die Eliminierung von H₂S grundsätzlich geeignet. Infolge des höheren Schwermetallgehaltes (insbesondere Zn, Pb und Cd) ist die Rostasche FR jedoch weder für die Ablagerung in Baurestmassendepotien noch für eine land- und forstwirtschaftliche Verwertung geeignet. Die Behandlung mit Biogas verringert zwar die Auslaugbarkeit, senkt die Schwermetallgehalte jedoch nur geringfügig und ist daher für diesen Aschentyp keine Problemlösung. Aufgrund der sehr hohen Aufnahmevermögens für CO₂ wurde aus der Sicht der Aufbereitung von Biogas und unter dem Aspekt der Erzielung einer maximalen CO₂-Fixierung (= ein wichtiges Ziel der Ausschreibung) im April 2013 ein begrenzter Einsatz der Rostasche FR im Projektpaket AP6 (Verfahrensoptimierung in der Pilotanlage) empfohlen.

4.3.1 Prognose der Spülgasmengen für die Tests im Pilotmaßstab

Bei einigen Labor-Tests (K1, N1, K4) wurde eine Spülung mit N₂ in auswertbarer Form durchgeführt. Der gesamte Spülgas-Verbrauch im semi-industriellen Maßstab wird demnach voraussichtlich ca. 1,3 m³/t betragen. Die Zeit für die Spülung vor dem Kontakt mit Biogas beträgt 10 bis 15 Minuten. Zur Spülung kann kostengünstige N₂-Qualität (z.B. > 98% N₂) verwendet werden.

4.3.2 Schlussfolgerungen für die Auswahl von Aschen für die Pilotanlage

- Die grobkörnige, feuchte Rostasche-Zyklonasche-Mischung KX
- Die grobkörnige, feuchte Rostasche PR
- Die eher feinkörnige, feuchte Rostasche FR

Für Düngerversuche mit behandelter Asche, die innerhalb von Arbeitspaket AP6 vorgesehen sind (Prüfung der Eignung als Bodenhilfsstoff bzw. Düngezuschlagsstoff) sollten ausschließlich behandelte KX-Proben und/oder behandelte PR-Proben verwendet werden, da die Asche FR erhöhte Schwermetallgehalte (Zn, Cd, Pb) aufweist und weiters weil die Präsenz organischer Schadstoffe (insbesondere: PAK) bei den FR-Proben nicht ausgeschlossen werden kann.

4.3.3 Temperaturerhöhung

Die zu erwartende Temperaturerhöhung beträgt zwischen 22°C und 54°C, bei den ausgewählten Aschen die im Pilotmaßstab verwendet werden sollen (K = KX, PR, FR) zwischen 24°C und 54°C. Der damit verbundene Austrag von Wasserdampf aus dem Reaktor beträgt im Laborversuch bei den Aschen K = KX, PR und FR zwischen 5,6 kg und 24,3 kg H₂O pro t Asche.

4.3.4 Schlussfolgerungen aus dem Verlauf der Reingaszusammensetzung und der Auslaugbarkeit der Aschen vor und nach der Behandlung

Der Konzentrationsverlauf von CH₄ und CO₂ im Reingas lässt den Schluss zu, dass eine kontinuierliche Aufbereitung von Biogas mittels Biomasseaschen für die Einspeisung in ein Erdgasnetz nur mit großen zusätzlichen technischen Anstrengungen (z.B. Parallel- bzw. Serienschaltung von Karbonatisierungsreaktoren und entsprechend komplexe Steuerung) erreichbar wäre. Die verbleibenden großtechnischen Anwendungsmöglichkeiten wären somit (im Hinblick auf die Aufbereitung von Gas, nicht im Hinblick auf die Behandlung der Asche):

- Aufbereitung von Rohgas-Teilströmen um den CH₄-Gehalt und Brennwert des Gases geringfügig zu erhöhen und damit zur Stabilisierung der energetischen Verwertung beizutragen (z.B. ruhigere Verbrennung im Gasmotor).
- Aufbereitung mit dem primären Ziel der H₂S-Eliminierung
- Verwertung der Biomasseasche

Für den konkreten Standort der Pilotanlage in Neustift im Stubaital (T) ist die H₂S-Eliminierung ein primäres Ziel des Anlagenbetreibers. Es kann erwartet werden, dass ein Bedarf an einer (technisch einfachen) H₂S-Eliminierung auch bei anderen kleinen und mittleren Biogasanlagen vorhanden ist. Zusätzlich streben die Biomasse-Heizkraftwerke die Erhöhung der Entsorgungssicherheit, die Minimierung der Transportwege und die Verringerung der Entsorgungskosten an, z.B. durch Verringerung der Auslaugbarkeit bis Baurestmassen-Eluatgrenzwerte unterschritten werden bzw. Verbesserung der Qualität der Asche sodass diese als verwertbares Material eingestuft werden kann. Im vorliegenden Arbeitspaket (AP2) wurde beobachtet, dass die Eluat-Grenzwerte der DVO 2008 für Baurestmassendeponien bei 2 von 3 Ascheproben nach der Behandlung mit Biogas erreicht werden. Dies ist die Folge der erreichten pH-Absenkung und Neubildung von schwer löslichen Karbonaten.

Die Optimierung im semi-industriellen Maßstab (das Arbeitspaket AP6) sollte demnach auf die H₂S-Eliminierung und auf eine gleichzeitig ausreichende Behandlung der Asche hin ausgerichtet werden. Die wichtigsten Indikatoren der Zielerreichung in AP6 wären demnach:

- hohe H₂S-Aufnahmekapazität und
- später H₂S-Durchbruch und
- ausreichende pH-Wert-Absenkung sowie
- Aufbau eines Karbonatpuffers um eine dauerhafte Verringerung der Auslaugbarkeit anorganischer Schadstoffe zu bewirken
- Es soll eine praktikable Lösung für kleinere und mittlere Biogasanlagen entwickelt werden

4.3.5 Schlussfolgerungen für einen Schnelltest

Als Schnelltest für die Einstufung des Aufnahmevermögens der Aschen für CO₂ wurden im vorliegenden Projekt folgende Möglichkeiten geprüft:

- Beurteilung durch den pH-Wert im Eluat
- Beurteilung durch das Säurebindungsvermögen der Asche = Säureneutralisierungskapazität bis zum pH-Wert von 10 (SNK10)

- Beurteilung durch das Säurebindungsvermögen der Asche = Säureneutralisierungskapazität bis zum pH-Wert von 11 (SNK11)
- „Biogastest“: Beurteilung indem im Labor in einem ca. 20kg- bis 30kg-Maßstab die Asche mit CO₂ unter definierten Bedingungen begast wird und durch eine Massenbilanz, in der die Bildung von Kondenswasser berücksichtigt wird, die CO₂-Aufnahme ermittelt wird.

Der pH-Wert umfasst nur die unmittelbar lösliche Alkalität der Aschen und erwies sich für einen Schnelltest – wie zu erwarten war – als wenig geeignet.

Der Vergleich der mittel HNO₃ bestimmten SNK-Werte mit der im Biogastest real beobachteten CO₂-Aufnahme zeigt, dass für einige Aschetypen sowohl mit der Säureneutralisierungskapazität bis zum pH-Wert von 10 (SNK10) als auch mit derjenigen bis zum pH-Wert von 11 (SNK11) die CO₂-Aufnahme grob abgeschätzt werden könnte. Der mittlere statistische Fehler konnte jedoch aufgrund der geringen Probenanzahl bisher nicht ermittelt werden. Für die Rostasche KR ergibt die SNK-Bestimmung (SNK10, SNK11) außerdem eine deutliche Unterschätzung der CO₂-Aufnahme. Weiters erscheint die normgemäße Durchführung zu zeitaufwändig. In der gleichen Zeit (inklusive Trocknung der Proben, Probenzerkleinerung und Reinigung der Gefäße benötigt ein SNK-Test ca. 3 bis 4 d) könnte mindestens ein Biogastest durchgeführt werden, der nach Auswertung der Massenbilanz (auch dafür ist der Zeitaufwand gering) zuverlässige Ergebnisse zur CO₂-Aufnahme liefert. Um die SNK-Bestimmung zu einem Schnelltest zur Abschätzung der CO₂-Aufnahme weiterzuentwickeln, wären noch folgende Untersuchungen erforderlich:

- Sondierende Voruntersuchungen und Überlegungen zur Verkürzung der Kontaktdauer im Test (derzeit: 48 h) sodass das Ergebnis des Tests rascher vorliegt
- Herstellung von Korrelationen zwischen modifiziertem SNK-Test und der CO₂-Aufnahme im Biogastest mit einer größeren Probenanzahl und Variabilität der Biomasse-Aschetypen.

Es wird empfohlen, bis auf weiteres als Schnelltest für die CO₂-Aufnahme den sogenannten Biogastest zu verwenden, der die großtechnischen Rahmenbedingungen widerspiegelt.

5 Versuchsanlage Neustift im Stubaital

5.1 Beschreibung der Anlage und Anlagenkomponenten

Die semi-industriellen Forschungsanlage in Neustift im Stubaital wurde Anfang Juli 2014 fertiggestellt und in Betrieb genommen.

Bei dem Rohrfermenter der Biogasanlage in Neustift wurde an der bestehenden Biogasleitung eine Entnahmestelle für einen Teilstrom des Biogases für die Versuchsanlage geschweißt. Die Entnahmestelle kann mittels Gaskugelhahn abgesperrt werden (Absperrentil 1). Durch eine Kernbohrung in der Gebäudewand des Rohrfermenters verläuft die Gasleitung an der Außenseite des Gebäudes über einen Kondensatabscheider mit integriertem Manometer. Über eine chemiefeste Membranpumpe (MPC 1201 T EF), die ebenfalls an der Außenwand des Gebäudes befestigt ist, wird das Gas für die Versuchsanlage angesaugt und befördert. Die Leistung der Pumpe ist über ein

Potentiometer regelbar. Zwischen Pumpe und Gaszähler (Schlumberger, Q_{\max} 10m³/h) befindet sich ein weiterer Gaskugelhahn.

Die Temperatur des Gases bzw. der Luft wird an vier Stellen der Anlage erfasst: nach dem Gaszähler, im Messhäuschen, nach dem Aschereaktor sowie im Außenbereich (Umgebungstemperatur). Zusätzlich werden 3 Temperaturdatenlogger bei der Befüllung des Reaktors mit Holzasche in unterschiedliche Ascheschichten platziert.

Im Messhäuschen wird abwechselnd ein Teilstrom des Roh- sowie Reingases mittels eines Gasmessgeräts analysiert. Die Teilströme werden zuvor über ein Kühlaggregat bei 4°C kondensiert. Das analysierte Gas (der Teilstrom, ca. 0,5 l/min) wird im Anschluss über eine Sammelleitung ins Freie abgeführt.

Der Reaktor in dem sich die Asche befindet (rechts in Abbildung 5) wird von unten mit Rohgas durchströmt. Am Boden des Reaktors befindet sich ein Edelstahlrost mit darauf befindlichem Vlies für die gleichmäßige Verteilung des Gases. Die Gewichtszunahme, die durch Karbonatisierung, Eliminierung von H₂S sowie durch das gebundene Kondenswasser verursacht wird, konnte über eine Plattformwaage erfasst werden. Am oberen Ende des Reaktors strömt das gereinigte Biogas zunächst in einen Kondensatabscheider und dann wieder zurück zur bestehenden Biogasanlage. Im Messhäuschen werden Reingastemperatur und –zusammensetzung erfasst. Über einen Membranfilter werden noch restliche Feinpartikel aus dem Reingasstrom abgetrennt.

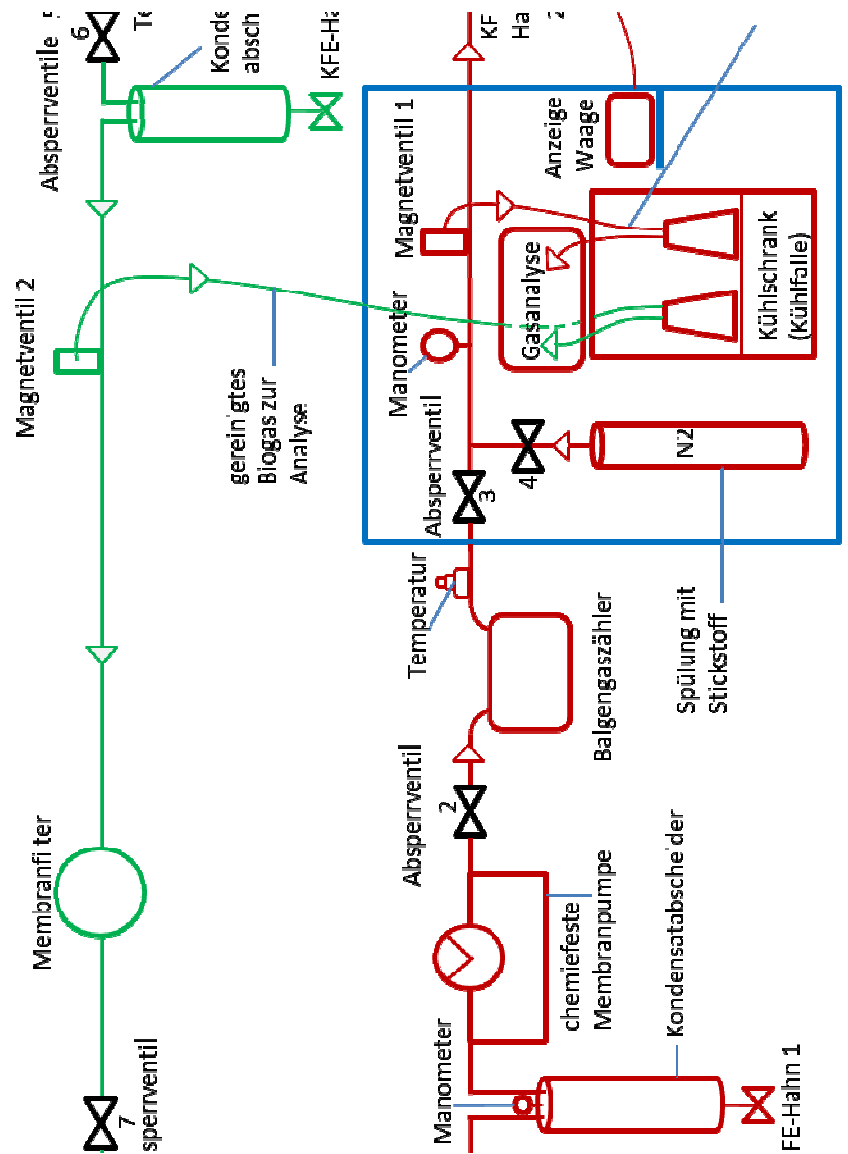


Abbildung 5: Fließschema der Versuchsanlage Neustift im Stubaital



Links: Bestand Biogasanlage inklusive Leitungen für Roh- und Reingas, sowie Kondensatabscheider, Pumpe und Gaszähler

Rechts: Gesamte semi-industriellen Forschungsanlage



Links: Bestand Biogasanlage mit neuer Gasentnahmestelle für das Rohgas
 Mitte: Isolierter Reaktor mit Asche (Versuchsende)
 Rechts: Reaktor inklusive Roh- und Reingasleitung sowie Kondensatabscheider

Abbildung 6: Fotos der Versuchsanlage Neustift im Stubaital

6 Tests im semi-industriellen Maßstab – Durchführung

6.1 Einleitung

Zu Beginn jeder Versuchsreihe ist das Befüllen des Reaktors mit Asche über die 50 x 50 cm große Öffnung in der Reaktordecke nötig. Die verwendete Holzasche wird hierzu via Big Bags und mit Hilfe eines Frontladers über die Öffnung geführt und dort von Hand in den Reaktor entleert. Das Gewicht der Asche wird zu Beginn und am Ende jedes Versuches erfasst, um über die Differenz Rückschlüsse auf die gebundene Menge an CO₂ sowie H₂S in der Asche zu ziehen. Während dem Befüllen des Reaktors sind sämtliche Ventile der Versuchsanlage geschlossen. Eine anschließende Dichtheitsprüfung des Reaktors mittels Stickstoff (Druckgasflaschen) wird durchgeführt. Hierzu wird der Druck im Reaktor auf 50 - 80 mbar erhöht (durch Öffnen von Ventil 4) und der Manometerstand im Messhäuschen überprüft. Bei eventuell auftretenden Undichtigkeiten sind die Dichtungen des Reaktordeckels und der Tür zu überprüfen und ggf. zu reinigen bzw. ist zu überprüfen ob

durch weiteres Anziehen der Verschraubungen in Tür und Deckel der Druck im Reaktor aufrechterhalten werden kann. Um eine Verfälschung der Reingaswerte zu vermeiden wird der Reaktor nach der Dichtheitsprüfung für ca. 10 min mit Stickstoff gespült (öffnen von Ventil 4 und 5). An dem Auslassstutzen nach dem Reaktor wird die Zusammensetzung mittels Gasmessgerät erfasst. Wenn ein Sauerstoffgehalt von <1% im Gas erreicht ist, kann der Spülvorgang beendet werden (Stickstoffzufuhr unterbrechen, Ventil 4 und 5 schließen).

Um die Anlage in Betrieb zu nehmen, werden die Absperrventile 1, 2, 3, 6 und 7 geöffnet und die Pumpe wird auf den gewünschten Gasdurchfluss eingestellt (Überprüfung des Volumenstroms mittels Balgengaszähler). Um den exakten Gasdurchfluss während eines Durchganges zu erfassen wird der Gaszählerstand zu Beginn und am Ende des Versuches notiert und anschließend auf Normkubikmeter pro Stunde umgerechnet. Die Temperaturlogger können nun aktiviert werden und die automatisierten Gasmessungen werden gestartet. Die Erfassung der Roh- und Reingaswerte erfolgt hierbei abwechselnd.

Während des Betriebes der Anlage müssen die Kondensatabscheider täglich entleert werden. Das gesammelte Kondensat wird in den bestehenden Vergärungskreislauf der Biogasanlage zurückgeführt.

Wird ein Wirkungsgrad von 80% in Bezug auf die Reinigungsleistung von Schwefelwasserstoff im Reingas unterschritten, kann ein Versuch beendet werden. Sind die Abbruchkriterien erreicht, wird die Gaszufuhr durch Abstellen der Pumpe und Schließen der Gaskugelhähne (1, 2, 3 und 6) unterbrochen. Bevor der Reaktor geöffnet und entleert werden kann, wird das Biogas im System durch Spülen mit Stickstoff verdrängt (Explosionsgefahr durch große Mengen an CH₄ und Luftsauerstoff). Die Spülgaswerte werden mittels Gasmessgerät überprüft. Ist der Methangehalt im Spülgas <2% kann die Stickstoffzufuhr unterbrochen werden und mit dem Entleeren des Reaktors begonnen werden.

6.2 Testbedingungen und Durchführung

Insgesamt wurden über einen Zeitraum von fünf Monaten (Juli bis November) 5 Tests mit unterschiedlichen Aschemassen und Gasvolumenströmen durchgeführt. Eine Zusammenfassung findet sich in Tabelle 8.

Die Gaszusammensetzung des Biogases der Versuchsanlage in Neustift weist einen sehr hohen Anteil an Methan (bis zu 70%) und einen CO₂ Gehalt von bis zu 40 % (meist 34% bis 38%) auf. Der Schwefelwasserstoffgehalt betrug über dem Versuchszeitraum bis zu 600 ppm. Die H₂S Konzentration während der einzelnen Versuche unterlag zum Teil großen Schwankungen, die unter anderem auch auf eine saisonal unterschiedliche Beschickung (Tourismuseinfluss in Neustift im Stubaital) des Rohrfermenters zurückzuführen ist. Der Wasserstoff- und Ammoniakgehalt im Gas wurden nicht ermittelt.

Das Befüllen/Entleeren des Reaktors sowie das Spülen mit Stickstoff und die Inbetriebnahme wurden bei allen Tests wie in Punkt 6.1 beschrieben durchgeführt. Eine Aufzeichnung der Roh- und Reingaswerte erfolgte mittels GSI Deponiegasanalysator GA 5000 (Geotech). Die Messung von Methan und Kohlendioxid erfolgte hierbei nach dem Prinzip der Infrarotabsorption bei selektiven Wellenlängen. Schwefelwasserstoff wurde vom Messgerät über einen elektro-chemischen Sensor detektiert. Für die Erfassung der Außentemperatur sowie der Gastemperatur wurden Testo 175T3 Datenlogger mit einem

Messintervall von 15 min verwendet. Der Input-Gasvolumenstrom wurde vor jeder Testreihe mittels eines Balgengaszählers (Schlumberger, Q_{\max} 10m³/h) eingestellt. Die Temperatur im Inneren des Reaktors wurde mittels Tinytag Plus 2 - TGP-4017 Temperaturdatenlogger (Tinytag Germini Data Loggers Ltd., UK) in jeweils drei unterschiedlichen Schichten in der Asche (Oben, Mitte und Unten) in einem Messintervall von 10 min aufgezeichnet.

Tabelle 8: Überblick der 5 durchgeführten Tests im semi-industriellen Maßstab

Test Nr.	1	2	3	4	5
Start (TT:MM, hh:mm)	15.07.2014 12:00	15.09.2014 12:05	09.10.2014 12:05	21.10.2014 15:15	07.11.2014 11:30
Ende (TT:MM, hh:mm)	21.08.2014 08:30	06.10.2014 16:00	15.10.2014 12:00	07.11.2014 10:00	25.11.2014 08:00
Gesamtdauer (h)	876	532	144	403,2	428,5
Volumenstrom Input-Gas (Mittelwert m ³ /h)	4,7	5,2	5,2	3,2	2,6
Volumenstrom [m ³ / (t x h)]	5,6	7,3	6,1	7,8	3,5
Temperatur Input Gas (Mittelwert °C)	21	21	22,4	10,9	10,5
Temperatur Output Gas (Mittelwert °C)	20,7	17,9	28,6	9,7	8,6
Mittlerer Druck Input-Gas (mbar)	10	10	10	10	10
Asche Inputmasse (kg FM)	845	712,8	855,5	411,2	739,2
Asche Outputmasse (kg FM)	909,8	739,8	899,8	433	776,4
Massenzuwachs (% FM)	7,67	3,79	5,18	5,3	5

6.2.1 Test 1

Eine Aufzeichnung der Gasanalysen erfolgte in einem Intervall von 10 min. Hierbei wurden abwechselnd je zweimal hintereinander Rohgas, Reingas und Umgebungsluft vom Gerät für 5 min angesaugt und gemessen. Zwischen Tag 12 und 14 ebenso wie zwischen Tag 28 und 30 sowie am 33. Versuchstag wurden aufgrund von Ausfällen beim Gasmessgerät keine Werte aufgezeichnet. Der Input-Gasvolumenstrom betrug während der gesamten Laufzeit des Versuches 4,7 m³/h. Nach 36,5 Tagen wurde der Test aufgrund der sinkenden Schwefelwasserstoffkonzentration im Rohgas sowie wegen nicht absehbarer maximaler Aufnahmekapazität der Asche in Bezug auf H₂S beendet.

6.2.2 Test 2

Eine Aufzeichnung der Gasanalysen erfolgte in einem Intervall von 10 min für 1,2 Tage. Hierbei wurden abwechselnd je zweimal hintereinander Reingas, Rohgas und

Umgebungsluft vom Gerät für 5 min angesaugt und gemessen. Anschließend wurden die Messungen von Reingas, Rohgas und Luft auf je drei hintereinander folgende Messungen pro Gaskomponente umgestellt um eventuellen Schwankungen (Messfehler Gasmessgerät) besser ausgleichen zu können. Aufgrund von Ausfällen beim Gasmessgerät konnten keine Werte zwischen den Tagen 1,6 und 3,9 sowie zwischen den Tagen 7,4 und 9,1 aufgezeichnet werden. Der Input-Gasvolumenstrom betrug während der gesamten Laufzeit des Versuches 5,2 m³/h. Nach 18,5 Tagen wurde der Test beendet.

6.2.3 Test 3

Eine Aufzeichnung der Gasanalysen erfolgte in einem Intervall von 10 min für 1,1 Tage. Hierbei wurden abwechselnd je dreimal hintereinander Umgebungsluft, Reingas, Umgebungsluft und anschließend Rohgas für 5 min angesaugt und gemessen. Im weiteren Verlauf konnten durch einen Ausfall des Gasmessgerätes für 4 Tage keine weiteren Werte aufgezeichnet werden. Des Weiteren wurde der anfänglich eingestellte Gasvolumenstrom von 5,2 m³/h vom Biogasanlagenbetreiber auf 4 m³/h reguliert, da es in Teilen der Verrohrung von Hauptfermter zu Nachfermter zu Verstopfungen mit Biomasse gekommen war. Aufgrund dieser Ereignisse wurde Test 3 frühzeitig abgebrochen. Die Temperaturaufzeichnungen im Reaktor konnten allerdings über einen Zeitraum von 6 Tagen erfasst und ausgewertet werden.

6.2.4 Test 4

Eine Aufzeichnung der Gasanalysen erfolgte in einem Intervall von 10 min. Hierbei wurden abwechseln je zweimal hintereinander Umgebungsluft, Reingas, Umgebungsluft und Rohgas vom Gerät für 5 min angesaugt und gemessen. Der Input-Gasvolumenstrom betrug während der gesamten Laufzeit des Versuches 3,2 m³/h. Nach 8 Tagen konnten aufgrund eines Defektes vom Gasmessgerät keine genauen Gasmessungen mehr durchgeführt werden. Die Zufuhr vom Biogas endete allerdings erst nach Tag 15.

6.2.5 Test 5

Eine Aufzeichnung der Gasanalysen erfolgte in einem Intervall von 10 min. Hierbei wurden abwechseln je dreimal hintereinander Reingas, Rohgas und Umgebungsluft vom Gerät für 5 min angesaugt und gemessen. Der Input-Gasvolumenstrom betrug während der gesamten Laufzeit des Versuches 2,6 m³/h. Nach 18 Tagen wurde der Test beendet.

6.3 Feststoff-Untersuchungsmethoden: Wassergehalt, TC, TOC, S

Grundlage des Verfahrens zur Bestimmung des Trockengehalts der Asche ist die DIN EN 12880 (S 2a) „Bestimmung des Trockenrückstands und des Wassergehalts“.

Die Ascheproben wurden in einem Trockenschrank bei (105 ± 5) °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Die massenbezogenen Werte für den Trockenrückstand und Wassergehalt werden aus der Differenz der Masse vor und nach der Trocknung errechnet.

Grundlage des Verfahrens zur Bestimmung des Glühverlustes ist die DIN EN 15169 „Bestimmung des Glühverlustes in Abfall, Schlamm und Sedimenten“.

Die getrocknete Probe (nach EN 12880) wurde in einem Labormuffelofen auf ($550^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$) für ca. 16 Stunden erhitzt und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Glühverlust wird aus der Differenz der Massen vor und nach dem Glühvorgang errechnet.

Grundlage des Verfahrens zur Bestimmung des TOC ist die ÖNorm EN 13137 "Charakterisierung von Abfall - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten" (Ausgabe 2001-12-01).

Der TOC wird durch das in der Norm beschriebene direkte Verfahren bestimmt, bei diesem wird zuerst das vorhandene Carbonat aus der nicht getrockneten Probe durch Säurebehandlung entfernt. Das bei dem nachfolgenden Verbrennungsschritt (mittels LECO SC-144DR) freiwerdende Kohlenstoffdioxid wird durch Infrarot-Spektrometrie bestimmt und stellt ein direktes Maß für den TOC dar.

Der vorhandene gesamte Kohlenstoff (TC) der nicht getrockneten Probe wird durch Verbrennung in einem sauerstoffhaltigen Gasstrom, der frei von Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist, in Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Die freigesetzte Menge Kohlenstoffdioxid wird durch Infrarot-Spektrometrie bestimmt.

Alle verwendeten Proben wurden zuerst bei 105°C getrocknet, homogenisiert und anschließend mit einer Hammermühle auf eine Korngröße von $< 500 \mu\text{m}$ zerkleinert. Die TC/TOC Bestimmung wurden mittels Leco SC 144 DR bei einer Messtemperatur von 1400°C durchgeführt.

Die Schwefeldetektion in der Asche wurde ebenfalls mittels LECO SC-144DR durchgeführt. Hierbei wird die Probe bei 1400°C im Sauerstoffstrom (Reinheit 2.5) verbrannt. Der organisch gebundene und der sulfidische Schwefel werden zu SO_2 oxidiert. Das SO_2 wird nach dem Abkühlen mit der Schwefelmesszelle detektiert, wobei je nach Menge des SO_2 die Low-Sulfur-Zelle oder die High-Sulfur-Zelle benötigt wird. Der Sauerstoff dient hier sowohl als Oxidationsmittel als auch als Trägergas.

7 Tests im semi-industriellen Maßstab: Ergebnisse

7.1 Einleitung

Bei allen durchgeführten Testreihen konnte eine signifikante Aufbereitung von Biogas mittels Holzasche durch die Fixierung von Kohlendioxid und eine Abtrennung von Schwefelwasserstoff erreicht werden. Die CO_2 Aufnahmekapazität der getesteten Asche zeigte sich in den Versuchen abhängig von dem Input-Gasvolumenstrom und der Menge an verwendeter Asche. Tendenziell konnte eine CO_2 Fixierung überwiegend in den ersten 24 bis 60 Stunden erzielt werden. Eine Auswertung der Rohgas- und Reingasfrachten ergibt eine CO_2 Aufnahme von 35 g bis 135 g CO_2 pro kg Asche (Tabelle 9), die Auswertung der Massenbilanz und Kohlenstoffanalysen zwischen 72 und 119 g CO_2 pro kg Asche. Die aufreinigende Wirkung der Asche in Bezug auf eine Schwefelwasserstoffkonzentration von bis zu 600 ppm konnte ebenfalls in allen semi-industriellen Versuchen bestätigt werden. Das eingesetzte Roh-Biogas unterlag allerdings während den Versuchen zum Teil starken Schwankungen bezüglich der H_2S -Konzentration.

Zeitgleich zu der Untersuchung der Kohlendioxid-Fixierung und der Schwefelwasserstoff Eliminierung wurden eine Temperaturaufzeichnung im Reaktor in drei unterschiedlichen Schichten der Asche (oben, Mitte und unten) sowie der Außen- und Gastemperatur-Input durchgeführt. Bei der Temperaturüberwachung im Innenraum des Reaktors ist jeweils zu Beginn jeder Versuchsreihe ein starker Temperaturanstieg zu verzeichnen der auf eine exotherme Reaktion der CO_2 Abbindung in der Asche zurückzuführen ist. Schwankungen der Außentemperatur zeigten keinen relevanten Einfluss Auswirkungen auf die kumulative Aufnahme von CO_2 beziehungsweise H_2S .

Ausgewählte Proben wurden für die Untersuchung von organischen Spurenstoffen (Siloxane) im Roh- bzw. im Reingas herangezogen. Zusätzlich wurden von allen durchgeführten Testreihen jeweils neun Proben für eine Eluatanalyse entnommen, primär zur Bestimmung der Parameter elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert. Die Eluate von Test 2 (vier Proben) wurden umfangreich untersucht, um eine Einstufung in Deponieklassen gemäß Österreichischer Deponieverordnung vorzunehmen.

7.2 Roh- und Reingaszusammensetzung, Reinigungsleistungen

Durch die Eliminierung von CO_2 konnten bei allen fünf Tests speziell in den ersten Stunden eine Anreicherung von Methan und CH_4 -Konzentrationen nahe 100% im Biogas erzielt werden. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit Resultaten der Biogastests im Labormaßstab. Im weiteren Verlauf der Biogasreinigung geht die CO_2 Aufnahme in der Asche deutlich zurück. Nach der anfänglichen Aufnahmephase von CO_2 in den ersten 30 Stunden verliefen die Kohlendioxidkurven sowie die Kurven von Methan im Roh- und Reingas in allen Versuchen ähnlich. Abhängig vom zugeführten Gasvolumenstrom konnte bei Auswertung der Roh- und Reingasfrachten eine Kohlendioxidaufnahme 35 bis 135 kg CO_2 pro t Asche festgestellt werden (Ergebnisse im Detail unter Abschnitt 7.5).

Die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus dem Biogas mittels Holzasche erwies sich im semi-industriellen Maßstab effizienter als bei den zuvor durchgeführten Laborversuchen. H_2S konnte im Test 1 während der gesamten Versuchsdauer von 36,5 Tagen beinahe vollständig aus dem Gas eliminiert werden. Unter der Annahme, dass der Schwefel von der Asche absorbiert wurde bzw. mit der Asche reagierte, ergibt sich eine kumulative S-Aufnahme von 1,25 g Schwefel pro kg Asche (FM). Die H_2S Aufnahme der Asche unterscheidet sich allerdings bei den 5 durchgeführten Tests in Ihrem Verlauf. So konnten bei Test 1 und 4 über einen Zeitraum von mindestens 8 Tagen, bzw. bis zum Versuchsende eine vollständige Absorption von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, hingegen verzeichneten Test 2 und Test 5 bereits nach 2 bzw. 5 Tagen einen leichten Anstieg der Schwefelwasserstoffkonzentration im gereinigten Gas. Am Versuchsende von Test 2 wurde immer noch eine Reinigungsleistung (bezogen auf den Schwefelanteil im Rohgas) von 62% erreicht. Test 5 konnte nach 17 Tagen immer noch eine Reinigungsleistung von 45,5%, bezogen auf den reinen Schwefelanteil im Rohgas, verzeichnen.

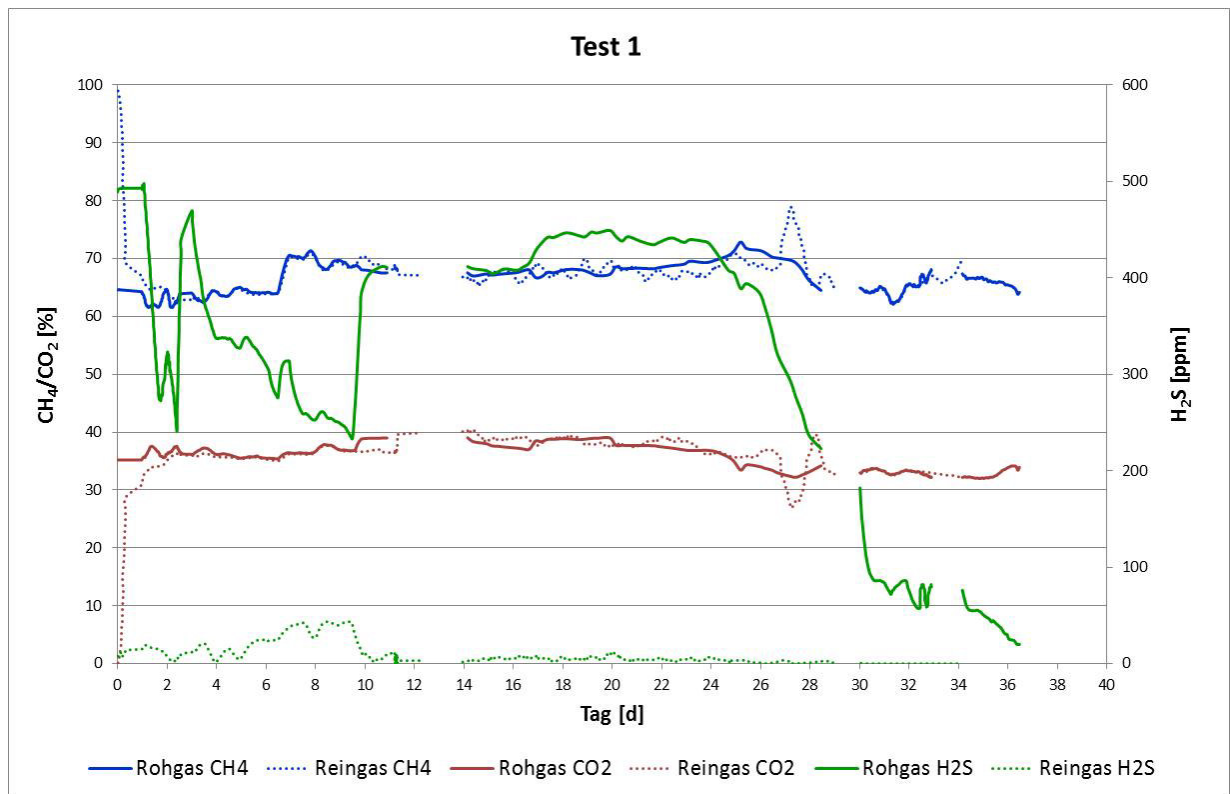


Abbildung 7: Roh- und Reingaszusammensetzung über die Versuchsdauer von Test 1

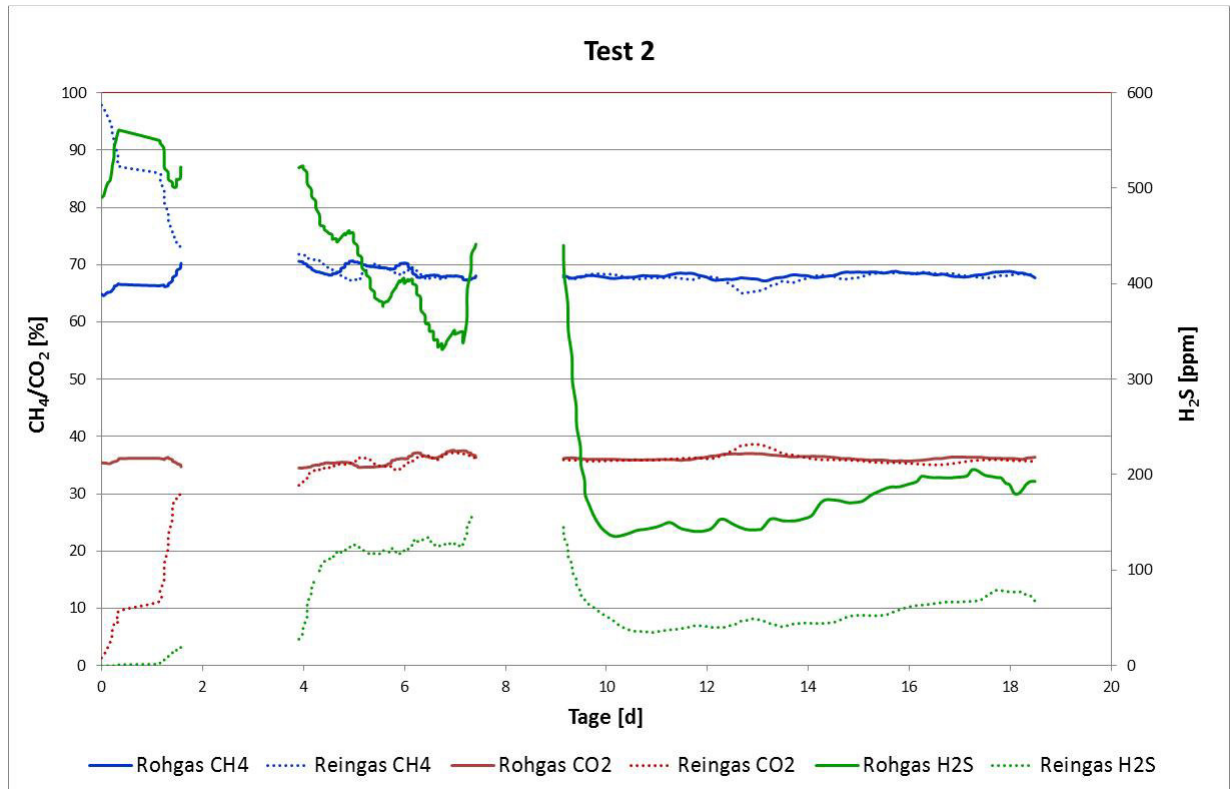


Abbildung 8: Roh- und Reingaszusammensetzung über die Versuchsdauer von Test 2 (Ausfälle des Gasmessgerätes wurden mittels Aussparungen in den Diagrammen berücksichtigt)

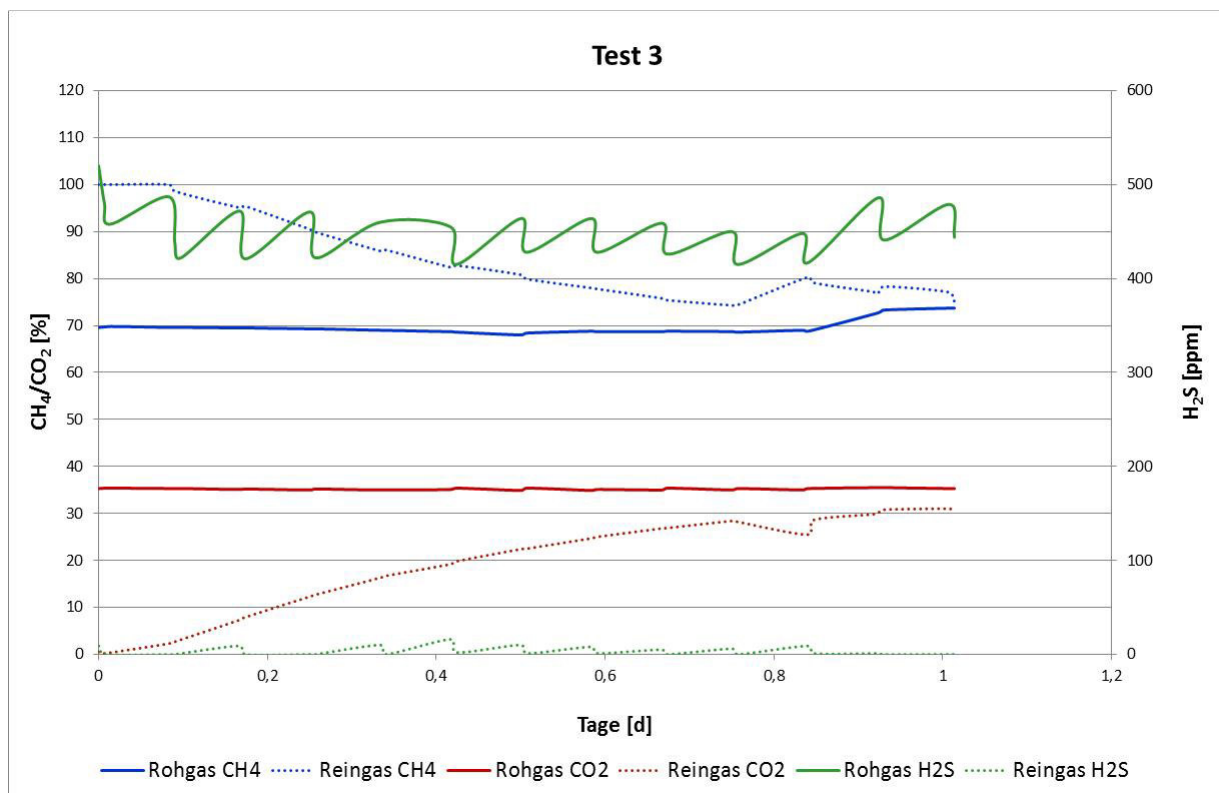


Abbildung 9: Roh- und Reingaszusammensetzung über die Versuchsdauer von Test 3

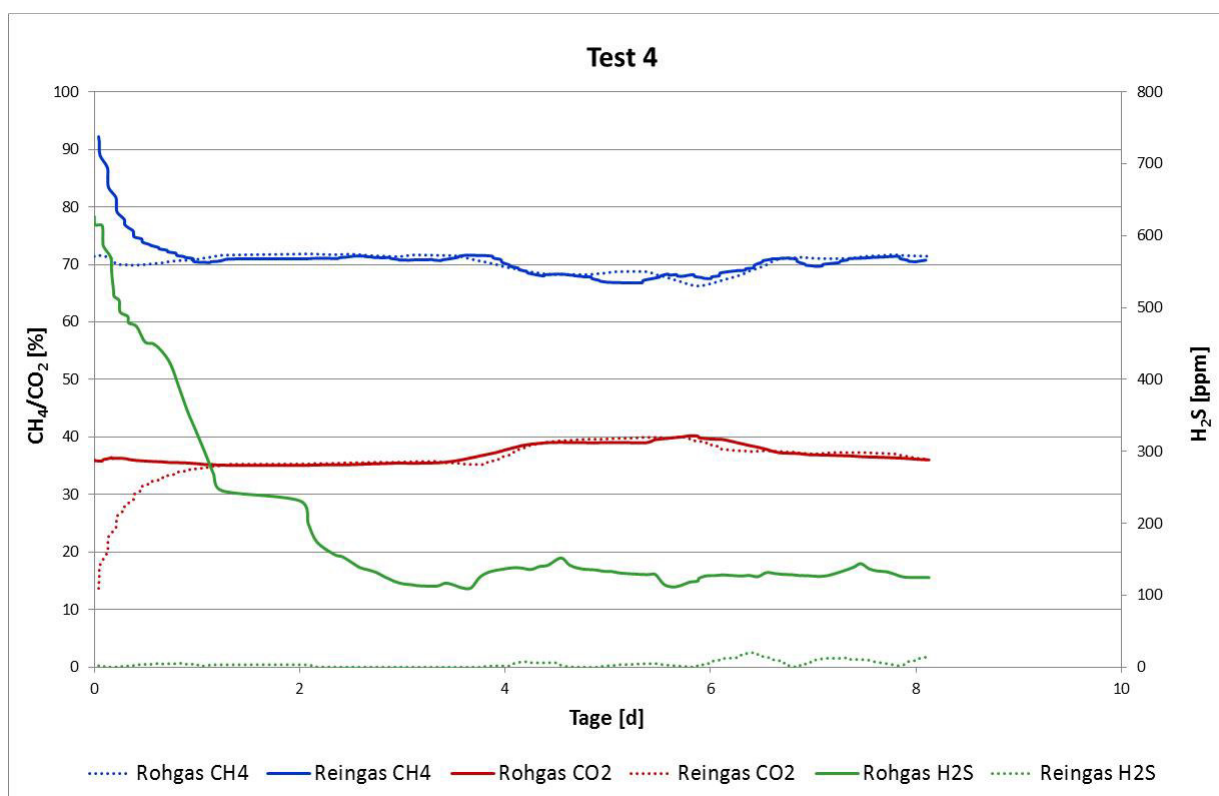


Abbildung 10: Roh- und Reingaszusammensetzung über die Versuchsdauer von Test 4

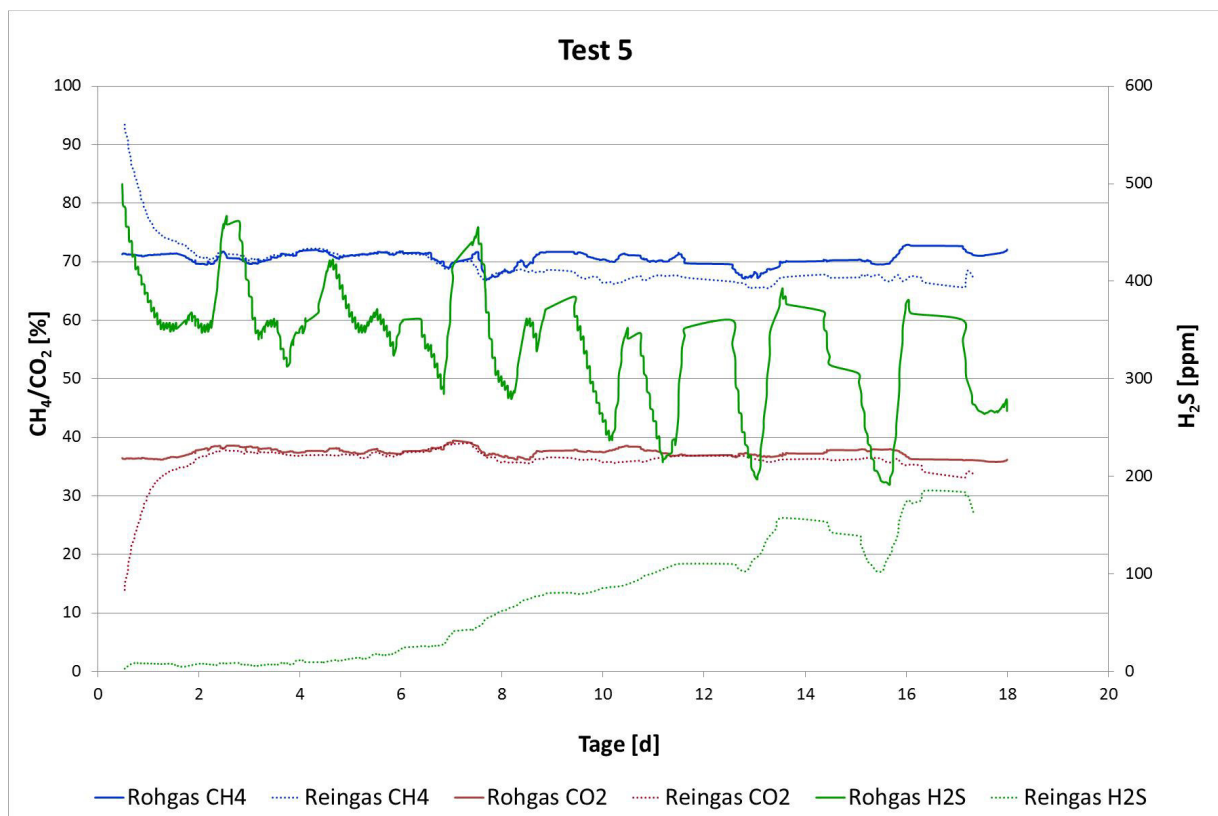


Abbildung 11: Roh- und Reingaszusammensetzung über die Versuchsdauer von Test 5

7.3 Temperatur im Gas und in der Asche

Die Temperaturverlaufskurven in der Asche bei Kontakt mit Biogas verzeichnen bei allen durchgeführten Tests einen starken Temperaturanstieg im Inneren der Asche in den ersten Stunden (im Schnitt um 20°C bis 30°C, im Einzelfall bis zu 50°C). Dieser Effekt beruht auf der sogenannten Karbonatisierung, wodurch es bei der Aufnahme von CO₂ zur Neutralisation der alkalischen Asche kommt. Durch den stattfindenden Neutralisationsprozess in der Asche kommt es zur Erwärmung die wiederum die Aufnahme von CO₂ sowie die Aufnahme von H₂S weiter begünstigt. In diesem Zeitabschnitt findet die größte CO₂-Aufnahme in der Asche statt. Im Anschluss der starken Erwärmung in der Asche pendeln sich die Konzentrationen von CH₄ und CO₂ im Rein- und Rohgas auf etwa dieselbe Konzentration ein.

Eine Verschiebung der Temperaturmaxima in den unterschiedlichen Schichten des Reaktors (Oben, Mitte und Unten) im Vergleich zur Dynamik der CO₂-Aufnahme, dürfte auf den Temperatureaustausch im Feststoff und Vorerwärmung der Asche durch warmes Gas zurückzuführen sein.

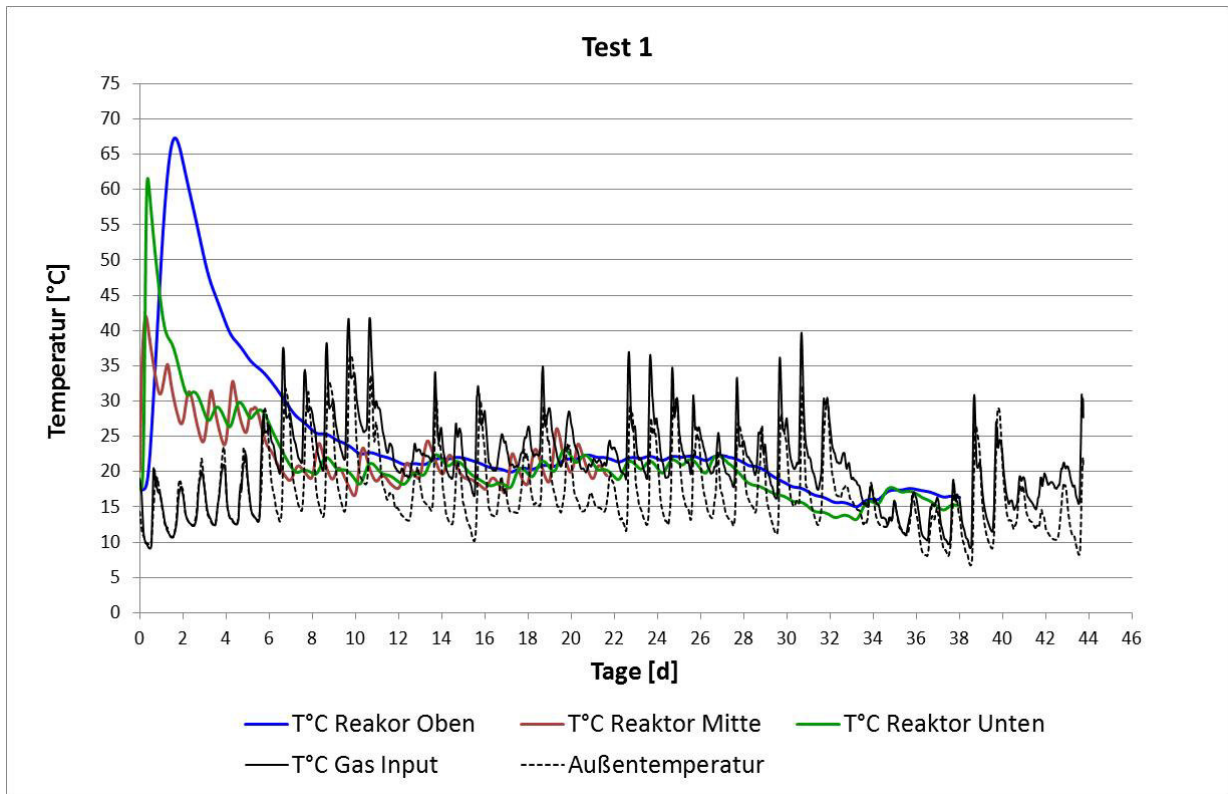


Abbildung 12: Temperatur in der Asche, im Rohgas und Außentemperatur, Test 1

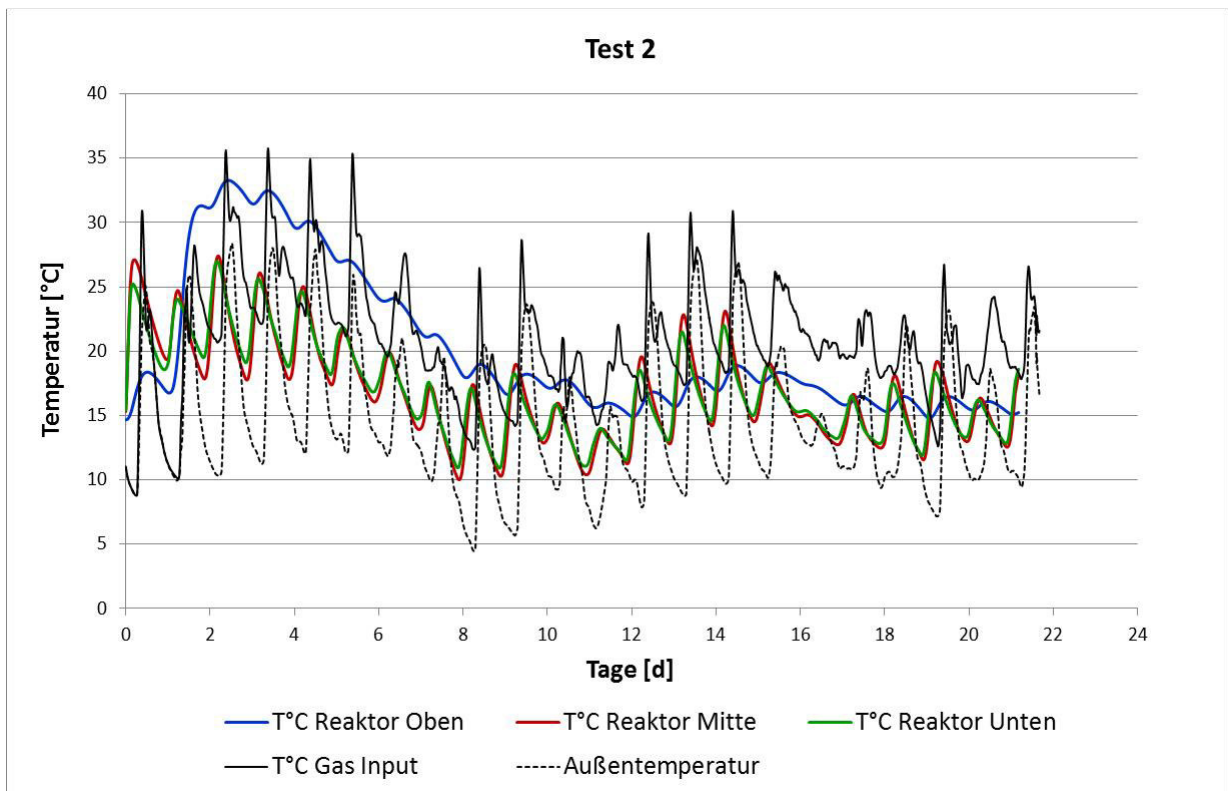


Abbildung 13: Temperatur in der Asche, im Rohgas und Außentemperatur, Test 2

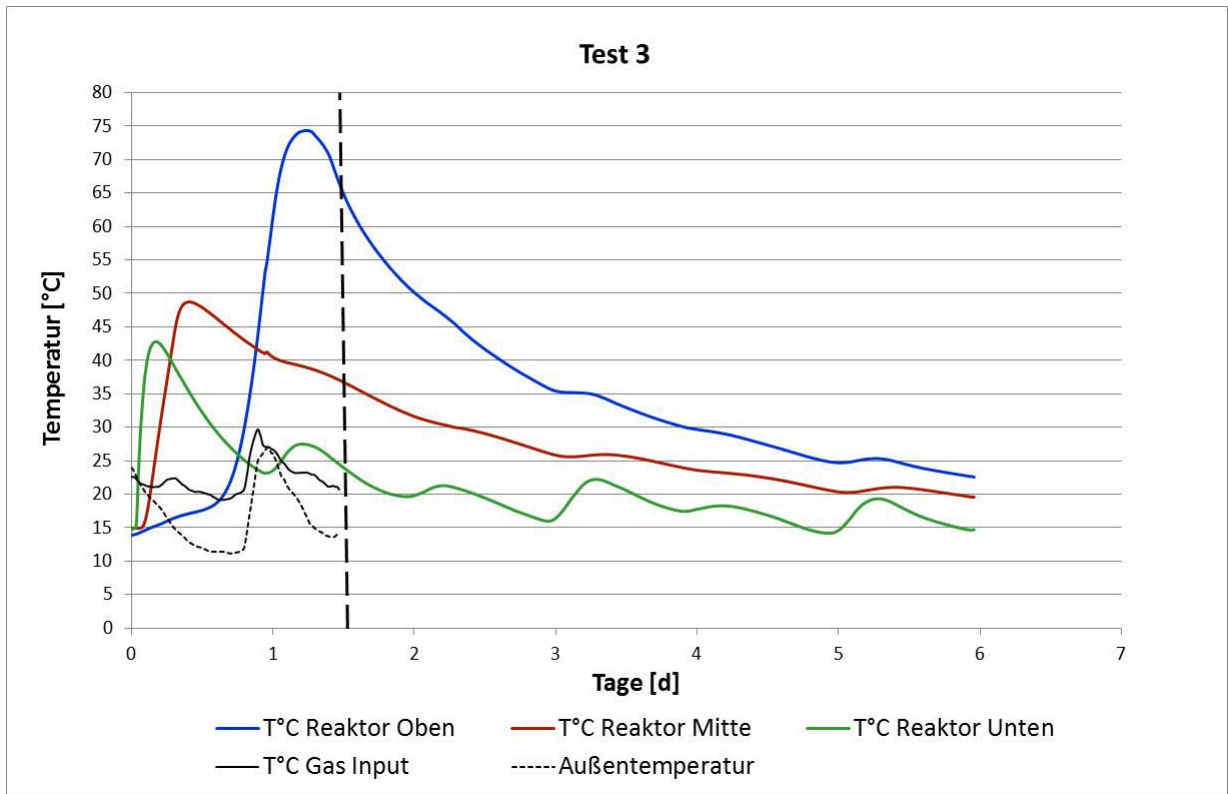


Abbildung 14: Temperatur in der Asche, im Rohgas und Außentemperatur, Test 3

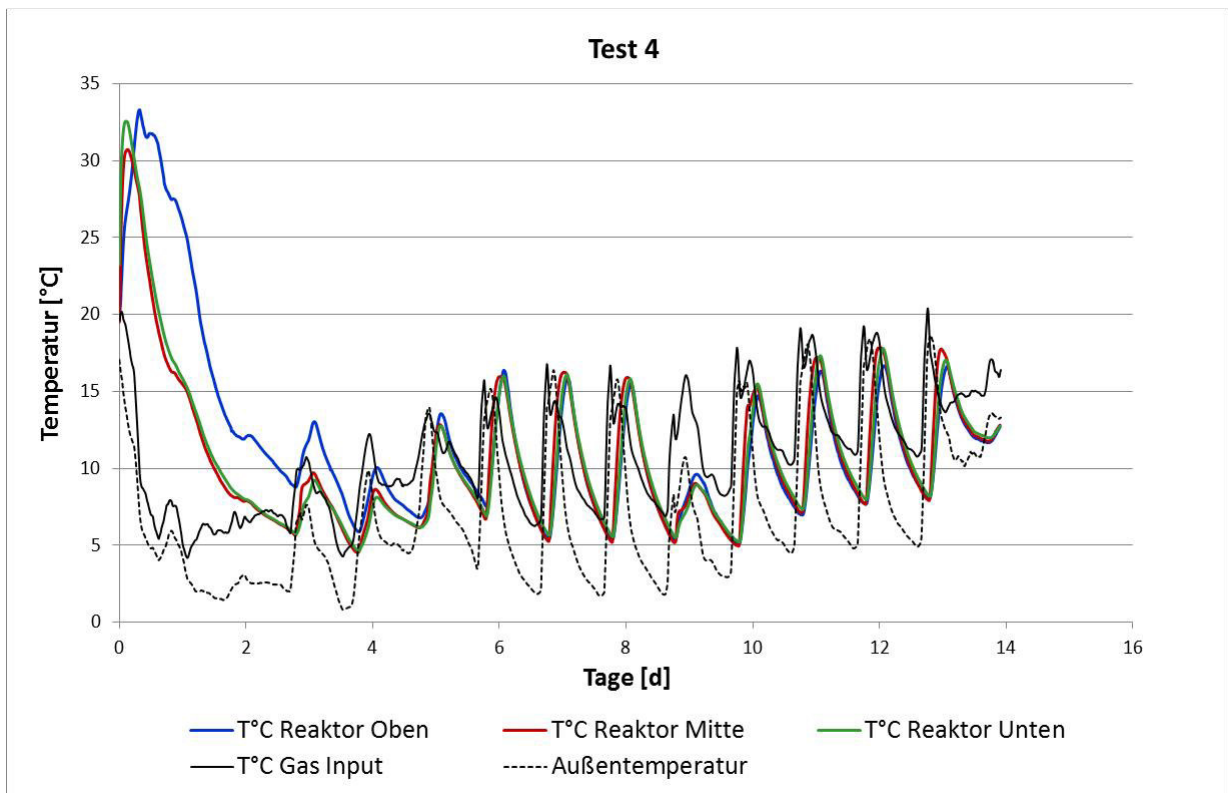


Abbildung 15: Temperatur in der Asche, im Rohgas und Außentemperatur, Test 4

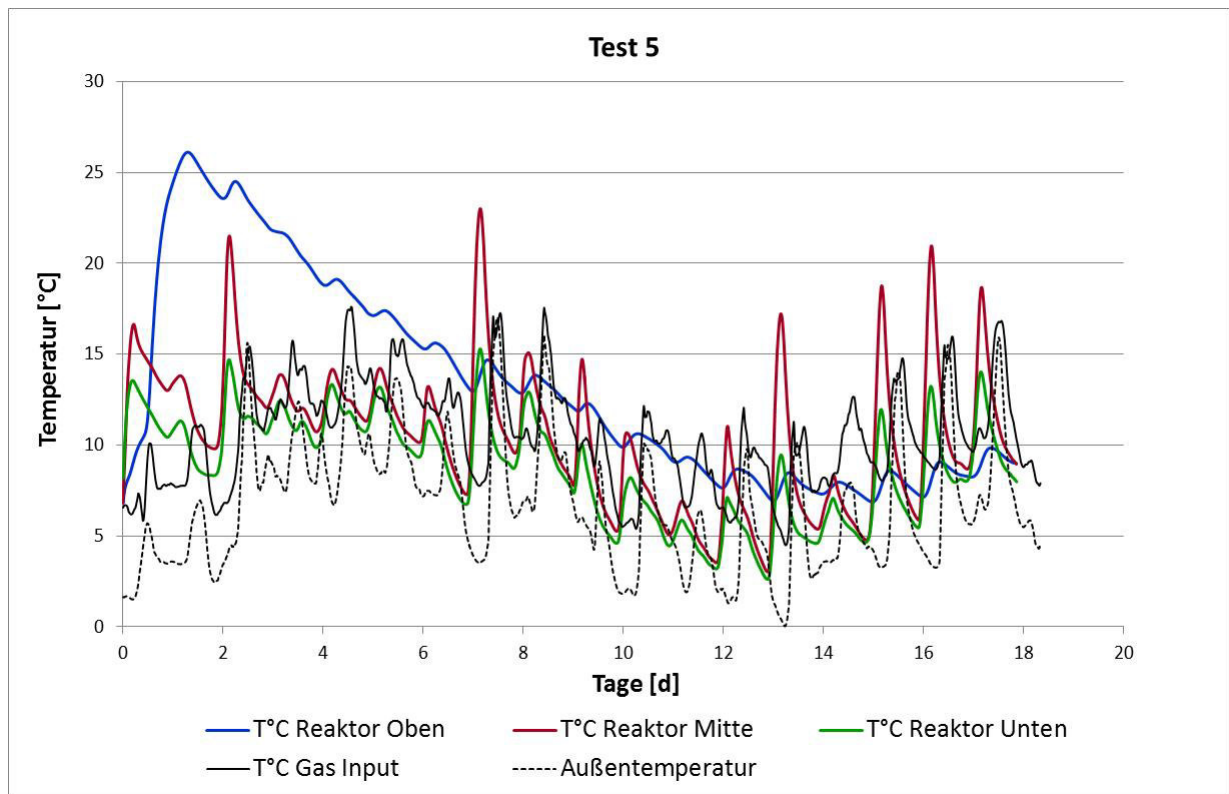


Abbildung 16: Temperatur in der Asche, im Rohgas und Außentemperatur, Test 5

7.4 Massenzuwachs der Asche

Der gesamte Massenzuwachs (siehe auch Tabelle 8) bezogen auf die FM der Asche im Reaktor lässt erkennen, dass während der ersten Phase der CO_2 Aufnahme auch der größte Massenzuwachs im Reaktor zu verzeichnen ist (Abbildung 17). Der weitere Massenzuwachs in der Asche ist hauptsächlich auf die Aufnahme von H_2O aus dem feuchten Biogas sowie zu einem geringen Teil auch auf die Abbindung von Schwefel (H_2S im Rohgas) zurückzuführen (zwischen 0,5 kg H_2S und 1,4 kg H_2S pro t Asche).

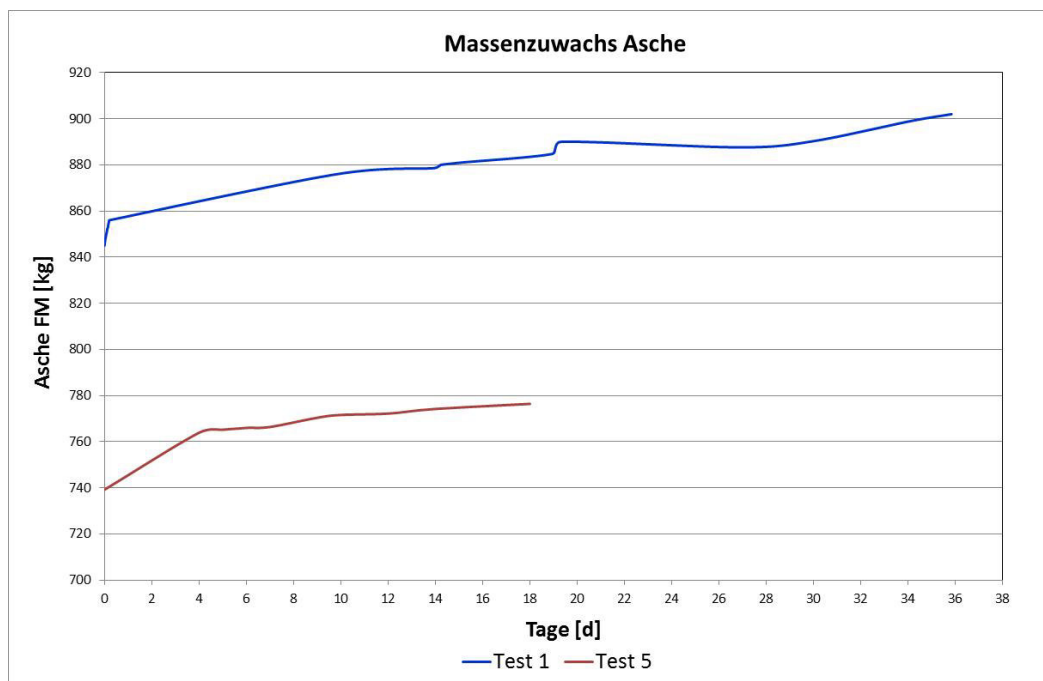


Abbildung 17: gesamter Massenzuwachs bezogen auf die FM der Asche, Test 1 und Test 5

7.5 Zusammensetzung der Asche nach Kontakt mit Biogas

Tabelle 12: Kohlenstoff- und Schwefelbestimmungen in der mit Biogas behandelten Asche

Parameter	Einheit	Test 1			Test 2		
		Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben
C org	% TM	7,1	6,4	7,9	10,6	10,5	10,6
C anorg.	% TM	2,8	3,6	1,9	2,4	2,4	1,8
C-ges.	% TM	8,7	10,0	8,8	13,0	12,9	12,4
Carbonat (als CO ₃ ⁻)	% TM	10,1			12,2	12,0	9,1
S ges*		1,6 %TM	0	0	< 100 ppm	< 100 ppm	< 200 ppm
* Sulfide und elementarer Schwefel							
Parameter	Einheit	Test 4			Test 5		
		Unten	Mitte	Oben	Unten	Mitte	Oben
C org	% TM	5,9	6,1	6,8	7,3	7,8	8,0
C anorg.	% TM	3,2	3,1	2,6	1,1	1,2	1,1
C-ges.	% TM	9,1	9,2	9,4	8,4	9,1	9,2
Carbonat (als CO ₃ ⁻)	% TM	15,8	15,5	13,0	5,3	6,2	5,8
S ges*	% TM	1,2	1	0,9	n.b.	n.b.	n.b.
* Sulfide und elementarer Schwefel, n.b. = nicht bestimmt (Analysegerät defekt)							

7.6 Kumulative Aufnahme von CO₂ und H₂S

Die kumulative CO₂-Aufnahme der Aschen wurde mit zwei unterschiedlichen Methoden ermittelt:

- Differenz der Roh- und Reingasfrachten für CO₂: Aus dem Volumenstrom des Rohgases, dem Gasdruck, Temperaturen, den gemittelten Werten der CO₂-Konzentration im Roh- sowie Reingas und der insgesamt applizierten Rohgasmenge wurden die CO₂-Frachten abgeschätzt.
- Aus den Feststoffmassen, dem Wassergehalt und den Gesamtkohlenstoff-Analysen

Die größte CO₂ Aufnahme findet bei allen durchgeführten Tests in den ersten Stunden statt bzw. während die ersten 100 m³ Biogas den Reaktor durchströmen.

Tabelle 9: Details zur CO₂-Aufnahme, berechnet aus Roh- und Reingasfrachten

Test	Input Fracht Rohgas CO ₂ [kg]	Output Fracht Reingas CO ₂ [kg]	Verbleibt CO ₂ in Asche [kg]	g CO ₂ /kg Asche [FM]
1	2396,6	2315,2	81,4	96,39
2	1343,3	1246,9	96,4	135,26
3	71,6	39,9	31,7	37,07
4	401,1	385,9	15,2	37,03
5	653,7	627,8	25,9	35,07

Anmerkung zur Abbildung: Eine kurzfristige, jedoch nur scheinbare Abnahme der CO₂-Fracht kann auf Schwankungen bei den Gasmessungen, Wahl der Intervalle für die Abschätzung und den daraus resultierenden Streuungen der berechneten Daten zurückgeführt werden.

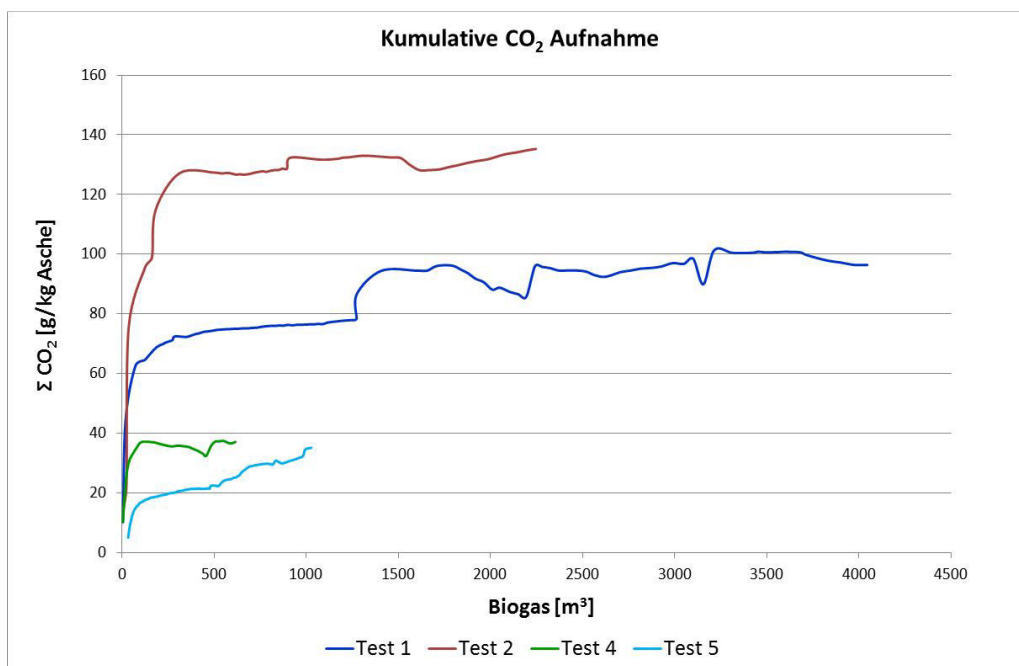


Abbildung 18: Kumulative Kohlendioxidaufnahme aller Tests (ausgenommen Test 3), berechnet aus Roh- und Reingasfrachten, bezogen auf die Menge an gereinigtem Biogas

Die Abschätzung der CO₂-Aufnahme aus den Feststoffanalysen und Aschemassen (Einbau / Ausbau) geschieht gemäß folgender Formel:

$$M_{\text{CO}_2} = (M_A * TS_A/100 * TC_A/100) - (M_B * TS_B/100 * TC_B/100)$$

M_{CO₂}..... Aufgenommene CO₂-Masse pro Test [kg]

M_A , M_B.... Aschenmassen anfänglich / nach Behandlung mit Biogas [kg]

TS_A , TS_B.. Trockensubstanz (100 minus Wassergehalt) anfänglich / n. Behandlung [%]

TC_A , TC_B.. Gesamtkohlenstoff in den Ascheproben anfänglich / nach Behandlung [%]

Unsicherheitsfaktoren sind hierbei vor allem der Wassergehalt und die TC-Analysen, die aufgrund der Heterogenität der Asche (z.B. nach Lagerung in Big Bags uneinheitliche Verteilung von Wasser) und der Schwierigkeiten bei der Probenaufbereitung für die TC-Analysen auftreten. Generell ist es eher schwierig die verwendeten Aschen von Test 1 bis Test 5 in Bezug auf den Wassergehalt direkt miteinander zu vergleichen, da die Asche in Big Bags geliefert und aufgrund der unerwartet langen Dauer der Tests über Monate hinweg gelagert werden mussten. Hierbei dürfte es zu Schwankungen aufgrund ungleicher Verteilung des Wassers in den Aschen gekommen sein.

Das Ergebnis der Ermittlung der CO₂-Aufnahme, ausgehend von den Feststoffanalysen und Aschemassen, wird in Tabelle 9 dargestellt. Es ergaben sich zum Teil deutliche Abweichungen der CO₂-Bilanzen, welche einerseits auf die bereits genannten Unsicherheitsfaktoren, andererseits jedoch auch auf die unvermeidbaren Fehler der Messung der Gasvolumenströme und Gaszusammensetzung zurückzuführen sind. Test 3 zeigt aufgrund der geringen Versuchsdauer die geringste CO₂-Aufnahme. Für die Planung und Dimensionierung des industriellen Maßstabs und die Lebenszyklusanalyse sind nur die Daten aus Test 1, Test 2, Test 4 und Test 5 geeignet. Damit ergibt sich insgesamt ein Bereich für die CO₂-Aufnahme von 35 bis 135 kg CO₂/tFM (bezogen auf den Asche-Input).

Tabelle 9: CO₂-Aufnahme, berechnet aus Feststoffanalysen und Aschemassen im Vergleich zur CO₂-Aufnahme, berechnet aus Roh- und Reingasfrachten.

Test Nr.	1	2	3	4	5
Testdauer [h]	876,0	532,0	144,0	403,2	428,5
Input Masse [kgFM]	845,0	712,8	855,5	411,2	739,2
Input TS [%]	76,1%	79,3%	77,2%	74,9%	74,9%
Input Masse [kgTM]	643,0	565,3	660,4	308,0	553,7
Input TC [%]	5,15	5,15	5,15	5,15	5,15
Input TC berechnet [kg]	33,1	29,1	34,0	15,9	28,5
Output TC [%]	8,90	11,4	5,9	7,8	8,7
Output TC berechnet [kg]	2,9	3,3	2,0	1,2	2,5
CO ₂ Aufnahme aus Massen, Trocken-substanz und TC berechnet [kgCO ₂ /tFM]	108,6	118,8	25,8	84,4	72,0
CO ₂ Aufnahme aus Gasanalysen abgeschätzt [kgCO ₂ /tFM]	96,4	135,3	37,1	45,4	35,1

Die Schwefel-Aufnahme der Aschen wurde nur aus den Roh- und Reingasfrachten abgeleitet (nicht aus Feststoffanalysen). Dazu wurde die Schwefel-Aufnahme aus dem Volumenstrom des Rohgases, Druck, Gastemperatur, den gemittelten Werten der H₂S-Konzentration im Roh- sowie Reingas und der Rohgasmenge in Abhängigkeit berechnet und auf die Aschemenge (auf 1 kg Asche) bezogen. Da keiner der durchgeführten Tests so lange betrieben werden konnte, dass die Mengen an Schwefelwasserstoff im Roh- und im Reingas wieder ident waren, ist es naheliegend, dass die Aufnahmekapazität der Asche für S bzw. H₂S größer ist als in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Kumulative Schwefelaufnahme der Asche

Test	Input Fracht Rohgas S [g]	Output Fracht Reingas S [g]	S Aufnahme im Test [gS]	Aufnahme bezogen auf Asche gS/kg Asche [FM]
1	1087,00	26,7	1060,3	1,25
2	509,97	113,6	396,4	0,56
3	82,47	0,2	82,3	0,10
4	168,51	2,9	165,7	0,40
5	516,62	105,8	410,8	0,56

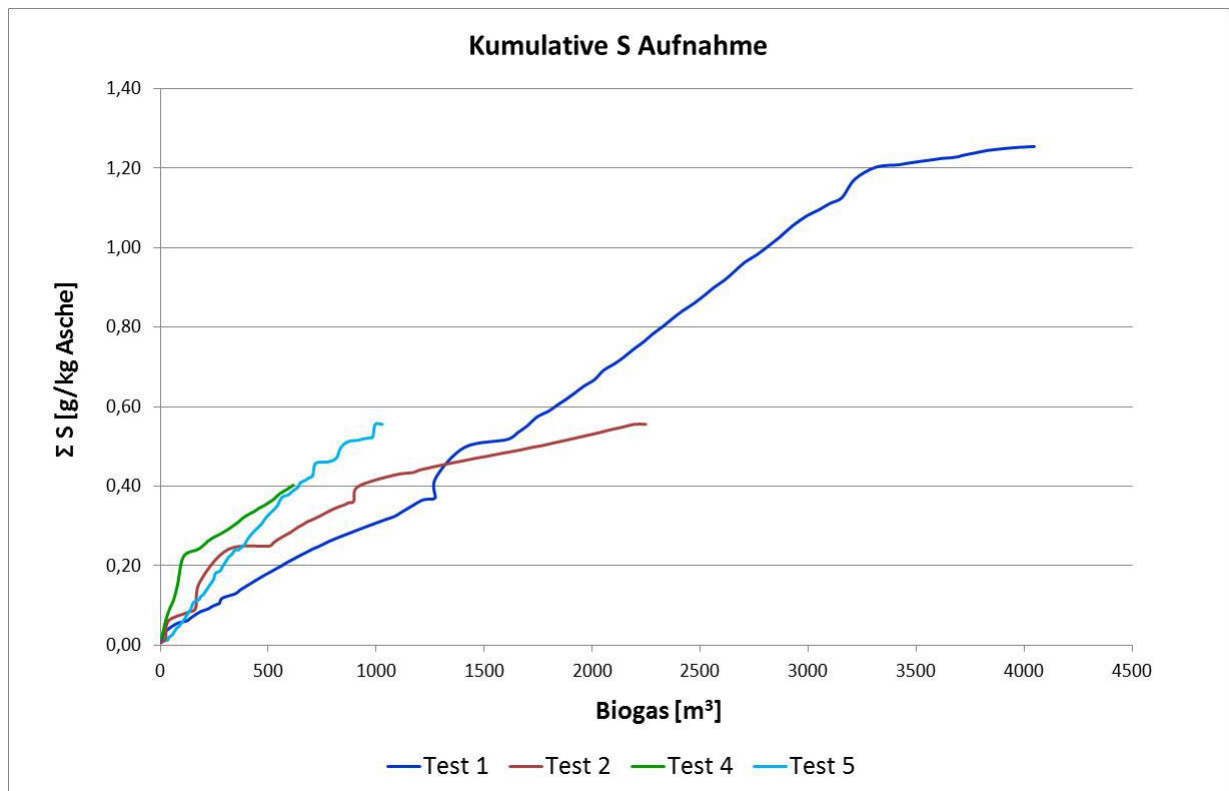


Abbildung 19: Kumulative Schwefelaufnahme aller Tests (ausgenommen Test 3), bezogen auf die Menge an gereinigtem Biogas

Die kumulative H₂S-Aufnahme beträgt in jenen Tests (Nr.1, 2 und 5), für die eine Auswertung der H₂S-Ganglinien über einen längeren Zeitraum hinweg möglich war zwischen 0,56 und 1,25 gS pro kg Asche. Dieser Bereich der kumulativen H₂S-Aufnahme wird auch später im vorliegenden Bericht in späteren Abschnitten für die Lebenszyklusanalyse und ökonomische Bewertung von H₂S-Eliminierungsverfahren verwendet.

7.7 Screening organischer Spurenstoffe / Siloxane

Bei den ausgewählten Proben konnte weder im Roh- noch im Reingas nennenswerte Mengen an Siloxanen detektiert werden. Dies ist auf die vom Biogas-Anlagenbetreiber verwendete Substrate (hauptsächlich Speisereste aus der Gastronomie sowie Rindergülle) zurückzuführen. Die ausgewählten Proben wurden von der Firma Böhler Analytik GmbH, A-6800 Feldkirch gemessen.

Tabelle 11: Siloxane ausgewählter Proben

Parameter	Ergebnis Rohgas [mg/m ³] 09.10.2014	Ergebnis Reingas [mg/m ³] 09.10.2014	SOP
Tetramethylsilan	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Trimethylsilanol	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Hexamethyldisiloxan (L2)	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Octamethyltrisiloxan (L3)	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Decamethyltetrasiloxan (L4)	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	< 0,10	< 0,10	SOP 68
Summe org. Si-Verbindungen	< 0,80	< 0,80	SOP 68
Summe Silizium	< 0,27	< 0,27	SOP 68

7.8 Auslaugbarkeit der Asche

Die Eluierbarkeit der Asche mit Wasser wurden laut ÖNORM S 2115 durchgeführt. Hierzu wurden von den jeweiligen Tests getrocknete Ascheproben im Originalzustand verwendet. Die Flaschen wurden 24 Stunden mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 6 min⁻¹ über Kopf geschüttelt. Das Eluat wurde anschließend mit Porengröße < 0,45µm filtriert. Proben für die Schwermetalluntersuchung wurden mit HNO₃ konserviert und gekühlt gelagert.

Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf eine 3-fache Bestimmung der einzelnen Proben. Bei Test 2 wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit sowohl in Innsbruck (Tabelle 10) als auch in Wien (Tabelle 11) untersucht. Eine detaillierte Untersuchung der Auslaugbarkeit erfolgte nur bei vier Proben aus Test 2 (Tabelle 11).

Tabelle 10: pH-Wert und Leitfähigkeit der Eluate (behandelte Ascheproben)

Position Reaktor	Test 1		Test 2		Test 4		Test 5	
	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS/m]
oben	8,6	665	8,8	420	8,6	583	9,1	708
Mitte	8,5	541	9,0	398	8,8	578	9,1	856
unten	8,4	603	9,2	397	8,8	569	9,0	929

Unter Einbeziehung der Ergebnisse im Labormaßstab ergibt sich folgendes Gesamtbild zur Auslaugbarkeit:

Durch die Karbonatisierung verringert sich der pH-Werte und die elektrische Leitfähigkeit damit grundsätzlich auch die Auslaugbarkeit. Bei den Elementen Barium (Ba), Kalzium (Ca) und Blei (Pb) wurde ein deutlicher Rückgang der Auslaugbarkeit erreicht. Im Labormaßstab erreichten zwei der drei untersuchten Proben nach dem Kontakt mit Biogas Baurestmassenqualität. Im semi-industriellen Maßstab wurden jedoch die Grenzwerte der Baurestmassendeponie für elektrische Leitfähigkeit, gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) und Sulfat auch bei der Biogas-behandelten Asche geringfügig überschritten.

Der Anstieg der Mg-Konzentration ergibt sich dadurch, dass bei der frischen, alkalischen Asche Mg als schwerlösliches Magnesiumhydroxid vorliegt. Es wurde ein deutlicher Anstieg der Auslaugbarkeit beobachtet, der auf bessere Verfügbarkeit im Fall der Verwendung als Dünger hinweist. Auch bei Na und K wurde ein Anstieg verzeichnet, wenn auch im geringeren Ausmaß.

Der Anstieg der Sulfat-Konzentration ist vermutlich auf den Zerfall von Ettringit zurückzuführen. Der dabei entstehende Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) weist eine höhere Löslichkeit auf als Ettringit. Das Auslaugverhalten bezüglich Ca und Sulfat ist damit ähnlich wie bei Baurestmassen mit erhöhtem Anteil an Gipsbruch. Ursache für den höheren Anteil an gelöstem organischem Kohlenstoff könnte der Transport von niederen Karbonsäuren (insbesondere Essigsäure und Propionsäure) über den Gas-Pfad sein. Im Rohgas enthaltene niedere Karbonsäuren könnten in der Asche Ca-Salze und K-Salze bilden, die mehr oder minder löslich sind. Im semi-industriellen Maßstab wurde auch ein Anstieg der Arsen-Konzentration im Eluat beobachtet. Die maximale beobachtete Auslaugbarkeit von As (0,38 mg/kgTM) erreicht ca. 50% des Grenzwertes für die Baurestmassendeponie (0,75 mg/kgTM).

Ob durch den Kontakt mit Biogas die Asche Baurestmassen-Qualität erreicht, ist aufgrund der Möglichkeit des Anstieges der Konzentrationen von Sulfat, As und DOC im Eluat in jedem Einzelfall zu prüfen. Im Labormaßstab haben 2 von 3 Proben nach Behandlung mit Biogas die Baurestmassen-Qualitätsmaßstäbe für die Ablagerung erfüllt.

Tabelle 11: Auslaugbarkeit der Asche, Test 2

Parameter	Asche unbehandelt	Test 2 Oben Biogas- behandelt	Test 2 Mitte Biogas- behandelt	Test 2 Unten Biogas- behandelt	Grenzwert Baurestm.- Deponien
pH-Wert	12,6	9,0	9,0	9,1	6 bis 13
LF mS/m	820	323	293	331	300
ADR mg/kgTM	22000	23000	23000	23000	25000
CSB mgO ₂ /l	68	137	127	152	n.f.
DOC mg/kgTM	270	670	580	540	500
NH ₄ -N mg/kgTM	1,2	1,4	1,0	n.b.	40
Chlorid mg/kgTM	720	2020	1840	1870	5000
Nitrit mg/kgTM	< 5	< 5	< 5	< 5	10
Nitrat-N mg/kgTM	< 10	< 10	< 10	< 10	500
PO ₄ -P mg/kgTM	< 10	< 10	< 10	< 10	50
Sulfat mg/kgTM	< 50	9070	7980	8810	6000
Fluorid mg/kgTM	< 10	< 10	< 10	< 10	50
Cyanid mg/kgTM	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1
As mg/kgTM	< 0,013	0,250	0,163	0,382	0,75
Ag mg/kgTM	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	1
Ba mg/kgTM	20,5	0,67	0,68	0,80	20
Pb mg/kgTM	0,032	< 0,015	< 0,015	< 0,015	2
Cd mg/kgTM	< 0,015	< 0,015	< 0,015	< 0,015	0,5
Co mg/kgTM	< 0,4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2
Cr mg/kgTM	0,265	< 0,3	< 0,3	0,321	2
Cu mg/kgTM	< 0,4	< 0,5	0,56	0,69	10
Hg mg/kgTM	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,003	0,05
Ni mg/kgTM	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	2
Sn mg/kgTM	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	10
Zn mg/kgTM	1,81	2,95	0,75	1,91	20
Na mg/kgTM	1195	1659	1474	1703	a)
K mg/kgTM	10791	12599	10746	12258	a)
Mg mg/kgTM	< 15	1884	1908	2305	a)
Ca mg/kgTM	4111	344	368	340	a)

n.b.= nicht bestimmt (Störung), n.f.= nicht festgelegt a) Abdampfdruckstand begrenzt

7.9 Düngewirkung der behandelten Aschen

In der österreichischen Richtlinie für den Einsatz von Biomasseasche in der Land- und Forstwirtschaft (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, 2011) finden sich der rechtliche Status und die Anforderungen zur Verwertung von Holzasche. In der Richtlinie wird ausdrücklich die positive Wirkung der Asche auf das langfristige Wachstum der Pflanzen (als Nährstoffergänzung) erwähnt. Verbrennungsrückstände sind gemäß Düngemittelgesetz 1994, §4 idgF (Stand: Februar 2015) vom Geltungsbereich ausgeschlossen. Gemäß Agrarrechtsänderungsgesetz 2013, BGBl. I 104/2013, Artikel I, durch den der §5 im Düngemittelgesetz 1994 ergänzt wurde, sind „*bei der Zulassung und dem Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln die Richtlinien des Fachbeirats für Bodenfruchtbarkeit und Bodenschutz, insbesondere die Richtlinien für die sachgerechte Düngung unter Berücksichtigung der Boden-funktionen heranzuziehen.*“

Es ist wichtig hervorzuheben, dass aufgrund des hohen pH-Wertes der Asche (Knapp und Insam, 2011) Kurzzeitstudien eine begrenzte Aussagekraft haben. Daher werden meist Langzeitstudien (mindestens ein Jahr) durchgeführt (Aronsson and Ekelund, 2008; Bougnom et al., 2012; Fernández-Delgado Juárez et al., 2013; Saarsalmi et al., 2012; Saarsalmi et al., 2011).

Als Haupthypothese dieses Arbeitspaketes gilt, dass durch die CO₂-Fixierung bzw. H₂S-Bindung die reaktiven Komponenten der Asche (Ca- und Alkali-Hydroxide) in stabilisierte Carbonate umgewandelt werden. Durch diese Stabilisierung gehen wir davon aus, dass Asche auch kurzfristig positive Eigenschaften für Pflanzenwachstum aufweist.

Aufgrund fehlender Analysestandards für Asche werden häufig Boden-, Abfall- oder Wassernormen herangezogen. Daher verwendeten wir für unsere Untersuchungen eine standardisierte Methode (adaptiert) aus der österreichischen Kompostverordnung (Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, 2001) und eine weitere Methode nach Zucconi (1981) und Bougnom (2009).

7.9.1 Material und Methoden

Alle Ascheproben wurden von Sandra Tertsch MSc. und DI Frédéric Gerke vom Institut für Umwelttechnik der Universität Innsbruck (IUT) gezogen. Die Proben wurden folgendermaßen gezogen (vgl. Abb. 18).

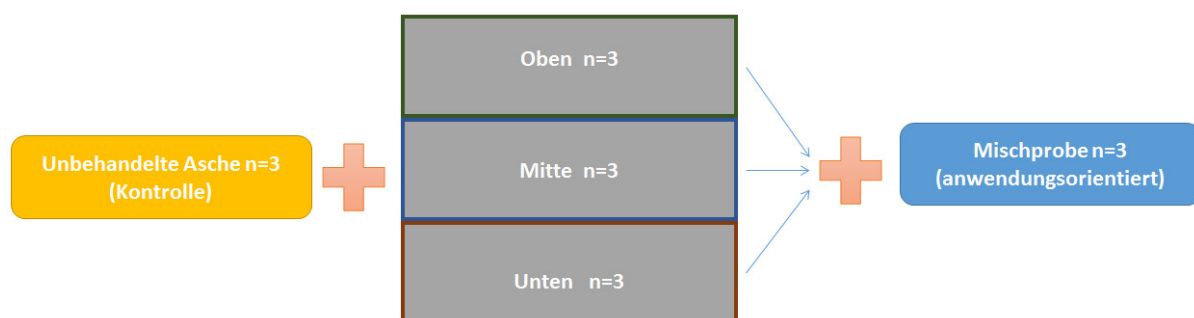


Abbildung 20: Probennahme der Aschen für die Untersuchungen zum Düngeeffekt.

Es wurden fünf Testreihen durchgeführt. Für jede Testreihe wurden in Summe zehn Proben gezogen: drei von der oberen Schicht des Aschefilters (oben), drei von der mittleren Schicht (mitte) und drei von der unteren Schicht (unten). Außerdem wurde eine Mischprobe aus allen drei Schichten (oben, mitte, unten) gezogen.

Als Kontrolle wurde vor Start des Biogasreinigungsprozesses eine Mischprobe der Asche (unbehandelt) gezogen. Zusätzlich zu den Ascheproben wurden auch die Eluate analysiert (geliefert von der IUT).

Es wurde für jeden Test 100-150 g Probe (oben, mitte, unten; je dreimal) bzw. 500-600 g (gemischt) geliefert. Von der unbehandelten Asche wurde eine einmalige Probe (2000 g) geliefert und für die weitere Verwendung bei 4°C gelagert.

Proben der Testreihen 1 bis 3, und 5 wurden am 29.08., 15.10., 10.11. und 02.12. von der IUT geliefert. Aufgrund technischer Probleme wurde Testreihe 4 abgebrochen und dementsprechend nicht analysiert. Alle Proben wurden bei 4°C gelagert und innerhalb von fünf Tagen analysiert.

7.9.1.1 Toxizitätstests

Um die potentielle Toxizität der Asche zu testen wurde ein Keimungstest mit *Lepidium sativum* (Gartenkresse) durchgeführt (adaptiert nach Zucconi (1981) und Bougnom (2009)).

Die Eluierbarkeit der Asche mit Wasser wurden laut ÖNORM S 2115 durchgeführt. Hierzu wurden von den jeweiligen Tests getrocknete Ascheproben im Originalzustand verwendet. Die Flaschen wurden 24 Stunden mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 6 min⁻¹ über Kopf geschüttelt. Die Eluate wurden - unverdünnt bzw. mit destilliertem Wasser (a.d.) auf 50% und 5% der Ausgangskonzentration verdünnt – verwendet.

Zehn Samen von *Lepidium sativum* wurden auf Filterpapier in eine sterile Plastik-Petrischale (90 mm Ø) gelegt. Die Samen wurden mit vier ml der Eluate (5%, 50%, unverdünnt) gegossen. Die Petrischalen wurden zugedeckt und für 24h (25°C; im Dunkeln) inkubiert. Nach der Inkubationszeit wurden die Wurzeln mit Ethanol (96 %) angefeuchtet um das Wurzelwachstum zu stoppen. Es wurde sowohl die Anzahl der gekeimten Samen als auch die Länge der Wurzeln bestimmt. Wurzeln kürzer als 1 mm werden laut Methode als nicht gekeimt betrachtet.

Die Keimrate (in Prozent) wurde wie folgt berechnet: **Keimung (%) = (Ns / Nc) 100**

Ns Anzahl gekeimte Samen in Asche-Eluaten

Nc Anzahl gekeimte Samen in der Kontrolle (a.d.)

Berechnung für den Keimungs-Index: **Keimungs-Index (%) = (Ns * Rs) / (Nc * Rc) * 100**

Ns Anzahl gekeimte Samen in Asche-Eluaten

Nc Anzahl gekeimte Samen in der Kontrolle (a.d.)

Rs Wurzellänge der gekeimten Samen in Asche-Eluaten

Rc Wurzellänge der gekeimten Samen in der Kontrolle

7.9.1.2 Wachstumstest

Ein Wachstumstest mit Gartenkresse (Kompostverordnung 2001) wurde in modifizierter Form durchgeführt.

Zylindrische Plastikschaalen (7 cm Durchmesser, 8 cm hoch) wurden mit 50 mL Quarzsand (Korngröße ≤ 3 mm) und 100 g Standard-Substratmischung (Tennismehl/ Standardboden; 1/1, w/w) gefüllt. Um den Einfluss der Asche auf das Wachstum der Kresse zu testen wurden 15 % der Standard-Substratmischung mit einer Mischung aus Kompost und Asche ersetzt. Diese Mischung bestand aus 90% Kompost und 10% Asche (siehe Einleitung von Abschnitt 7.9.1). Weiters wurde auch Kompost ohne Asche benutzt. Ein Gießröhrchen wurde in der Mitte platziert. Die Kressesamen (0,40 g) wurden auf der Oberfläche verteilt und mit 25 mL Quarzsand bedeckt. Das Substrat wurde mit a.d durch das Gießröhrchen auf 100% Wassersättigung gebracht. Die Plastikschaalen wurden mit einer Kunststoffolie bis zur Keimung abgedeckt. Im Verlauf des Versuchs wurde nach Bedarf gegossen. Nach neun Tagen wurde die oberflächliche Pflanzenbiomasse als Trockensubstanz (48h, 85°C) bestimmt.

Tabelle 12: Eigenschaften des im Kresstest verwendeten Kompostes.

Herkunft	pH a.d.	pH CaCl₂	eL.F	Ammonium	Nitrat	TS	VS
Bio- und Grünabfall	(1:8) 7.31	(1:8) 7.40	mS/cm (1:10) 1.89	mg/g TS 1.20	mg/g TS 8.26	% 68.98	% TS 49.43

a.d. = destilliertes Wasser

7.9.2 Ergebnisse und Ausblick

7.9.2.1 Toxizitätstests

Die Keimungstests (Abbildung 21) zeigen unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit von der Testreihe aus der die Asche stammt. Diese Unterschiede können durch die verschiedenen Adsorptionseigenschaften der Asche (längere/kürzere Zeit in der Anlage) und die Menge an Asche, mit der die Anlage gefüllt worden ist (im Test 5 weniger), erklärt werden. Man kann sehen, dass für den Test 1 die Asche aus der unteren Schicht geringere Keimungsraten mit steigender Konzentration aufweist. Bei höherer Verdünnung sind diese Unterschiede nicht erkennbar. Asche aus der Anlage und Kontrolle (a.d.) zeigen ähnliche Werte.

Der Keimungs-Index (Abbildung 22) aller unverdünnten Eluate zeigt einen geringeren Wert als die Kontrolle (a.d.). Bei höheren Verdünnungsraten steigt der Keimungs-Index der oberen Schicht und der „unbehandelten“ Asche. Laut Zucconi et al (1981) besteht ein erhöhtes Toxizitätsrisiko für die Pflanzenentwicklung bei Germinations-Indizes niedriger als 40%. Diese Werte weisen einige Eluate (unverdünnt und 50%) der unteren Schicht und der Mischprobe auf.

7.9.2.2 Wachstumstests

Die Wachstumstests (Abbildung 23) zeigen keinen klaren Trend. Jedoch lässt sich bei Zugabe von Asche ein reduziertes Pflanzenwachstum feststellen. Aufgrund der kurzen Untersuchungszeit (9 Tage) konnte die positive Wirkung nicht erkennbar sein. Wie zu Beginn in Kap. 7.12. erwähnt wären Versuche über einen längeren Zeitraum empfehlenswert.

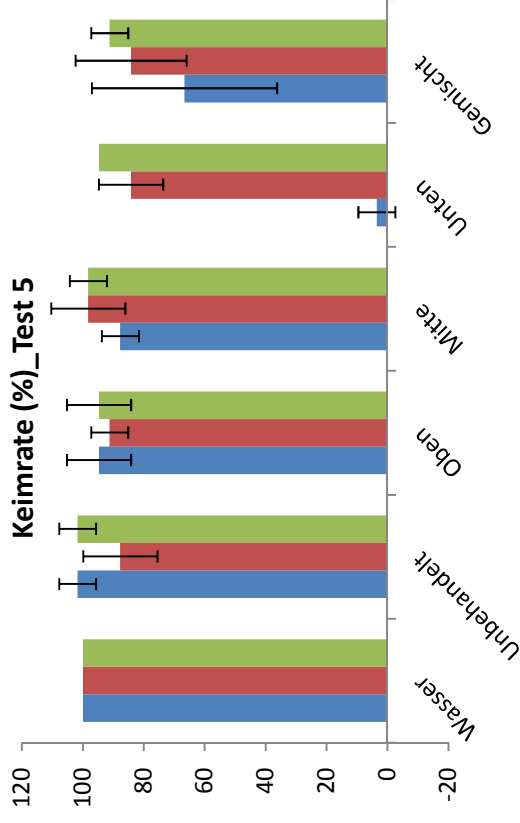
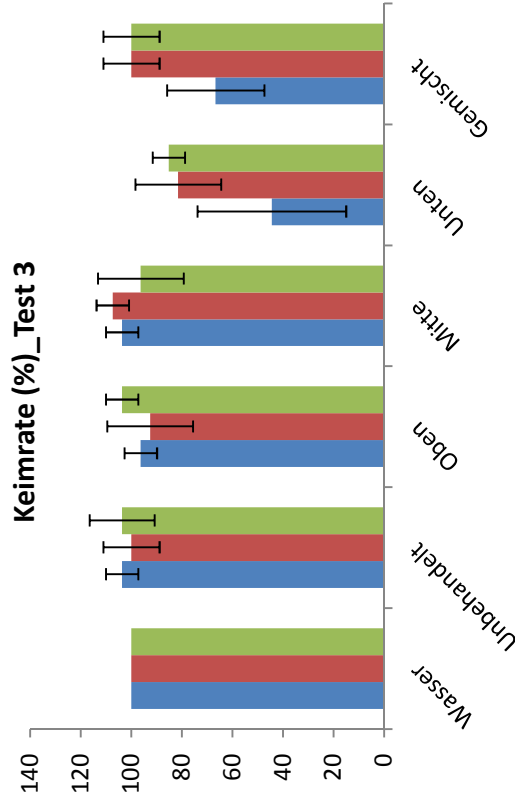
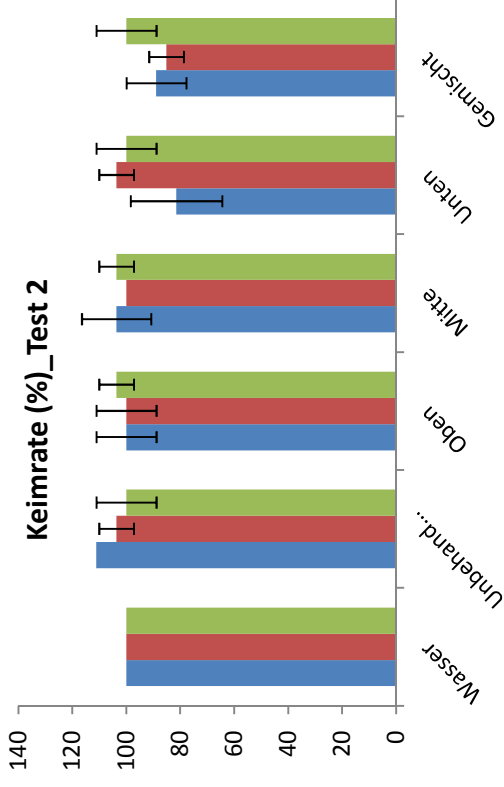
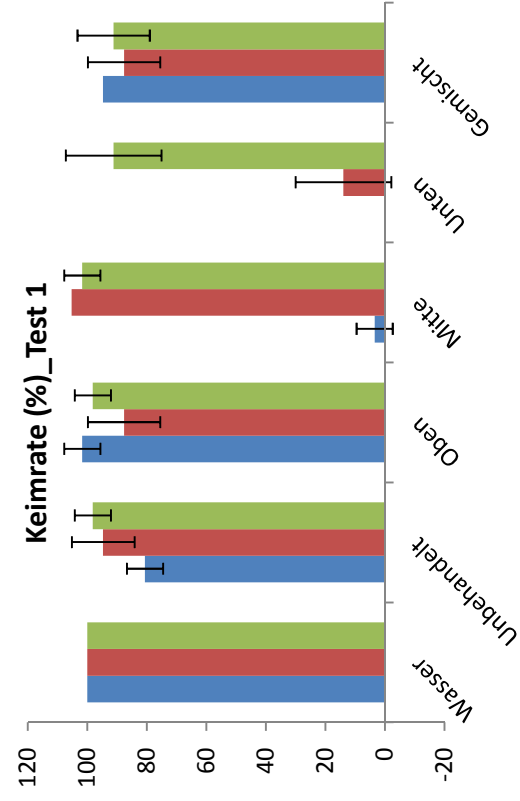


Abbildung 21: Keimrate (in Prozent) von *Lepidium sativum* Samen in Asche-Eluaten in verschiedenen Konzentrationen (100% (■), 50% (■), 5% (■)), für jeden Test (n=3). Der Fehlerindikator zeigt die Standardabweichung.

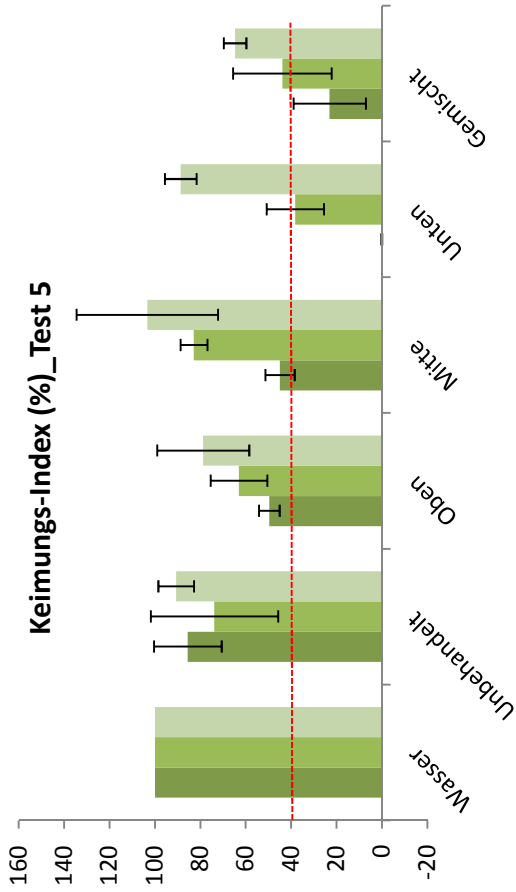
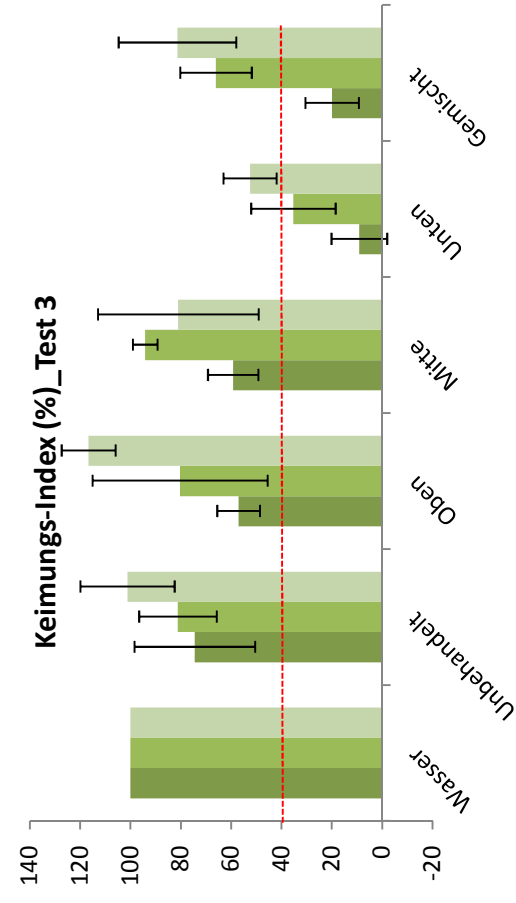
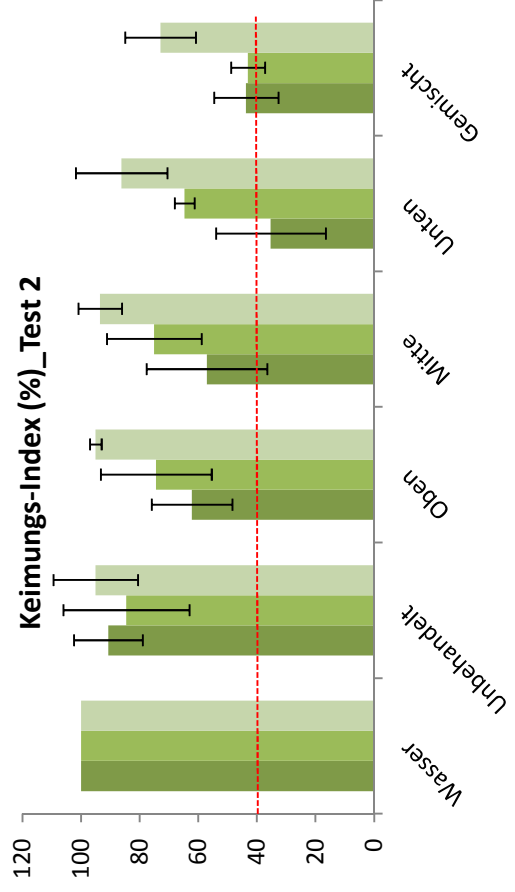
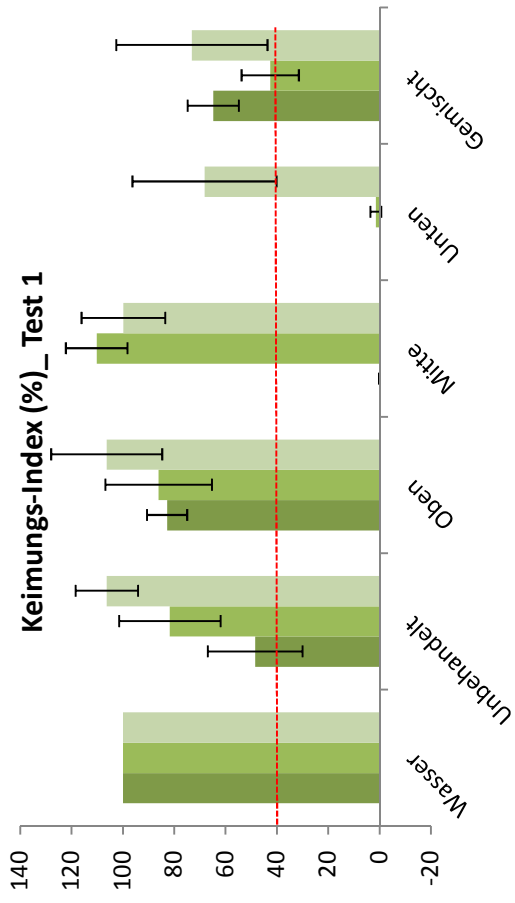


Abbildung 22: Keimungs-Index (%) von *Lepidium sativum* Samen in Asche-Eluaten in verschiedenen Konzentrationen (100% ■, 50% ■, 5%) für jeden Tests(n=3). Der Fehlerindikator zeigt die Standardabweichung. Gestrichelte Linie zeigt erhöhtes Toxizitätsrisiko laut Zucconi et al. (1981).

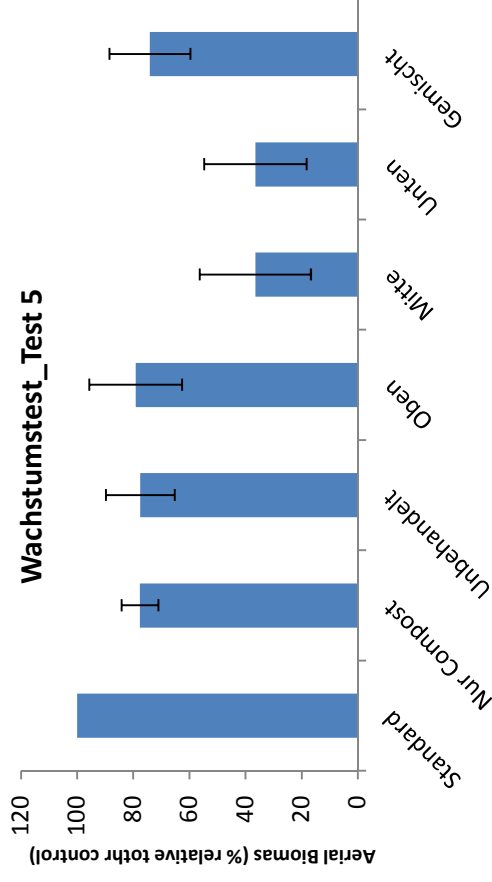
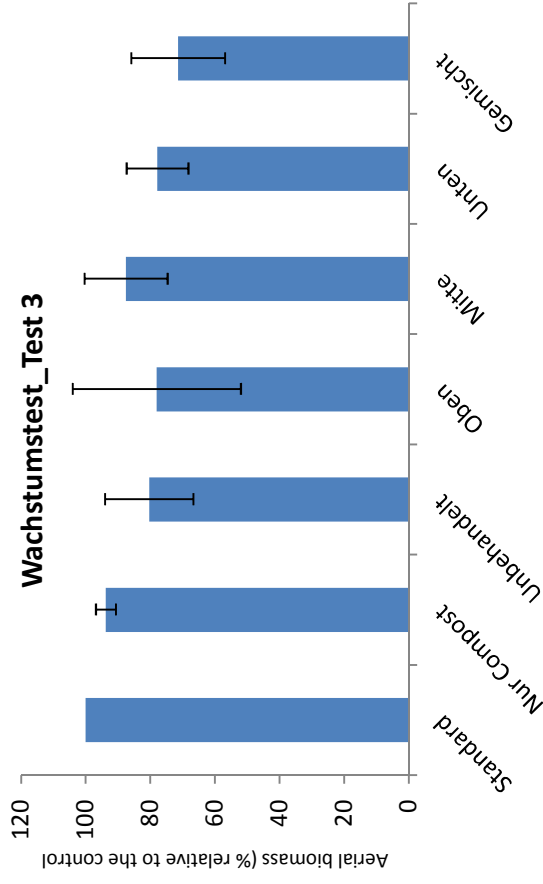
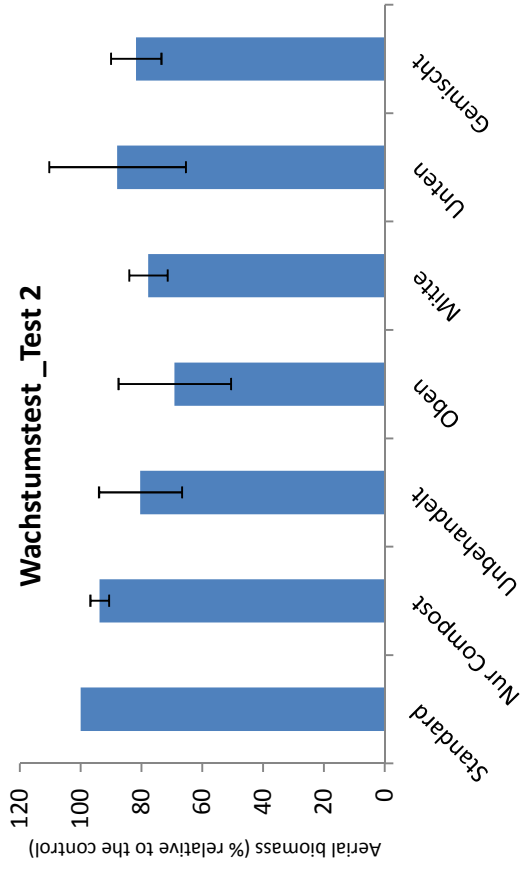
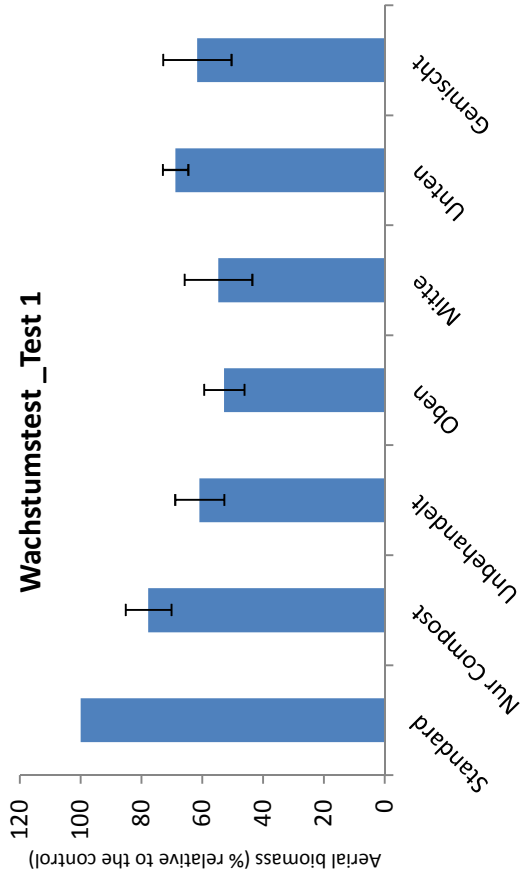
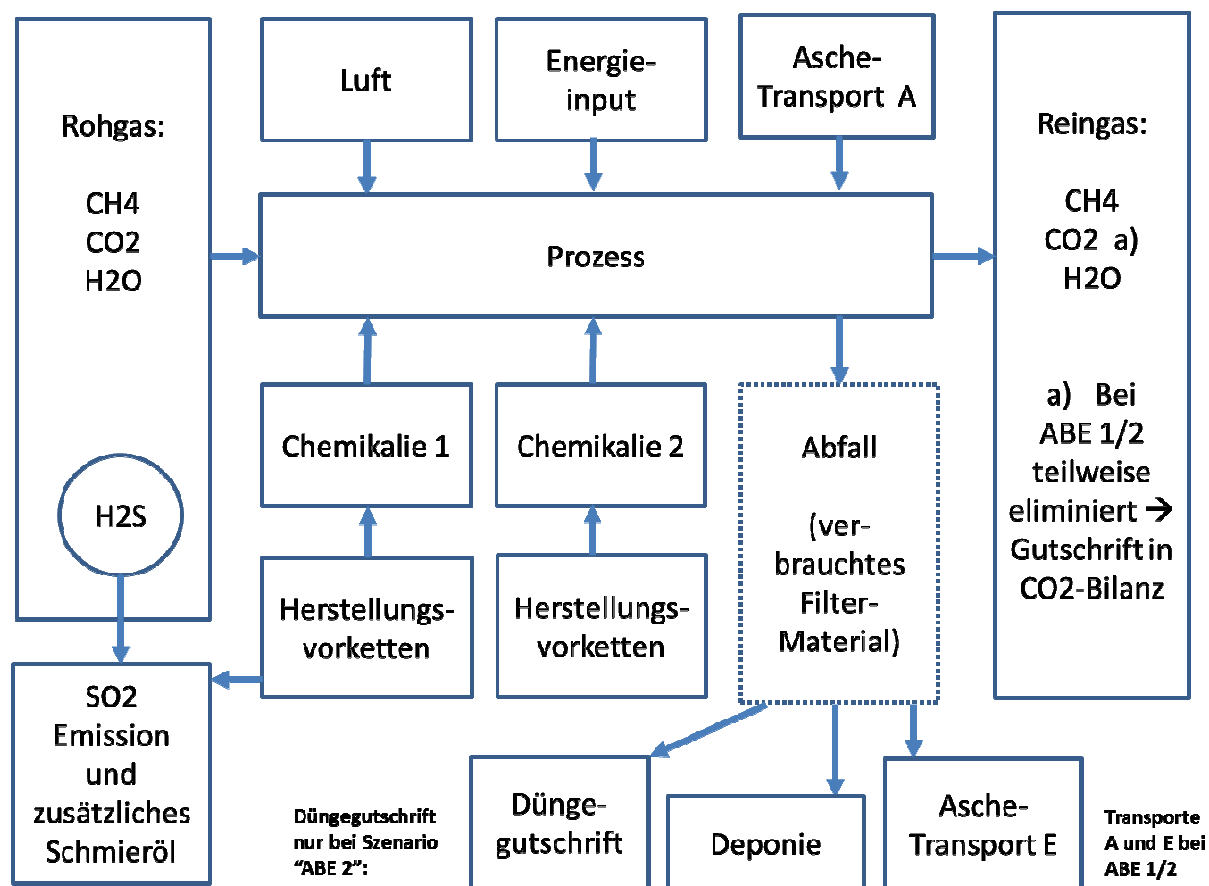


Abbildung 23: Pflanzenwachstumstest von Kompost mit und ohne Aschezugabe. (n=3). Der Fehlerindikator zeigt die Standardabweichung.

8 CO₂-Bilanz / Ökobilanz

Im vorliegenden Abschnitt wird eine Bewertung der Umweltauswirkungen mittels ökobilanzieller Betrachtung vorgenommen. Diese beinhaltet insbesondere einen Vergleich der Ergebnisse mit den Umweltauswirkungen anderer Entschwefelungstechnologien (Referenz-Verfahren). Als Basis für die Ökobilanz dienen die in den Arbeitspaketen AP2 und AP6 ermittelten Stoffflüsse, die Stoffbilanzen der Referenz-Verfahren (Literaturwerte) und der Energie- sowie Transportaufwand.

Grundsätzlich wird das Entschwefelungssystem selbst bilanziert. Die Biogasanlage selbst, also Lagerung von Substraten, Aufbereitung der Substrate, Gasverluste in der Anlage, Energiebedarf der Fermentation etc. sind außerhalb der Systemgrenzen. Es wird für alle Szenarien eine Verwertung des Gases in einem Gasmotor vor Ort angenommen. Der CO₂-Ausstoß, CH₄-Schlupf (=CH₄-Verlust) und die Energieausspeisung (Bonus an elektrischer Energie) des Gasmotors sind bei allen Szenarien gleich groß und weist keinen Bezug zum betrachteten Gesamtprozess (Entschwefelung) auf. Diese Emissionen und die Gutschrift für die Energieausspeisung werden daher nicht berücksichtigt. Für das Nullszenario (keine Entschwefelung) wird jedoch die SO₂-Emission aus dem Betrieb des Gasmotors berechnet und mit einbezogen.



Anmerkung: ABE = Asche-basierte Eliminierung von H₂S

Abbildung 24: Subprozesse, Emissionen und Vorketten (prinzipielle Skizze)

Aufgrund der kleinen Dimensionen der Anlagen und der möglichen Bandbreite bei der Wahl der Gefäßmaterialien (Beton, Stahl, Edelstahl, Kunststoff) wird die Infrastruktur, insbesondere die Emissionen bei der Herstellung des Stahls für die Reaktorgefäße nicht berücksichtigt. Alfonsin (2015, persönliche Mitteilung) gibt für die Bereitstellung der Infrastruktur eines Aktivkohlefilters und eines chemischen Wäscher (Wäscher zur Behandlung von geruchsbelasteter Abluft in Abwasserreinigungsanlagen) jeweils einen Energieanteil von ca. 3,5% an, bezogen auf den kumulativen Energieeinsatz (%CED) der Abluftreinigung. Der Hauptanteil des Energieeinsatzes entsteht bei diesen Technologien sowie auch beim Betrieb von Biofiltern durch die Ventilatoren, durch die Wasserpumpe (beim Tropfkörperwäscher) und bei der Aktivkohletechnologie durch die Herstellung des Füllmaterials des Filters.

Der Transportaufwand für die Biomasseasche wird berücksichtigt, weil das Aufnahmevermögen von Aschen für H_2S im Vergleich zu handelsüblichen Sorbentien bzw. Reagentien, welche zur Eliminierung von H_2S verwendet werden, gering ist und weil nur bestimmte Aschen (z.B. feucht ausgetragene Rostaschen) geeignet sind. Dadurch ergeben sich Transportwege und nicht geringe Massen, welche für den Betrieb der Asche-basierten Eliminierung von H_2S transportiert werden müssen.

Zur Umsetzung der Ökobilanz wird auf das Softwaretool GaBi 6.0 sowie auf die Datenbanken „GaBi professional und Ecoinvent“ zurückgegriffen (PE International GmbH, 2013). Die Nutzung dieser Datenbanken erlaubt eine umfassende Bewertung, wodurch auch die Vorketten der Produktion von Materialien, Hilfsstoffen und Energieträgern berücksichtigt werden kann.

8.1 Funktionelle Einheit

Als funktionelle Einheit, auf die die Auswirkungen bezogen werden, standen folgende Einheiten zur Diskussion:

- Roh- oder Reingasmasseeinheit (kg)
- Roh- oder Reingasvolumseinheit (m^3)
- Masseinheit Schwefelwasserstoff oder Schwefel welcher eliminiert wird (kgH_2S_{EL} bzw. kgS_{EL}) oder auch nicht eliminiert wird kgS_{NEL}

Die Reingas-Einheiten (Reingasmasse, Reingasvolumen) waren im Fall der Versuchsanlage Neustift im Stubaital zeitlich variabel und sind damit keine geeigneten funktionellen Einheiten. Die Dimensionierung und technische Auslegung von Anlagen zur Reinigung von Biogas erfolgt meistens auf Basis von Rohgasvolumina (m^3). Angaben zu Rohgasvolumina sind selten verfügbar und – falls doch verfügbar – mit Unsicherheiten behaftet, weil der Wassergehalt und die Temperatur in die Umrechnung von Rohgasvolumen auf Rohgasmasse einbezogen wird. In der Praxis unterliegen die H_2S -Konzentrationen im Rohgas kleinerer und mittlerer Biogasanlagen starken Schwankungen. Als Kennzahl für die Leistungsfähigkeit von unterschiedlichen Verfahren der H_2S -Eliminierung eignet sich somit am besten die Masseinheit Schwefelwasserstoff welche pro Zeiteinheit eliminiert wird (kgH_2S/h). Bei bestimmten Verfahren (z.B. beim Einsatz von Fe-Salzen) ist der Materialeinsatz direkt proportional zur H_2S -Masse bzw. Schwefelmasse, welche aus dem Abgasstrom eliminiert wird (S_{EL} , EL bedeutet eliminiert). Somit wurde als funktionelle Einheit die H_2S -Masseinheit gewählt, d.h. sämtliche Emissionen und Auswirkungen wurden auf 1 $kg S_{EL}$ bezogen.

8.2 Bedeutende Wirkungskategorien

Als bedeutsame Wirkungskategorien wurden im Vorfeld der LCA identifiziert:

- Versauerungspotential: Wenn keine H₂S-Eliminierung besteht und der Gasmotor für die Verbrennung des H₂S-hältigen Biogases geeignet ist, entsteht bei der Verbrennung des Gases SO₂. Weiters ist die Bereitstellung der elektrischen Energie für den Betrieb von Entschwefelungsanlagen mit NO_x- und SO₂-Emissionen verbunden.
- Treibhauswirkung: Bei der Asche-basierten Entschwefelung nimmt die alkalische Asche CO₂ auf und verringert somit den Ausstoß von Treibhausgasen.

8.3 Auswahl der Referenz-Verfahren und Szenarien

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, unterscheidet man grundsätzlich:

- Biologische Verfahren
- Adsorptive Verfahren
- Chemische Verfahren

Aus jeder dieser drei Gruppen von Verfahren wurde ein Repräsentant ausgewählt, der folgende Voraussetzungen erfüllt:

- Stand der Technik (also kein Verfahren im Entwicklungsstadium)
- Hohe Präsenz am Markt
- Insbesondere geeignet für kleinere und mittlere Biogasanlagen
- Das Verfahren erreicht über längere Zeiträume hinweg eine Reinigungsleistung von mindestens 90%. Daher wurde die integrierte Entschwefelung durch Luftendüsung in den Fermenter nicht berücksichtigt, obwohl die Luftendüsung ein gängiges Verfahren in kleineren und mittleren Biogasanlagen ist
- Der Energiebedarf ist nach Möglichkeit ausreichend dokumentiert / bekannt.

Unter Verwendung dieser Kriterien wurden folgende Verfahren ausgewählt:

- „Tropfkörper“: Externe biologische Eliminierung im Tropfkörperwäscher
- „Aktivkohle“: Adsorptive Reinigung mittels Kaliumjodid-dotierter Aktivkohle
- „Eisensulfat“: Zugabe von Eisensulfat in den (bzw. die) Fermenter bzw. in die Homogenisierungsbecken vor dem Fermenter

Bei der Asche-basierten Eliminierung (ABE) von H₂S werden vier Szenarien betrachtet:

- Szenario ABE1L: Die „beladene“, also verbrauchte Asche wird deponiert. Aschetransporte werden berücksichtigt. Für die CO₂-Aufnahme der Asche wird ein „pessimistischer“ Wert von 30 kg H₂S/kgAscheFM verwendet.
- Szenario ABE2L: Die „beladene“, also verbrauchte Asche kann regional als Dünger verwendet werden. Aschetransporte und Düngegutschriften für K, Mg, Ca und P werden berücksichtigt. Für die CO₂-Aufnahme der Asche wird ein „pessimistischer“ Wert von 30 kg H₂S/kgAscheFM verwendet.
- Szenario ABE1H: Wie ABE1L, jedoch wird für die CO₂-Aufnahme der Asche ein „optimistischer“ Wert von 118 kgCO₂/kgAscheFM verwendet.

- Szenario ABE2H: Wie ABE2L, CO₂-Aufnahme 118 kgCO₂/kgAsche FM.

Als Null-Szenario wird die direkte Verwertung des schwefelhaltigen Roh-Biogases im Gasmotor am Standort der Biogasanlage betrachtet. Dabei wird vorausgesetzt, dass in diesem Fall der Gasmotor für die Verbrennung des H₂S-hältigen Gases technisch geeignet ist und es wird vereinfachend angenommen, dass die dafür nötige technische Regelung keinen zusätzlichen Energiebedarf bzw. keine Verringerung des energetischen Wirkungsgrades des Gasmotors nach sich zieht.

Tabelle 13: Bezeichnung der Szenarien

Szenario	Kurzbeschreibung
NULL	Nullvariante (keine Entschwefelung)
BTK	(Bio-)Tropfkörper
KJAK	Kaliumjodid-dotierte Aktivkohle
FeSO ₄	Eisensulfat-Zugabe in den Fermenter
ABE1L	Asche-basiert, geringe CO ₂ -Aufnahme
ABE2L	Asche-basiert, geringe CO ₂ -Aufnahme, Düngegutschrift
ABE1H	Asche-basiert, große CO ₂ -Aufnahme
ABE2H	Asche-basiert, große CO ₂ -Aufnahme, Düngegutschrift

8.4 Sachbilanzen

8.4.1 Rohgasmodell, Umrechnung von Bilanzwerten

Durch die gewählte funktionelle Einheit von 1 kgS_{EL} müssen Angaben aus der Literatur umgerechnet werden, welche sich auf 1 m³ Rohgas beziehen. Um diese Umrechnung vorzunehmen und auch die CO₂-Aufnahme für die Asche-basierten Szenarien zu ermitteln ist ein Rohgasmodell und ein mittlerer Wirkungsgrad der H₂S-Eliminierung ($\eta_{\text{H}_2\text{S}}$) zu verwenden. Das Rohgasmodell entspricht den üblichen Literaturwerten für Rohbiogas aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen bzw. bei gemischten Substraten sowie (mit Ausnahme des äußeren Luftdruckes) annähernd dem Rohgas in der Testanlage Neustift im Stubaital.

Rohgasmodell:

- 60% CH₄
- 37% CO₂
- 3% H₂O, Temperatur 25°C
- 500 Vppm H₂S
- Druck 1013 mbar

Die aus diesem Rohgasmodell mittels allgemeiner Gasgleichung berechneten CO₂- und H₂S-Frachten pro Volumeinheit des feuchten Rohgases sind 0,665 kgCO₂/m³ und 0,696 gH₂S/m³ (d.h. 0,000696 kgH₂S/m³). Als mittlerer Wirkungsgrad für die H₂S-Eliminierung wird ein Wirkungsgrad von $\eta_{\text{H}_2\text{S}}=0,95$ (also 95%) verwendet. Um diesen Wirkungsgrad zu erreichen, muss beim vorliegenden Modellgas pro m³ Rohgas eine Schwefelmenge von 0,622 gS/m³ eliminiert werden. Für die Umrechnung von Sachbilanzwerten, bezogen auf m³ Rohgas auf Sachbilanzwerte, bezogen auf die funktionelle Einheit (kgS_{EL}) wird demnach ein Umrechnungsfaktor von $1 / 0,000622 = 1.607$ verwendet.

8.4.2 Nicht berücksichtigte Gaskomponenten und Verluste

NH₃ und NO_x-Emissionen, die auf dem Ammoniakgehalt des Gases beruhen sowie der Einfluss organischer Spurenstoffe wurden in anderen LCA-Studien berücksichtigt. Da es sich hierbei jedoch um stark schwankende, eher geringe (Bereich bei NH₃ im Rohgas ca. < 0,1 Vol%), vom Substrat sowie Betriebszustand abhängige Konzentrationen handelt und aufgrund chemischer Eigenschaften keine Festlegung von NH₃ in alkalischer Asche zu erwarten ist, wurden im vorliegenden Fall diese Emissionen nicht berücksichtigt.

Der CH₄-Schlupf, also der Verlust an CH₄, der sich vor allem durch Wartungsarbeiten sowie Befüll- und Entleervorgänge ergibt, konnte nicht berücksichtigt werden, weil die Datengrundlage dafür für kleine Biogasanlagen nicht ausreichend ist. Es wird vermutet, dass die Biogasanlage selbst (inklusive Substrat- und Güllelagerung) einen deutlich höheren CH₄-Verlust aufweist als der Betrieb der Entschwefelungsanlage. Hierbei treten jedoch starke anlagenspezifische Unterschiede auf.

8.4.3 Nullvariante

SO₂-Emission:

Die SO₂-Emission ergibt sich aus der Schwefelfracht, der Stöchiometrie der Oxidation von H₂S (1 kg S ergeben 2 kg SO₂) und dem angenommenen Wirkungsgrad der Oxidation von H₂S im Gasmotor ($\eta = 0,98$). Pro kg S werden somit 1,96 kg SO₂ emittiert.

Zusätzlicher Schmierölbedarf:

Wenn keine Entschwefelungsanlage installiert ist, führt der Schwefelgehalt des Gases zu geringfügig kürzeren Ölwechselintervallen und damit zu einem geringfügig größeren Bedarf an Schmiermittel. Die Fa. JENBACHER erstellte eine Korrelation zwischen Ölwechselintervall [h] und spezifischer, auf das Ölvolumen bezogener Zufuhr von Schwefel zum Gasmotor [gS/(h x L)] (GE Jenbacher, 2010). Diese Korrelation zeigt, dass bei Erhöhung der Schwefelzufuhr von 0 auf ca. 0,4 bis 0,7 gS/(h x L) das Ölwechselintervall um ca. 20 bis 25% erhöht wird. Bezogen auf ein Beispiel aus der Praxis (Schmierölmenge 100 L, jährliche S-Fracht rund 250 bis 500 kgS/a) ergibt sich ein zusätzlicher, durch den Schwefeleintrag bedingter Ölbedarf von ca. 0,2 bis 0,4 L/kgS. Wegen der Unsicherheit dieser Abschätzung wird in der LCA der „pessimistischere“ Wert von 0,4 L/kgS verwendet.

Der Index „NEL“ wird verwendet um darzustellen dass der Schwefelwasserstoff in diesem Szenario nicht eliminiert wird.

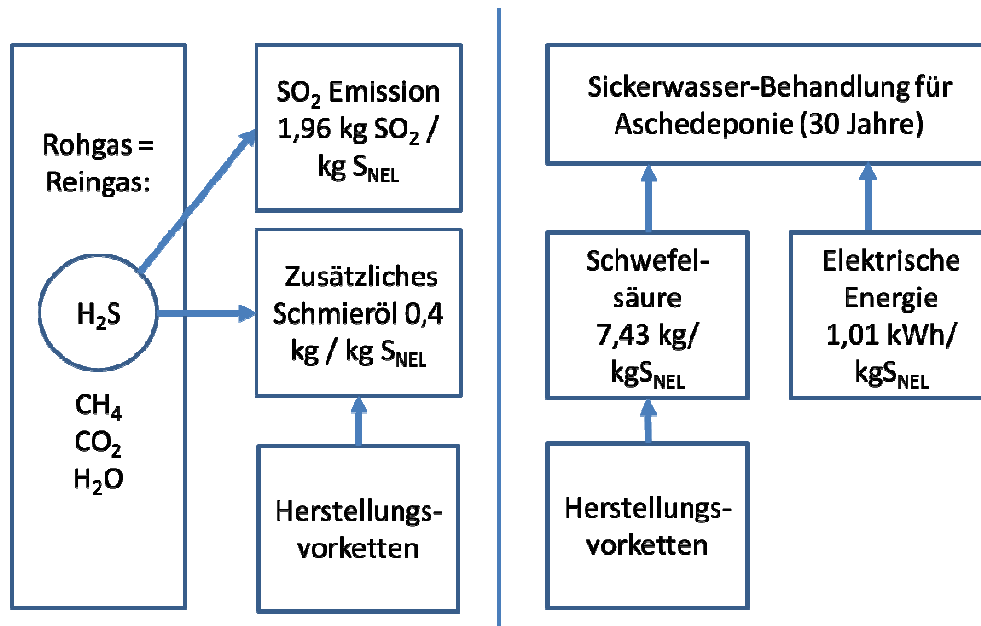


Abbildung 25: Sachbilanz der Nullvariante (NULL)

8.4.4 Übrige Szenarien: Energiebedarf in Abhängigkeit vom Druckverlust

Bei Verdichtung von Gasen kann eine Einteilung der Verdichtungstechnik nach dem Druckverhältnis vorgenommen werden. Danach wird unterschieden zwischen

- Ventilatoren: Enddruck p_2 /Anfangsdruck p_1 kleiner 1,1 (1,3)
- Gebläsen: p_2/p_1 ca. 1,1 bis 3,0
- Verdichtern: p_2/p_1 ca. 3 bis 50 bar und
- Hochdruckverdichtern: p_2/p_1 größer 50

Diese Einteilung wird im täglichen Sprachgebrauch nicht immer korrekt verwendet.

Sowohl herkömmliche Filtersysteme (Biofilter, Tropfkörperwäscher, Aktivkohle) als auch die asche-basierten Filter streben eine geringe Druckdifferenz an, um die Kosten, den zusätzlichen Energiebedarf als auch die Risiken der Verdichtung zu vermeiden. Das Druckverhältnis befindet sich dabei meist im Bereich $p_2/p_1 < 1,1$. Somit ist der Betrieb von (entsprechend ex-geschützten) Ventilatoren ausreichend. In der LCA von Alfonsin et al., 2015 wird der Energiebedarf für den Betrieb von Biofilter, Tropfkörper und Aktivkohlefilter mit folgender Formel berechnet:

$$E = Q_{\text{gas}} \cdot \Delta p \cdot \eta^{-1}$$

E ist der Strombedarf des Ventilators/Gebläses [kWh], Q_{gas} der Volumenstrom des Gases [m^3s^{-1}], Δp die zu überwindende Druckdifferenz im Filter [kPa] und η der Wirkungsgrad des Ventilators/Gebläses. Bei Alfonsin et al., 2015 wird für alle Filtersystem ein Wirkungsgrad von $\eta = 0,7$ verwendet, welcher von Estrada et al., 2011 bereits früher beim Vergleich von Filtertechnologien vorgeschlagen wurde. Für kleinere Filteranlagen ist jedoch tendenziell eine Verringerung des Wirkungsgrades zu erwarten. Beispielsweise werden in einer Studie zum Energiebedarf der Raumluft-Technik des Bayerischen Amtes für Umweltschutz (LFU, 2002) folgende Bereiche genannt:

- Kleine Raumluftanlagen $\eta = 0,3 - 0,5$

- Mittlere Raumlufthanlagen $\eta = 0,5 - 0,6$
- Große Raumlufthanlagen $\eta = 0,6 - 0,8$

Hochleistungsventilatoren können Wirkungsgrade bis über 0,85 erreichen (LFU, 2002)

Bei sehr kleiner Druckdifferenz wird der Energiebedarf weniger durch die Druckdifferenz als durch die Klemmenleistung definiert. Nach Gerstbauer et al., 2013 weisen energieeffiziente Gebläse für Belüftungszwecke der Klasse SPF2 bei geringer Druckdifferenz einen Energiebedarf von ca. 0,18 bis 0,24 Wh/m³ auf (Gerstbauer et al., 2013).

Für die vorliegende Studie wird der bei Alfonsin et al., 2015 tabellierte Energiebedarf für Tropfkörperwäscher und Aktivkohlefilter verwendet und es wird unter Verwendung von $\eta = 0,55$ der Energiebedarf für die Asche-basierte Entschwefelung abgeschätzt (Details folgen). In der Sensitivitätsanalyse ergab sich abschließend, dass der Energiebedarf nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Somit ist eine grobe Abschätzung des Energiebedarfes des Ventilators/Gebläses ausreichend.

8.4.5 Tropfkörperfilter

Chemikalien, Rohstoffe: Der spezifische Filtermaterialbedarf wird – obwohl sehr gering – berücksichtigt. Der spezifische Bedarf an Polyurethan-Hartschaum beträgt gemäß Alfonsin et al., 2015 $4,76 \times 10^{-6}$ kg/m³. Bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich ein Bedarf an Polyurethan-Hartschaum von $7,65 \times 10^{-3}$ kg/kgS_{EL}. Die für den Betrieb von biologischen Reinigungsanlagen erforderlichen Mengen an Nährstoffen (werden z.B. in Form von NPK-Dünger der Biologie zugesetzt) sind im Vergleich zu Nährstofffrachten im Asche-basierten Prozess sehr gering und werden daher in der vorliegenden LCA nicht berücksichtigt. Der kumulative Energieaufwand für die Herstellung des Filtermaterials beträgt nach Alfonsin (2015, persönliche Mitteilung) 0,475 kJ/m³ (bezogen auf die Volumseinheit Rohgas). Bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich ein Energiebedarf von 0,76 MJ/kgS_{EL} (0,212 kWh/kgS_{EL}).

Energiebedarf für den Betrieb des Ventilators und der Wasserpumpe: Dieser beträgt gemäß Alfonsin et al., 2015 ca. 0,24 Wh/m³ (bezogen auf 1 m³ Rohgas). Bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich ein Energiebedarf von 0,386 kWh/kgS_{EL}.

Transport des Filtermaterials: Die Standzeiten können mehrere Jahre betragen. Der Filtermaterialbedarf ist ca. zwei bis zweieinhalb Größenordnungen geringer als der Materialbedarf bei der Asche-basierten Gasreinigung. Weiters sind je nach geographischer Lage der Biogasanlage unterschiedliche Transportdistanzen für den An- und Abtransport der Füllung zu überwinden. Daher wird der Transport der frischen und verbrauchten Füllkörper nicht berücksichtigt.

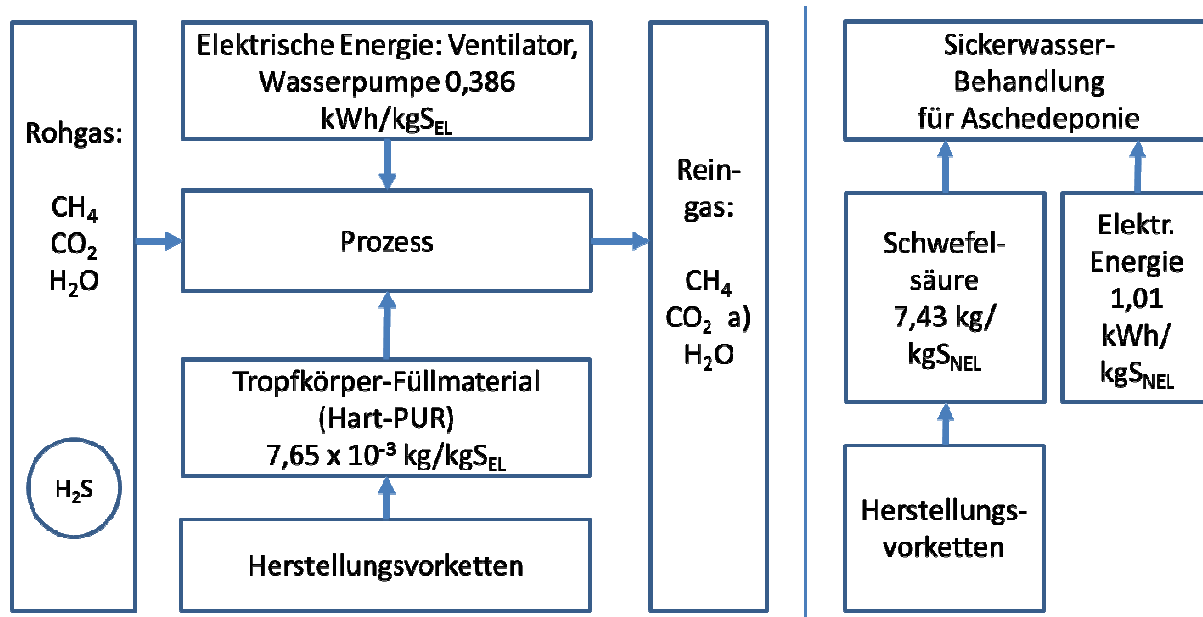


Abbildung 26: Sachbilanz für Tropfkörperfilter (BTK)

8.4.6 Aktivkohle

Chemikalien, Rohstoffe: Die Herstellung der Aktivkohle ist energieintensiv und kann daher nicht vernachlässigt werden. Demnach ist die jährliche Aktivkohlemenge abzuschätzen und auf die funktionelle Einheit zu beziehen. Die Standzeit von Aktivkohlefiltern ist von der Art der Oxidation von H₂S im Filter abhängig. Wenn H₂S vollständig oxidiert wird, entsteht verdünnte Schwefelsäure, die durch Waschvorgänge entfernt werden kann. In diesem Fall wird oft auch ein Neutralisationsmittel eingesetzt. Wenn H₂S zu elementarem Schwefel (S₈) oxidiert wird, sind die Standzeiten des Filters geringer. Gemäß ATZ, 2004 beträgt die maximale Beladung des Filters 0,47 kgS pro kg Aktivkohle. Ein Druckverlust kann jedoch auch bereits früher eintreten, wenn der im Filter abgeschiedene Schwefel den Porenraum blockiert und einen Wechsel kann dann erforderlich sein. In der vorliegenden LCA wird von einer maximalen Beladung des Filters von ca. 0,33 kgS pro kg Aktivkohle ausgegangen und damit der Aktivkohlebedarf mit rund 3 kg/kgS_{EL} abgeschätzt. In der Kaliumjodid-dotierten Aktivkohle befinden sich ca. 2 Gew% KJ (ATZ, 2004, Donau Carbon, 2013). Der Bedarf an KJ beträgt somit 0,06 kg/kgS_{EL}. Weil für die Herstellungsvorketten jedoch keine Sachbilanzen in den gängigen LCA-Datenbanken vorliegen, konnte die Herstellung von KJ nicht berücksichtigt werden.

Energiebedarf für den Betrieb des Ventilators und der kleinen Luftpumpe: Dieser beträgt gemäß Alfonsin et al., 2015 ca. 0,68 Wh/m³ (bezogen auf 1 m³ Rohgas). Bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich ein Energiebedarf von 1,09 kWh/kgS_{EL}.

Transport des Filtermaterials: Typische Standzeiten bei kleineren und mittleren Biogasanlagen sind ca. 0,5 bis 2 Jahre. Der Filtermaterialbedarf ist ca. zwei bis zweieinhalb Größenordnungen geringer als der Materialbedarf bei der Asche-basierten Gasreinigung. Weiters sind je nach geographischer Lage der Biogasanlage unterschiedliche Transportdistanzen zu überwinden. Daher wird der Transport der frischen und verbrauchten Füllkörper nicht berücksichtigt.

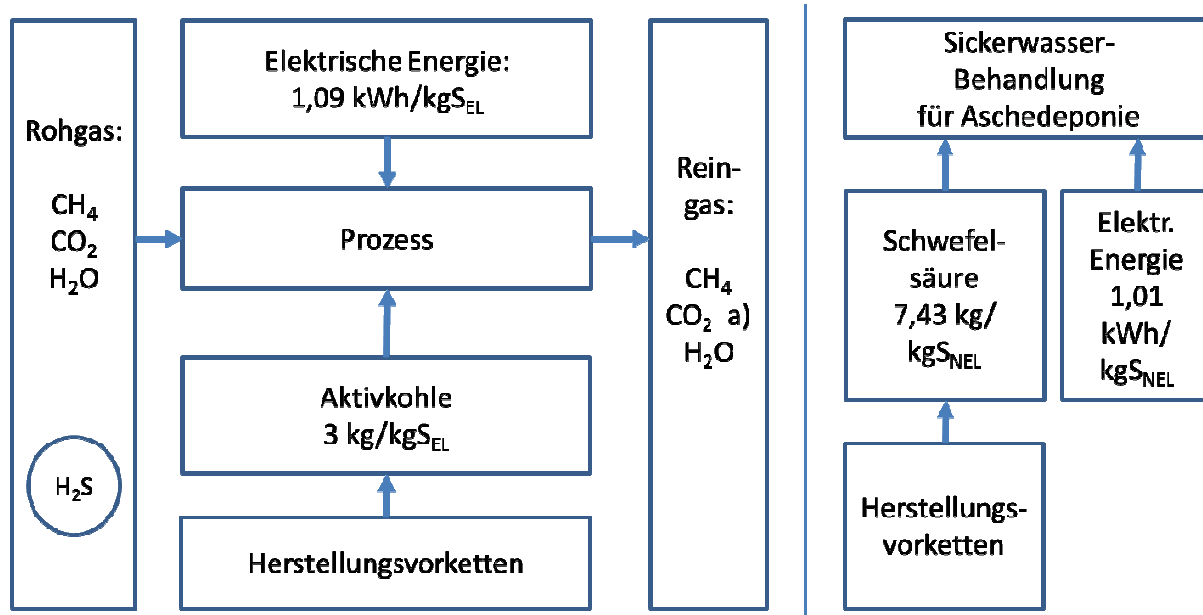
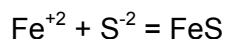


Abbildung 27: Sachbilanz für Aktivkohlefilter (KJdAK)

8.4.7 Eisenchlorid / Eisen-II-Sulfat

Bedarfsschätzung:

Der Eliminierung im Fermenter liegt folgende chemische Fällungsreaktion zugrunde:



Der theoretische (stöchiometrische) Bedarf beträgt demnach 1,742 kgFe pro kgS, bzw. (bezogen auf Fe-II-Sulfat-heptahydrat) 8,671 kg FeSO₄*7H₂O pro kg S. In der Praxis entsteht ein größerer Bedarf, weil in Nebenreaktionen auch Eisenphosphat und Eisenkarbonat bzw. Ca-Fe-Karbonate gebildet werden. Der theoretische Bedarf ist daher in der Praxis mit einem Faktor zu multiplizieren (Faktor β), der den Bereich der erforderlichen Überdosierung angibt (Köberle, 1999, Polster & Brummack, 2006). Für die Entschwefelung im Faulturn von Abwasserreinigungsanlagen liegt dieser Faktor im Bereich 1,7 ≤ β ≤ 2,3 (Ries, 1993), für den praktischen Betrieb der Entschwefelung in Biogasanlagen im Bereich 3 ≤ β ≤ 5 (Oechsner, 2006). In der vorliegenden Lebenszyklusanalyse wird β = 4 verwendet. Somit ergibt sich ein Bedarf an Fe-II-Sulfat-heptahydrat von 4 x 8,671 = rund 34,7 kg FeSO₄*7H₂O/kgS_{EL}. Bezogen auf Fe-II-Sulfat-monohydrat beträgt der Bedarf rund 21,2 kg FeSO₄*H₂O/kgS_{EL}.

Für die Auflösung der Eisensalze wird keine zusätzliche Energie in Rechnung gestellt, da dieser Prozess im Allgemeinen in die Homogenisierung der Substrate vor dem Fermenter integriert ist.

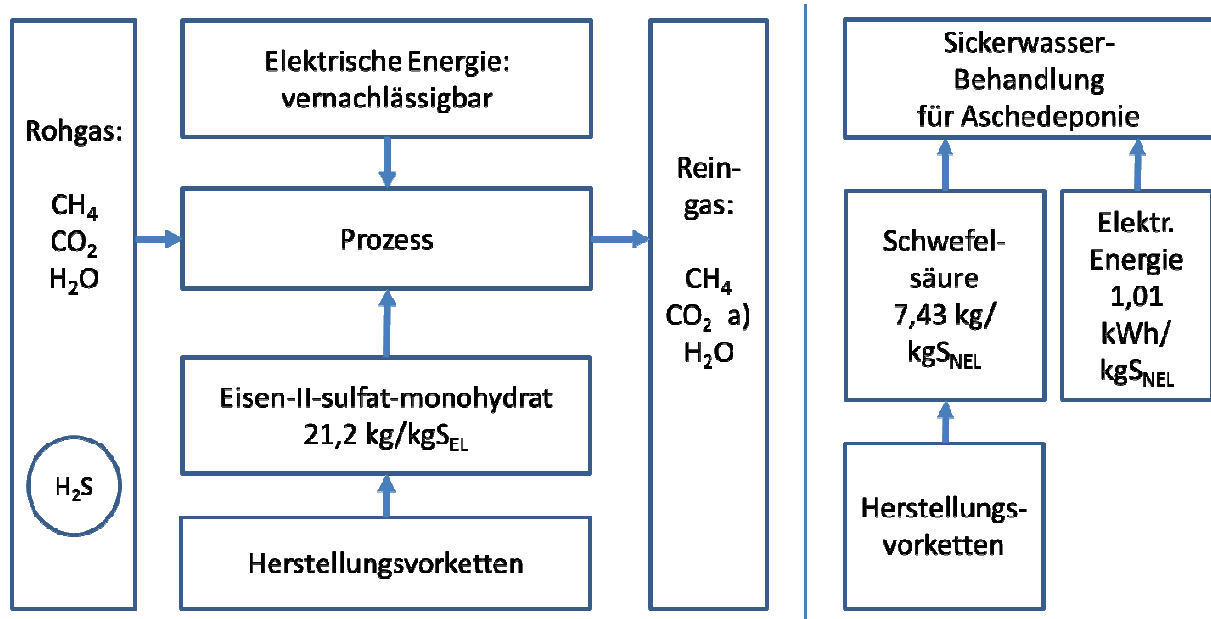


Abbildung 28: Sachbilanz bei Eisensalz-Zugabe (FeSO₄)

8.4.8 Asche-basierte Eliminierung

Chemikalien, Rohstoffe: Für die Spülung des Reaktors werden geringe Mengen an technischem Stickstoff benötigt. Gemäß den Erfahrungen mit einer vergleichbaren Anlage (Podere Rota, Toskana, IT), in der MVA-Asche verwendet wurde, beträgt der N₂-Bedarf ca. 1,1 Nm³ pro t eingesetzter Asche (Mostbauer, 2013). Bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich ein N₂-Bedarf von ca. 2,2 Nm³/ kgS_{EL} (2,78 kgN₂/ kgS_{EL}). Im Technikums-Maßstab wurde ein geringfügig höherer N₂-Bedarf ermittelt (1,3 m³/t, siehe Abschnitt 4.3.1). Die Differenz (0,2 m³/t) kann durch das „Totvolumen“ im Reaktor verursacht werden, d.h. ein Leerraum im Reaktor verursacht im Technikums-Maßstab einen geringfügig höheren N₂-Bedarf, welcher bei großtechnischer Umsetzung nicht zu erwarten ist.

Energiebedarf: Es wird die in Abschnitt 8.4.2 genannte Formel von Alfonsin et al., 2015 zur Abschätzung des elektrischen Energiebedarfes für den Betrieb der Anlage verwendet. Unter Verwendung eines Wirkungsgrades des Gasventilators/Gebläses von $\eta = 0,55$ und der maximalen in der Testanlage Neustift im Stubaital beobachteten Druckdifferenz (25 mbar = 2,5 kPa) ergibt sich ein Energiebedarf von 1,26 Wh/m³. Umgerechnet auf die funktionelle Einheit sind dies 2,02 kWh/kgS_{EL}.

8.4.8.1 Spezifischer Aschebedarf

Der spezifische Aschebedarf (pro kg eliminiertem Schwefel) wird aus vier der fünf in Neustift im Stubaital im semi-industriellen Maßstab durchgeführten Tests abgeleitet. Test Nr.3 wurde nicht mit einbezogen, da hierbei die Testdauer vergleichsweise kurz war und sich rechnerisch eine kumulative H₂S-Aufnahme ergab, die deutlich geringer ist als bei den übrigen vier Tests. Der Mittelwert der kumulativen H₂S-Aufnahme der Tests Nr.1, 2, 4 und 5 beträgt 0,69 kgS/t, bezogen auf die Feuchtmasse der eingesetzten Asche. Bei Labortests im Jahr 2013 war eine H₂S-Aufnahme bis 0,8 kgS/t beobachtet, jedoch auch ein breites Spektrum der H₂S-Aufnahme in Abhängigkeit von der Art der Asche und den Versuchsbedingungen.

Der theoretische Aschebedarf, der sich aus dem Kehrwert von 0,69 kgS/t ergibt, beträgt 1,45 t Asche/kgS_{EL}. In Abhängigkeit vom Zielwert für die mittlere Reinigungsleistung bzw. finale Reinigungsleistung (Reinigungsleistung unmittelbar vor dem Ausbau der Asche) ist dieser Bedarf noch mit einer Sicherheitsmarge zu multiplizieren. Es wurde eine Sicherheitsmarge von 40% verwendet. Für die vorliegende LCA wird damit ein Aschebedarf (AB) von $AB = 1,45 \times 1,4 = 2,02$ t Asche/kgS_{EL} verwendet. Dieser Aschebedarf wird auch den Transporten zugrunde gelegt.

8.4.8.2 Transporte für die Asche-basierte Eliminierung

Transporte: Bei einem „Umweg“ der Asche, der insgesamt zu einer Vergrößerung der Transportdistanz führt, sind die entsprechenden Emissionen aus dem Transport zu beachten. Hier können sich je nach regionalen Verhältnissen (Distanzen zur Baurestmassen- und Reststoffdeponien, bestehende Entsorgungsverträge, Distanz zur Biogasanlage etc.) viele unterschiedliche Szenarien ergeben, die hier nicht im Einzelfall berücksichtigt werden können. Vereinfachend werden daher folgende Transportdistanzen angenommen:

- Vom Heizkraftwerk zur Biogasanlage: 30 km
- Von der Biogasanlage zur Deponie: 30 km
- Vom Heizkraftwerk zur Deponie: 30 km
- Von der Biogasanlage zur landwirtschaftlichen Verwertung der Asche: 10 km

Die Differenz der Transportdistanzen (der „Transportumweg“), sowie die Transportleistungen bezogen auf die funktionelle Einheit sind somit:

- Szenarios ABE1L, ABE1H: 30 [km] bzw. 63,6 [t*km/ kgS_{EL}]
- Szenarios ABE2L, ABE2H: 10 [km] bzw. 21,2 [t*km/ kgS_{EL}]

Anmerkungen: Durch die geringfügige Erhöhung der Masse der Asche (beruht auf der Aufnahme von CO₂ minus Verdunstung von Wasser) erhöht sich auch der Transportaufwand der verbrauchten bzw. karbonatisierten Asche geringfügig. Dies wurde in den oben angegebenen Daten zu den Transportleistungen mit einem Faktor für den Massenzuwachs von 1,05 berücksichtigt.

8.4.8.3 Gutschrift durch CO₂-Aufnahme der Asche

Der Aschebedarf, bezogen auf die funktionelle Einheit, beträgt 2,02 t Asche/kgS_{EL} (siehe Abschnitt 8.4.8.1). Die CO₂-Aufnahme wurde sowohl aus Labortests mit insgesamt 7 Aschen als auch aus den semi-industriellen Tests in Neustift im Stubaital ermittelt. Es ergab sich eine Bandbreite von 35 kgCO₂/t bis 119 kgCO₂/t, bezogen auf die Feuchtmasse des Asche-Inputs. Ein einzelner höherer Wert für die CO₂-Aufnahme (Aus Test Nr.2) wurde eliminiert, da eine Summierung von Analysen- und Rechenfehlern diesen erhöhten Wert vortäuschen kann. Kleinere Werte als 35 kgCO₂/t beruhen im Wesentlichen auf zu geringe Testdauer im Labor.

Die Annahmen über die kumulative CO₂-Aufnahme bzw. „Sequestrierung“ SEQ sind somit:

- Szenarios ABE1L, ABE2L: SEQ = 35 kgCO₂/t
- Szenarios ABE1H, ABE2H: SEQ = 119 kgCO₂/t

Die spezifische CO₂-Aufnahme (sSEQ), bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich durch Multiplikation des Aschenbedarfes (AB) mit der kumulativen CO₂-Aufnahme (SEQ):

$$sSEQ = AB \times SEQ$$

Unter Verwendung von $AB = 2,02 \text{ t Asche/kgS}_{EL}$ ergibt sich

- Szenarios ABE1L, ABE2L: $sSEQ = 70,7 \text{ kgCO}_2/\text{kgS}_{EL}$
- Szenarios ABE1H, ABE2H: $sSEQ = 240,4 \text{ kgCO}_2/\text{kgS}_{EL}$

8.4.8.4 Dieselbedarf für den Einbau und Ausbau der Asche

Für die Befüllung und Entleerung des Reaktors muss bei der Asche-basierten Entschwefelung die Asche mittels Schaufeltraktor oder Radlader bewegt und zwischengelagert werden. Der dafür erforderliche spezifische Bedarf an Dieseltreibstoff beträgt (bei Annahme einer Höhe von ca. 3 bis 4 m, auf die die Asche angehoben werden muss, und kurzer Distanz zum Zwischenlager) ca. 0,48 l/t (Mostbauer et al., 2008). Bezogen auf die funktionelle Einheit ergibt sich ein Dieselbedarf von 0,97 l/ kgS_{EL} bzw. 0,80 kg/kgS_{EL} .

8.4.8.5 Düngegutschrift für die Asche-basierte Eliminierung

Biomasse- und Holzaschen können in Land- und Forstwirtschaft sowohl als Puffer (Kalkungsmittel, Kalkersatz) verwendet werden als auch – bedingt durch den Gehalt an K, Mg, P und S - eine Düngewirkung erfüllen, wenn sie schadstoffarm sind. In der vorliegenden LCA wird der Fall der Bodenpufferung nicht betrachtet, um die Anzahl der Szenarien nicht zusätzlich zu erweitern. Grundsätzlich wäre im Fall der Bodenpufferungs-Szenarien ein deutlicher CO_2 -Bonus zu erwarten, der sich aus der Substitution von Kalk ergibt. Andererseits ist der CO_2 -Bonus bei der Substitution von Kalksteinmehl geringer, weil der Energiebedarf bei der Herstellung von Kalksteinmehl geringer ist als bei der Herstellung von Branntkalk (CaO) bzw. Löschkalk Ca(OH)_2 .

Demnach werden in der vorliegenden Studie bei den Szenarien ABE2L und ABE2H der Ersatz von synthetisch hergestellten Düngern der Elemente K, Mg, P und S und die daraus abgeleiteten indirekten Auswirkungen betrachtet.

Als Gehalt an Nährstoff-Elementen wird der Mittelwert von 207 Grobasche-Analysen in Nordrhein-Westfalen abgeleitet (Stahl, 2006). Dabei handelt es sich um 144 Aschen aus der Holzhackschnitzel-Feuerung und 63 Aschen aus der Pellet-Feuerung. Feinaschen und Feinst-Aschen können einen höheren Nährstoffgehalt (insbesondere bei K) aufweisen, sind jedoch oftmals wegen der erhöhten Schwermetallgehalte für eine Düngung nicht geeignet. Unter Verwendung der Analysenwerte von Stahl, 2006 (ausschließlich Grobaschen) und der Annahme der Verfügbarkeit, ergibt sich eine verfügbare Stoffmenge, welche zunächst auf eine Masseneinheit Asche [tFM] und schließlich (letzte Spalte) auf die funktionelle Einheit bezogen wird. Verfügbarkeiten für Nährstoffe wurden aus Literaturwerten über Auslaugbarkeiten bzw. Verfügbarkeiten abgeleitet und gerundet. Hierbei wurde auch die Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen (BMLFUW, 2011) verwendet.

8.4.8.6 Deponie

Im Fall der Ablagerung der behandelten Asche sind die Aschemengen und der Deponietyp zu beachten, in der die behandelte Asche abgelagert wird. Für den Einbau der Asche wird einmalig Energie (Dieseltreibstoff, vor allem für die Verdichtung) benötigt, deren Beitrag jedoch im Vergleich zu jahrzehntelanger Behandlung des Sickerwassers gering ist. Bei Ablagerung alkalischer Reststoffe ist eine Neutralisation des Sickerwassers erforderlich. Über Jahrzehnte hinweg betrachtet, sind damit vor allem der Energiebedarf für das Rührwerk der Neutralisationsanlage die Schlammentwässerung und der Chemikalienbedarf für die Neutralisation umweltrelevant.

Für die Abschätzung der entsprechenden Beiträge der Sickerwasserbehandlung zur LCA sind entsprechende Vereinfachungen und Modellannahmen erforderlich:

- Modeldeponie: 10 m hoch, Dichte 1,2 (12 t/m²), Sickerwassermenge 0,3 m³/(m²*a)
- Betrachteter Zeithorizont: 30a
- pH-Wert des Sickerwassers nicht behandelter Asche: 13,0
- pH-Wert des Sickerwassers behandelter Asche: pessimistische Annahme pH 10,0

Die Aschemenge die nach Behandlung deponiert werden muss (2,12 t Asche/kgS_{EL} ergibt sich aus dem spezifischen Bedarf für die Entschwefelung (2,02 t Asche/kgS_{EL} siehe Abschnitt 8.4.8.1) und einem Faktor der den Massenzuwachs darstellt (1,05).

Die spezifische Sickerwassermenge (pro t Asche) ergibt sich aus der oben angegebenen Sickerwassermenge pro m², der Dichte und dem Zeithorizont:

$30 \text{ a} \times 0,3 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{a}) = 9 \text{ m}^3/\text{m}^2$ bzw. $0,75 \text{ m}^3/\text{t}$, bezogen auf die Aschemasse.

Der daraus und aus dem pH-Wert berechnete Bedarf an H₂SO₄ für Neutralisation beträgt:

- 3,68 kg H₂SO₄ pro t nicht behandelte, abgelagerte Asche (bezogen auf 30 a)
- 0,004 kg H₂SO₄ pro t behandelte, abgelagerte Asche (bezogen auf 30 a)

Zur Abschätzung des Energiebedarfes der Entwässerung wird die bei der Neutralisation entstehende Menge an Gips und Gipsschlamm (Annahme: Entwässerung auf 30%TS in Band- oder Schneckenpresse) benötigt:

Gipsmenge (CaSO₄*2H₂O) und Schlamm-Menge:

6,46 kg Gips, 21,5 kg Gipsschlamm pro t nicht behandelte, abgelagerte Asche

0,0065 kg Gips, 0,002 kg Gipsschlamm pro t behandelte, abgelagerte Asche

Der Energiebedarf der Entwässerung in Band- oder Schneckenpresse (Huber Technology, 2015) beträgt 10 bis 30 kWh/t, bezogen auf Schlamm-Masse. Es wird ein Energiebedarf von 20 kWh pro t Schlamm angenommen. Die elektrische Leistung von Flügelrührwerken beträgt (gemäß mehreren Herstellerangaben, für Rührtankvolumina ca. 1 bis 100 m³) für Wasser bzw. dünne wässrige Suspensionen ca. 0,1 bis 0,4 kW/m³. Bezogen auf die spezifische Sickerwassermenge (0,75 m³) ergibt sich bei Rührzeiten von ca. 30 Minuten ein Energiebedarf ca. 0,04 bis 0,15 kWh/t (pro t abgelagerte Asche). In der vorliegenden LCA

wird von einem eher energieeffizienten Rührwerk ausgegangen und daher 0,06 kWh/t verwendet.

Der Energiebedarf für die Sickerwasserbehandlung beträgt somit (grob geschätzt, jeweils bezogen auf einen Zeithorizont der Ablagerung von 30 Jahren):

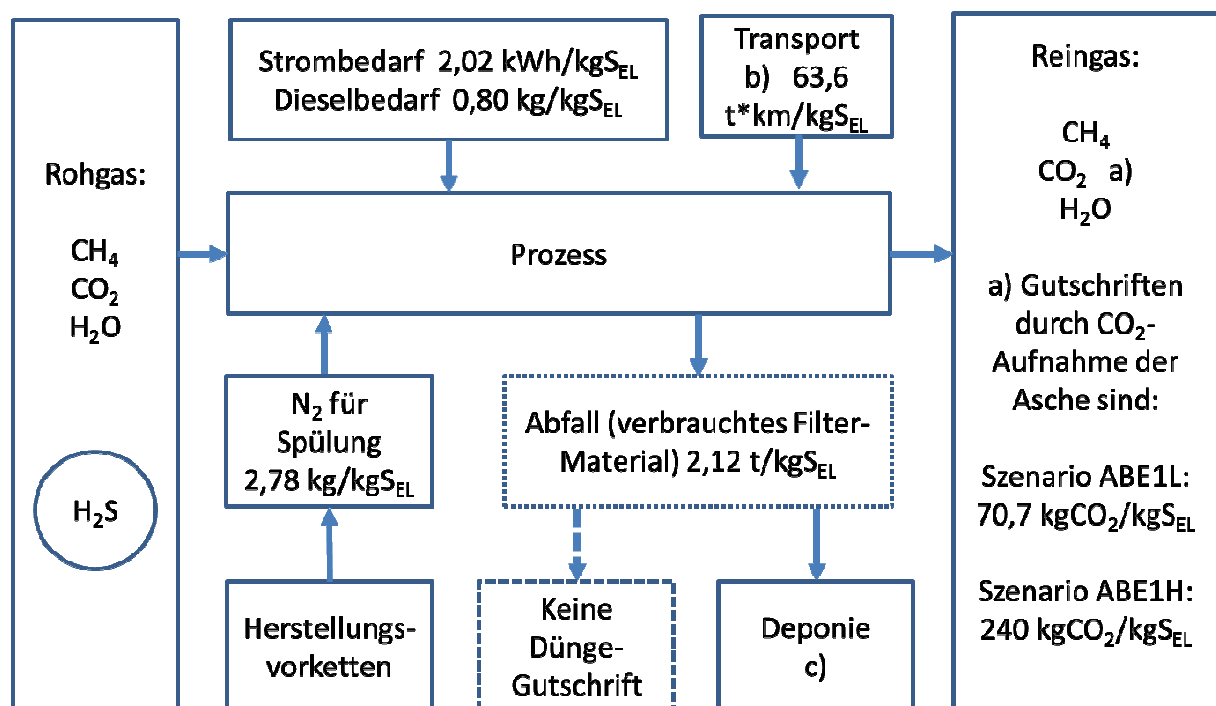
- 0,5 kWh pro t nicht behandelter, abgelagerter Asche
- 0,06 kWh pro t behandelter, abgelagerter Asche

Dieser Energiebedarf fließt – wie auch der Bedarf an Schwefelsäure – in die LCA mit ein (Ausnahme: Verwertung als Dünger = keine Ablagerung).

Bezogen auf die funktionelle Einheit, ergibt sich folgende Sachbilanz der Sickerwasserbehandlung (Zeithorizont 30 a):

- Szenarios „NULL“, „BTK“, „KJdAK“ und „FeSO₄“, Ablagerung nicht behandelter Asche: 1,01 kWh/kgS_{EL} und 7,43 kg H₂SO₄/kgS_{EL}.
- Szenarios „ABE1L“ und „ABE1H“, Ablagerung behandelter Asche: 0,12 kWh/kgS_{EL} und 0,008 kg H₂SO₄/kgS_{EL}.
- Szenarios „ABE2L“ und „ABE2H“, keine Ablagerung, somit keine Sickerwasserbehandlung.

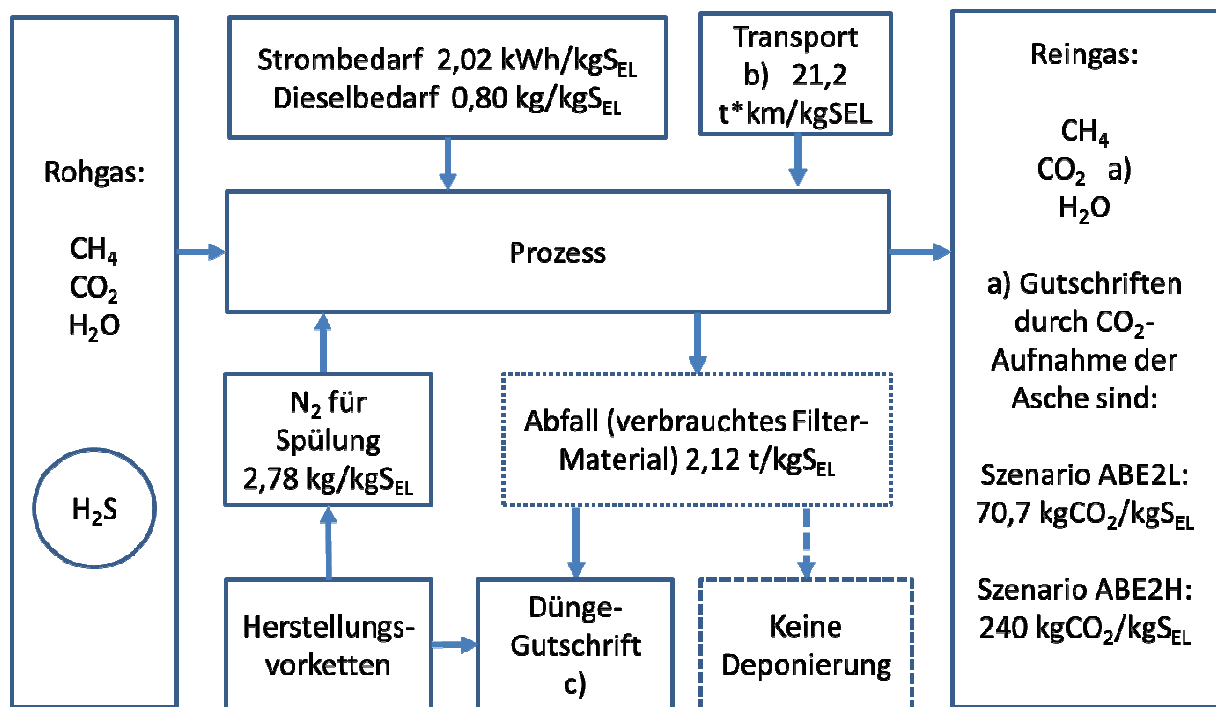
8.4.8.7 Sachbilanzen der asche-basierten Eliminierung



b) Zusätzliche Transportleistung durch "Umweg" der Asche

c) Die Sickerwasserbehandlung verursacht geringen Bedarf an elektrischer Energie (0,12 kWh/kgSEL) und Schwefelsäure (0,008 kg/kgSEL) welcher berücksichtigt wird.

Abbildung 29: Sachbilanz der Asche-basierten Eliminierung, Szenarios ABE1L und ABE1H



b) Zusätzliche Transportleistung durch "Umweg" der Asche

c) Düngegutschriften, jeweils bezogen auf 1 kg_{SEL}: 130 kg K, 27 kg Mg, 11 kg P, 13 kg S

Abbildung 30: Sachbilanz der Asche-basierten Eliminierung, Szenarios ABE2L und ABE2H

Tabelle 14: Berechnung der düngewirksamen Komponenten für die Düngegutschrift

Gehalt (STAHL, 2006)		Verfügbarkeit			Vergleichsdüngermenge		
Element	[%]	[%]	[kg/t]	[kg/kg _{SEL}]	Formel	[kg/t]	[kg/kg _{SEL}]
K	7,17	90%	64,5	130,4	K ₂ SO ₄	143,8	290,5
Mg	2,25	60%	13,5	27,3	MgSO ₄	66,9	135,1
P	1,12	50%	5,6	11,3	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ a)	21,1	42,7
S	0,74	85%	6,3	12,7	CaSO ₄ *2H ₂ O b)	33,8	68,4
a) Ca-Tripelsuperphosphat				b) Gips ab Bergwerk			

8.5 Wirkungsbilanzen

Die beiden betrachteten Wirkungskategorien (Treibhauswirksamkeit, Versauerung) zeigen dass CO₂-Gutschriften, welche auf der Reaktion von Asche mit CO₂ beruhen und Gutschriften für die Düngerkomponenten K, Mg und P die Ökobilanz prägen. Die Düngegutschriften für K, Mg und P werden nur im Fall der Verwendung der behandelten Asche in Rechnung gestellt. Die Verwendung von nicht behandelter, frischer Asche erscheint aufgrund der höheren Mobilität von Blei (Pb), Zink (Zn) und Barium (Ba) und möglicher Ätzwirkung auf Pflanzen problematisch. Die mögliche alternative Null-Variante mit Berücksichtigung der Düngung (Also keine Biogasreinigung kombiniert mit Verwendung der unbehandelten Asche als Dünger) wird daher in den Diagrammen nicht dargestellt.

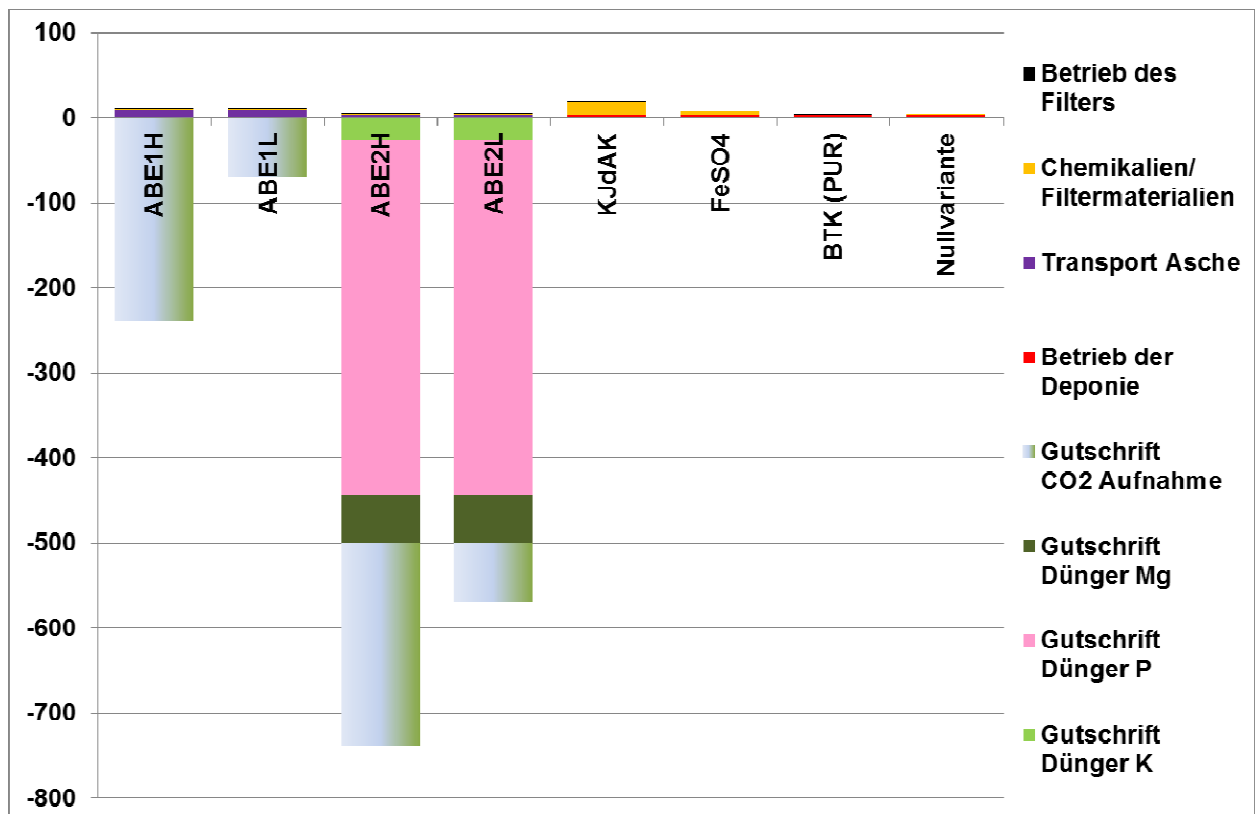


Abbildung 31: Wirkungsbilanzen für Treibhauswirksamkeit [kgCO₂-äq/kgSEL]

Erläuterung zu den Abbildungen / Wirkungsbilanzen:

- Wie bereits erwähnt, wurde für die CO₂-Aufnahme der Biomasseasche eine „pessimistische“ und eine „optimistische“ Variante unterschieden. In den Abbildungen wird diese CO₂-Aufnahme als „Gutschrift CO₂ Aufnahme“ bezeichnet. Gutschriften – auch Düngegutschriften - werden in den Abbildungen immer unterhalb der x-Achse (mit negativem Vorzeichen) eingetragen.
- „Betrieb des Filters“: Summiert die indirekten Wirkungen aus dem Strombedarf und Dieselbedarf die während des Betriebes der jeweiligen Filter entstehen.
- „Betrieb der Deponie“: Summiert die indirekten Auswirkungen aus dem Strombedarf (Strom für Rührwerk und Entwässerung) und die Verwendung von H₂SO₄ bei der Sickerwasserbehandlung über einen Zeitraum von 30 Jahren (Neutralisationsanlage).

- Der sehr geringe Bonus aus der Düngewirkung von Gips ($-0,028 \text{ kgSO}_2\text{-}\ddot{\text{a}}\text{q}/ \text{kgS}_{\text{EL}}$ sowie $-0,14 \text{ kgCO}_2\text{-}\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{kgS}_{\text{EL}}$) wird in den Abbildungen nicht dargestellt, da sich der betreffende Balken auf eine sehr dünne Linie verkürzen würde welche graphisch schwer darzustellen ist.
- Die nun folgende Darstellung mit gedehnter Skalierung macht die Aufteilung der Emissionen/ indirekten Emissionen graphisch sichtbar. Als „Chemikalie“ wurde bei den ABE-Szenarien auch der Stickstoff (N_2) bezeichnet, der für die Spülung der Asche benötigt wird.

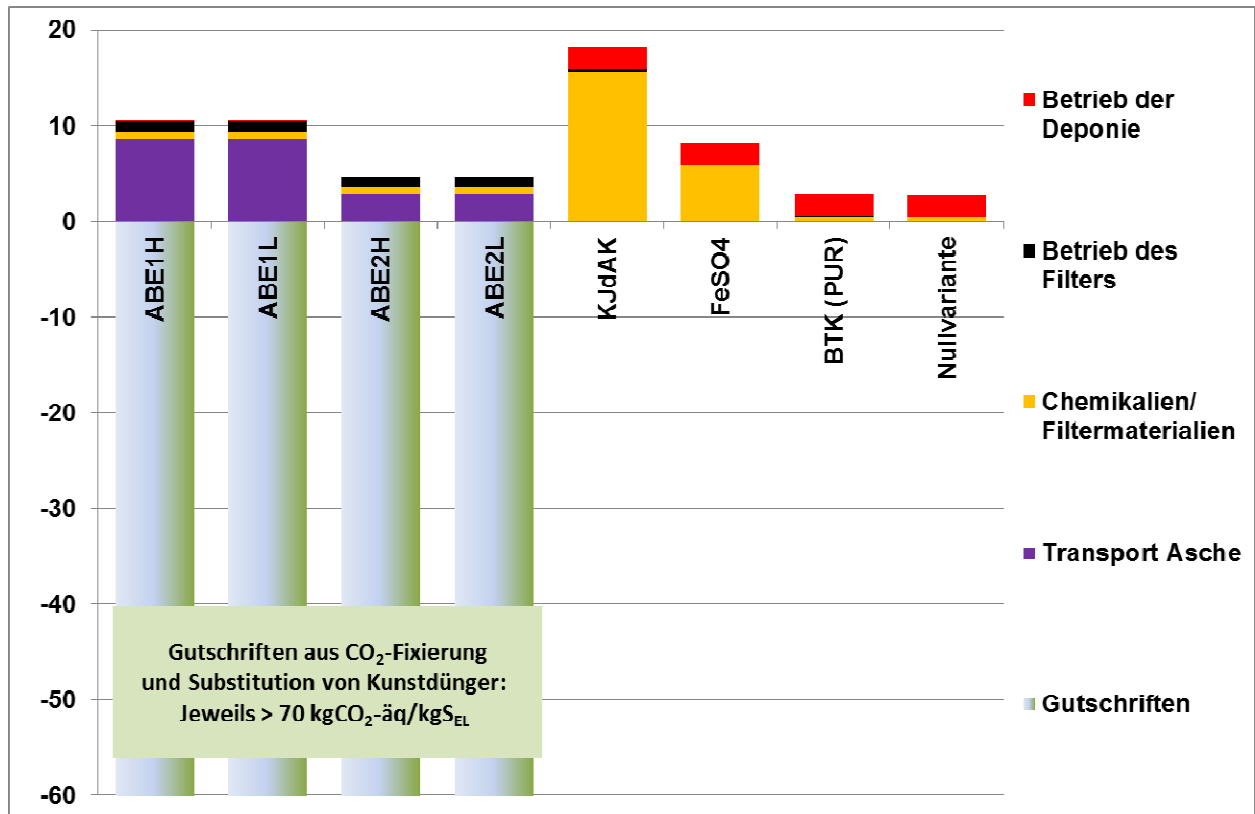


Abbildung 32: Wirkungsbilanzen für Treibhauswirksamkeit [$\text{kgCO}_2\text{-}\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{kgS}_{\text{EL}}$] dargestellt mit gedehnter Skalierung

Die Asche-basierte Eliminierung liefert auch bei pessimistischer Annahme der CO_2 -Fixierung und ohne Düng-Gutschrift eine Bilanz mit negativem Vorzeichen, d.h. insgesamt eine Sequestrierung von CO_2 im Ausmaß von $-60,7 \text{ kgCO}_2\text{-}\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{kgS}_{\text{EL}}$. Bei optimistischer Annahme der CO_2 -Fixierung ist die CO_2 -Aufnahme ca. um den Faktor 23 größer als die Summe der Emissionen, welche durch den Betrieb der Filteranlage und (später) durch den Betrieb der Abwasserreinigungsanlage der Deponie verursacht werden und beträgt $-240 \text{ kgCO}_2\text{-}\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{kgS}_{\text{EL}}$. Die entsprechende Sequestrierung beträgt damit ca. $-230 \text{ kgCO}_2\text{-}\ddot{\text{a}}\text{q}/\text{kgS}_{\text{EL}}$.

Tabelle 15: Gesamtbilanzen für Treibhauswirksamkeit und Versauerung

Szenario	GWP	Versauerung	Szenario	GWP	Versauerung
	[kgCO ₂ -äq/ kgS _{EL}]	[kgSO ₂ -äq/ kgS _{EL}]		[kgCO ₂ -äq/ kgS _{EL}]	[kgSO ₂ -äq/ kgS _{EL}]
ABE1H	-230,0	0,05	KAdAK	18,3	0,08
ABE1L	-60,7	0,05	FeSO ₄	8,1	0,07
ABE2H	-735,5	-6,51	BTK (PUR)	2,9	0,04
ABE2L	-566,2	-6,51	Nullvariante	2,7	2,00

Die asche-basierte Entschwefelung (ABE-Szenarien) führt – wie auch die herkömmlichen Filtertechnologien – nur zu einem geringen Versauerungspotential. Wird jedoch die behandelte Biomasseasche anschließend auch als Dünger/Bodenhilfsstoff verwertet, dann ist folgendes zu beachten:

- Die durch die Asche bewirkte Kalkung des Bodens kann zu einer Verringerung von NO_x-Emissionen führen, welche hier nicht quantifiziert wurden (diese Auswirkungen sind daher im Diagramm nicht eingezeichnet)
- Die Gutschrift für die Substitution von synthetischem K-Dünger ist sehr groß und führt (in Kombination mit der Substitution von P-Dünger) zu einer deutlichen Verringerung der Versauerung

Bei der Nullvariante ist in der Kategorie „Versauerung“ die SO₂-Fracht, die sich aus der Verbrennung des H₂S-hältigen Rohgases ergibt, die maßgebliche Emission.

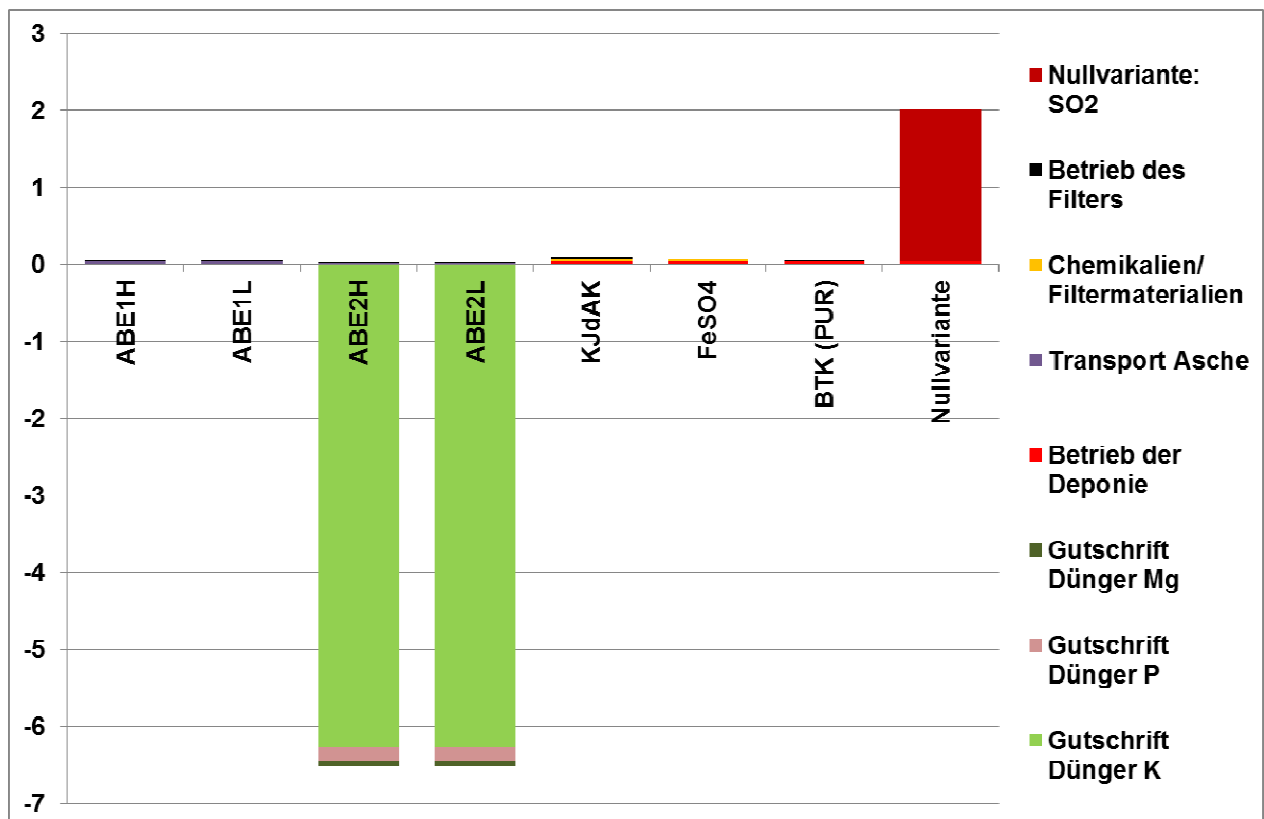


Abbildung 33: Wirkungsbilanzen für Versauerungspotential [kgSO₂-äq/ kgS_{EL}]

9 Ökonomische Betrachtung

9.1 Am Markt etablierte Verfahren für kleine Biogasanlagen

Zicari (2003) gibt Investitionskosten und Filtermaterial-Kosten für die Schwefelwasserstoff-Eliminierung in einer landwirtschaftlichen Biogasanlage in der Währung \$ an (siehe Tabelle 16). Angenommen wurde eine Gasmenge von 58 m³/h, Gastemperatur von 25°C und ein H₂S-Gehalt im Rohgas zwischen 1.000 und 4.000 ppm H₂S.

Tabelle 16: Kosten der Entschwefelung bei Rohgasmenge von 58 m³/h, Zicari, 2003.

Prinzip, Hersteller	H ₂ S-Gehalt	Investitionskosten		Filtermaterialkosten, jährlich	
		\$	€ ¹⁾	\$/a	€/a ¹⁾
Eisenhydroxid- Filter	geringe Beladung	8.000	7.200	3.400	3.060
	hohe Beladung			13.500	12.160
Eisenoxid-Filter, Sulfur-Rite	geringe Beladung	43.600	39.300	5.560	5.010
	hohe Beladung			23.840	21.480
Eisenoxid-Filter, Media G2	geringe Beladung	n.b.	n.b.	2.050	1.850
	hohe Beladung			8.290	7.470
KOH- imprägnierte Aktivkohle	geringe Beladung	50.000	45.000	1.250	1.120
	hohe Beladung			5.440	4.900
Anmerkung			1) Umgerechnet mit Jahreswährungskurs 2003		

Die Fa. UGN Pellets, Gera gibt folgende spezifische Kosten pro kgS_{EL} (pro kg eliminiertem Schwefel) an:

- Aktivkohle (2,5% bis 10% KJ): 6,0 bis 12,9 €/ kgS_{EL}
- Raseneisenerz: 25,0 €/ kgSEL
- UGN CleanPellets S3.5: 4,05 €/ kgSEL

Ob dabei eine Überschätzung des Bedarfes an Aktivkohle oder Raseneisenerz vorgenommen wurde, ist nicht bekannt, jedoch möglich.

Ein Hersteller eines Edelstahl-Aktivkohlefilters hat der Biogasanlage Armin Hofer im Jahr 2014 einen Filter mit Durchmesser 600mm und Höhe von ca. 1300 mm angeboten. Die Angebotskosten belaufen sich auf 7.788,- €, inklusive Gasanschlüsse, Mannloch und Probenahme-Stutzen. Nach Rückfrage durch das Institut für Abfallwirtschaft wurde auch der Aktivkohleverbrauch bei Annahme einer Biogasmenge von 25 m³/h und einer H₂S-Konzentration von 750 ppm H₂S angegeben. Unter diesen Bedingungen beträgt der vom Hersteller des Filters angegebene jährliche Verbrauch ca. 160 bis 200 kg/Jahr. Bei Filterkosten von 3,10 €/kg sind die entsprechenden Betriebskosten (ohne Strombedarf, ohne Lieferkosten) ca. 500,- €/a bis ca.620,- €/a.

Ein weiteres Angebot für einen Filter zur Eliminierung von Schwefelwasserstoff (adsorptiv / semi-biologisch), ebenfalls für 25 m³/h und 750 ppm H₂S welches ebenfalls im Jahr 2014 eingeholt wurde, beläuft sich auf 27.300,- €. Die jährlichen Kosten für den Austausch des Filtermaterials betragen bei diesem System inklusive Lieferung von Deutschland nach Tirol ca. 1.400,- €/a.

Nach Polster & Brummack, 2006 betragen die Investitionskosten für die biologische Entschwefelung in kleineren und mittleren Biogasanlagen ca. 70.000,- € bis ca.80.000,- €.

Die auf Eisenoxid oder Fe(OH)₃ beruhenden Filter sind für kleinere Biogasanlagen (z.B. bei Biogasmengen von bis zu 50 m³/h und Leistungen von bis ca. 5 kW) aufgrund der jährlichen Kosten für das Filtermaterial nicht attraktiv. Die Investitionskosten sind für kleinere und auch für mittlere Biogasanlagen beträchtlich. Wenn der Gasmotor nach Herstellerangaben für einen Betrieb von H₂S-hältigem Biogas geeignet ist und der vorliegenden H₂S-Gehalt auch bei längerem Betrieb zu keiner erheblichen Korrosion führt, werden daher bei kleineren Anlagen folgende Methoden bevorzugt eingesetzt:

- Keine Entschwefelung
- Integrierte biologische Entschwefelung durch Luftindüsung in den Fermenter
- Zugabe von Eisensalzen in den Fermenter oder das Substratbecken
- Kombination von integrierter biologischer Entschwefelung und Zugabe von Eisensalzen

Gemäß Polster & Brummack, 2006 beträgt der Fe-II-Sulfat Bedarf bei stark mit H₂S belastetem Biogas (2300 ppm) ca. 124 g/m³, die Kosten für diese Chemikalie sind bis zu 100 €/t. Demnach ist für eine kleine Biogasanlage von ca. 50 m³/h bei dieser starken Belastung (ca. 2300 ppm H₂S) mit Chemikalienkosten in der Größenordnung bis ca. 5.000,- €/a zu rechnen. Bei geringerer Belastung verringert sich der Chemikalieneinsatz entsprechend. Solange der erhöhte Fe-Gehalt der Biogasgülle keinen Nachteil bei der Ausbringung darstellt, ist für kleinere Biogasanlagen bei kleinerer und mittlerer H₂S-Belastung des Gases ein wirtschaftlich gangbarer Weg.

Bei der Biogasanlage Neustift im Stubaital fallen Chemikalienkosten von rund 1.000,- €/ Jahr an. Dabei erfolgt jedoch nur eine Teilentschwefelung.

9.2 Ökonomische Betrachtung der Asche-basierten Entschwefelung

Eine kritische Kenngröße der ökonomischen Betrachtung ist die jährlich benötigte Aschemenge. Diese muss an- und abtransportiert sowie ein- und ausgebaut werden. Diese vier Vorgänge können erhebliche Kosten verursachen, wenn die Aschemenge groß ist. Die jährliche Aschemenge hängt vom Limit für die Reinigungsleistung für H₂S ab, die der Betreiber erwartet oder in Bescheiden gefordert werden. Alle nun folgenden Überlegungen beziehen sich auf ein Limit für die Reinigungsleistung (also Ausbau der Asche bzw. Filterwechsel) von $\eta_{\text{H}_2\text{S}} = 80\%$.

Die Filterstandzeiten für den Betrieb des Filters mit einer Reinigungsleistung von >80% waren für die Testanlage Neustift im Stubaital jedoch stark unterschiedlich. Demnach ergeben sich aus den beobachteten Filterstandzeiten und den mittleren Gasvolumenströmen unterschiedliche Schätzwerte für den spezifischen Aschebedarf. In Tabelle 17 wird dieser spezifische Aschebedarf für jeweils 1m³ Rohgas und für ein Jahr (unter Annahme von 8.000 Jahresbetriebsstunden der Biogasanlage) angegeben.

Tabelle 17: Standzeiten und jährlicher Aschebedarf, aus den Testergebnissen abgeleitet

Test Nr.	Nr.1	Nr.2	Nr.4	Nr.5
Standzeit für $\eta_{\text{H}_2\text{S}} > 80\%$ (d)	> 34	ca. 5	> 8	ca. 8
Anzahl der Filterwechsel pro Jahr	< 11	ca. 73	< 46	ca. 46
Aschemenge (tFM)	0,845	0,713	0,411	0,739
Volumenstrom in Testanlage (m^3/h)	4,7	5,2	3,2	2,6
Jährliche Aschemenge (t) für $100 \text{ m}^3/\text{h}$	< 200	ca. 1.000	< 590	ca. 1.300

Am Beispiel einer angenommenen Rohgasmenge von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ zeigt sich ein breiter Streubereich für den spezifischen jährlichen Aschebedarf von <200 t bis ca.1.300 t, woraus sich – neben der Abschätzung der Investitionskosten – ein großer Unsicherheitsfaktor für die ökonomische Betrachtung ergibt.

Aufgrund der deutlich geringeren Kosten der Eliminierung von H_2S unter Verwendung von Fe-Salzen erschien es nicht zweckmäßig, die Investitionskosten und Betriebskosten der Asche-basierten Eliminierung von Schwefelwasserstoff näher abzuschätzen. Für den Fall einer Abschätzung seien hier die wichtigsten Komponenten und Kostenfaktoren genannt:

Investitionskosten:

- Reaktor
- Gasventilator / Gebläse
- Rohrleitungen
- Allfälliger zweiter Sackspeicher
- Gutachten bzw. Erstellung von Grundlagen für die sicherheitstechnische Genehmigung

Betriebskosten:

- Aschetransport
- Strom für Gasventilator/Gebläse
- N_2 zur Spülung der Asche: ca. $1,1 \text{ m}^3$ pro t Asche

Gutschrift bei Kooperationsvertrag mit Ascheerzeuger:

- Differenz Baurestmassendeponie – Reststoffdeponie
- Oder: Differenz Deponie – Verwertung

Die Reaktorgröße der Asche-basierten Entschwefelung ist bei gleicher Schwefel-Fracht größer als diejenige der externen biologischen Systeme oder der adsorptiven Verfahren, die den Markt beherrschen. Ferner wird bei der Asche-basierten Entschwefelung neben den erhöhten Investitionskosten (größerer Reaktor, gegebenenfalls zusätzlicher Gasspeicher) die Transportkosten nicht unbedeutend sein und ein Betreuungsaufwand für die Befüllung und Entleerung des Filters entstehen, welche aufgrund der kürzeren Standzeiten (z.B. im

Vergleich zur Aktivkohle-Adsorptionssystemen, ca. ein Jahr Standzeit) häufiger durchgeführt werden müssen. Die Verwendung von Fe-Salzen zur Entschwefelung ist für kleinere Anlagen aus den bereits genannten Gründen deutlich attraktiver. Damit dürfte die Asche-basierte H₂S-Eliminierung derzeit auf dem Markt nicht konkurrenzfähig sein, wenn nicht gleichzeitig der wirtschaftliche Vorteil der Behandlung der Asche auch dem Betreiber der Biogasanlage zukommt.

Ein wirtschaftlicher Anreiz besteht, wenn die Auslaugbarkeit von „Reststoffqualität“ auf „Baurestmassenqualität“ im Sinne der Deponiegesetzgebung reduziert wird (dies ist jedoch nicht immer der Fall, siehe Abschnitt 7.8 oder wenn die Kosten der Ablagerung durch Verwertung der karbonatisierten Asche als Bodenhilfsmittel/Dünger vermieden werden. Die Einsparung der Entsorgungskosten der Asche und der Einfluss der erhöhten Transportwege kann in diesem Fall (wenn also Baurestmassenqualität oder Verwertbarkeit erreicht wird) unter Verwendung folgender Daten grob abgeschätzt werden:

Bereits durch den Altlastensanierungsbeitrag, den die Deponien abliefern müssen, entsteht eine erhebliche Differenz zwischen der Ablagerung in Baurestmassendeponien (ALSAG-Beitrag 9,2 €/t), Reststoffdeponie (20,6 €/t) und Massenabfalldeponie (29,8 €/t). Die Differenz in den Entsorgungskosten wird durch die regional begrenzte Anzahl von Standorten der Reststoff- und Massenabfalldeponien und durch die höheren technischen Standards für diese zwei Deponietypen noch erhöht.

Ablagerung von Material in Baurestmassendeponien (Angaben mehrerer Deponiebetreiber in NÖ und K, Jahr 2013): 18 €/t bis 39 €/t. Im Bundesland Tirol: bis ca.60 €/t. Beim geringsten Übernahmepreis (18 €/t) ist unklar, ob dieser Listenpreis bereits den ALSAG-Beitrag inkludiert.

Ablagerung von Aschen in Reststoffdeponien (mehrere Standorte in NÖ, Jahr 2013 bzw.2014): 47 €/t bis 78 €/t, in Massenabfalldeponien bis 92,- €/t. Im Bundesland Tirol in Reststoffdeponien (2013 bzw. 2014): ca.160,- €/t, jedoch abhängig von der Aschemenge.

Zur Abschätzung der Transportkosten wurden die Angebote und Preislisten mehrerer auf Abfall bzw. Baurestmassen spezialisierter Transportunternehmen in Österreich geprüft. Listenpreise werden teilweise als Regiekostensatz pro h, teilweise aber auch als Fixum für bestimmte Destinationen bzw. Distanzen angegeben. Richtpreise für den Transport von (abgekühlter) Asche oder Baurestmassen in 2- bis 4-achsigen LKW, Nutzlast ca. 7t bis ca. 20t sind Regiekosten im Bereich von ca. 60,- €/h bis 100,- €/h (Jahr 2015). Dazu kommt noch das regionale Road-Pricing (Mautgebühren). Für eine grobe Abschätzung der Kosten wird in der vorliegenden Studie ein Regiekostensatz pro t Asche von 10 €/h*t] verwendet.

Bei Annahme einer Differenz in den Entsorgungskosten von 30,- €/t zwischen Baurestmassendeponie und Reststoffdeponie und einem Massenzuwachs von 5% bei der Behandlung ergeben sich bei Betrachtung unterschiedlicher Szenarien folgende Einnahmen bzw. Einsparungen durch die Karbonatisierung/Verwendung der Asche in der Biogasanlage (ohne Kosten für Abfall- und Nährstoffanalysen, jeweils für eine Rohgasmenge von ca. 100 m³/h, siehe Tabelle 18):

Tabelle 18: Abschätzung potentieller jährlicher Erlöse bzw. ersparten Entsorgungsgebühren

Szenario (jeweils für eine Rohgasmenge von 100 m ³ /h)	Mögliche Einsparung der jährlichen Entsorgungskosten = Differenz der Gebühren für Reststoffdeponie zur Baurestmassendeponie sowie Differenz zur Verwertung in Böden d)	Abzüglich Kosten für Transport, 1 Regiestunde a)	Abzüglich Kosten für Transport, 3 Regiestunden a)
Asche als H ₂ S-Filter, Aschemenge 200 t/a	Baurestmassendeponie: 5.700 €	3.700 €	1.700 €
	Verwertung in Böden c): 12.000 €	10.000 €	8.000 €
Asche als H ₂ S-Filter, Aschemenge 1.300 t/a	Baurestmassendeponie: 37.000 €	24.000 €	-2.000 € b)
	Verwertung in Böden c): 78.000 €	65.000 €	26.000 €
Asche als H ₂ S-Filter und Aschewechsel sobald die Asche weitestgehend karbonatisiert wird, Aschemenge ca. 3.000 t/a	Baurestmassendeponie: 85.500 €	55.500 €	-4.500 € b)
	Verwertung in Böden c): 180.000 €	150.000 €	90.000 €
<p>a) Betrachtet werden hier zwei Annahmen (zwei Szenarien) des zusätzlich erforderlichen Transportes (also unterschiedliche „Transportumwege“). Regiekostensatz 10 €/h*t].</p> <p>b) Verluste durch hohe Transportkosten.</p> <p>c) Kosten für zusätzlich erforderliche Nachweise und Analysen nicht berücksichtigt.</p> <p>d) Annahme zur Differenz der Entsorgungskosten: 30 €/t. Die Differenz der Entsorgungskosten zwischen Baurestmassen- und Reststoffdeponie kann regional noch größer sein und es kann – ebenfalls regional unterschiedlich - zusätzlich durch die weitere Distanz zur Reststoffdeponie ein zusätzlicher Anreiz zur Verwendung der Asche in Biogasanlagen vorliegen.</p>			

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergibt somit folgendes Gesamtbild:

- Bei größeren zusätzlichen Transportwegen kann selbst bei Erreichung von Baurestmassen-Qualität kein wirtschaftlicher Betrieb erwartet werden.
- Für den Betreiber von kleineren Biogasanlagen liegen derzeit preiswerte Alternativen zur Entschwefelung des Gases vor, z.B. Zudosierung von Fe-Salzen in den Fermenter. Jedoch ist bei diesen Methoden nicht immer eine „Vollentschwefelung“ des Gases garantiert.
- Bei geeignetem Kooperationsmodell zwischen Heizkraftwerk und Biogasanlage kann eine win-win-Situation geschaffen werden, insbesondere wenn der Aschewechsel bereits erfolgt, sobald die Asche weitestgehend karbonatisiert ist. Doch können sich auch hier große zusätzliche Transportwege ungünstig auswirken. Die Verwertung der karbonatisierten Asche in Böden wäre wirtschaftlich gesehen eine attraktive Lösung, ist jedoch durch die ökologisch sinnvolle Limitierung der Ausbringung (z.B. die Richtlinie in Österreich) und durch die fehlende Akzeptanz von Asche als Dünger/Bodenverbesserer begrenzt.
- Bei der Nutzung der Holzasche im Wald entsteht ein volkswirtschaftlicher Nutzen, auch wenn dieser sich oft betriebswirtschaftlich nicht niederschlägt.
- Insgesamt erscheint damit ein Szenario mit häufigem Filterwechsel und gleichzeitiger Verringerung der Auslaugbarkeit der Asche vom Niveau der Reststoffdeponie auf das Niveau der Baurestmassendeponie am ehesten umsetzbar. Ob diese Verringerung eintreten wird, ist in jedem Einzelfall (für jeden Aschentyp) bereits in der Planungsphase zu prüfen.
- Eine vollständige Betrachtung der Fixkosten und jährlichen Kosten liegt noch nicht vor. Die Dimensionierung der Anlage und die Wirtschaftsdaten sind in Abhängigkeit der Biogasmenge, vom H₂S-Gehalt des Gases und von der Aufnahmekapazität der verfügbaren Asche(n) für CO₂ und H₂S in jedem Einzelfall zu ermitteln.

10 Zusammenfassung

Das Hauptziel des Projektes „Biogas + Ash Processing“ (BioGAP) ist die Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Eliminierung von H₂S und CO₂ aus Biogas. Biomasseasche (Holzasche) wird in einem statischen System (ruhende Asche) „als Filter“ zur Reinigung des Gases verwendet. Das Verfahren soll vor allem für kleinere und mittlere Biogasanlagen geeignet sein.

In einem Zeitraum von insgesamt 30 Monaten wurde das Projekt „BioGAP“ im Wesentlichen in fünf Stufen durchgeführt:

- Stufe 1, Technikums-Maßstab: Untersuchung der CO₂-Aufnahme und H₂S-Fixierung mehrerer Biomasseasche-Proben im Technikums-Maßstab (ca.25 kg Asche).
- Stufe 2: Planung und Genehmigung einer semi-industriellen Versuchsanlage.
- Stufe 3: Semi-industrielle Tests und Prozessoptimierung: Errichtung und Betrieb einer semi-industriellen Versuchsanlage beim Projektpartner Armin Hofer in Neustift im Stubaital. In der semi-industriellen Versuchsanlage wurden zwischen 2,6 m³/h und 5,2 m³/h Roh-Biogas aus einer bestehenden Biogasanlage abgezweigt und in einen Reaktor geleitet, in dem sich bis zu 855 kg Asche befand.
- Stufe 4: Keim- und Wachstumstests mit der behandelten Asche.
- Stufe 5: Ökologische und ökonomische Bewertung.

Tests im Technikums-Maßstab wurden mit sieben unterschiedlichen Aschen aus Biomasse-Heizkraftwerken durchgeführt, die Holzhackschnitzel, Späne und/oder Rinde verfeuern. Sämtliche Ascheproben stammen aus dem Bundesland Tirol. Ergebnisse dieser Tests sind:

- Vollständig trockene Aschen erwiesen sich im trockenen Zustand als ungeeignet. Der Versuch der Befeuchtung des Rohgases führt zur Aushärtung und damit zu erheblichen technischen Schwierigkeiten. Somit können für die Reinigung von Biogas nur jene Aschen verwendet werden, die im BHKW befeuchtet wurden (nasser Ascheaustrag). Nasser Ascheaustrag hat auch den Vorteil, dass die Aschen in abgekühlte Form vorliegen und kaum Staubemissionen verursachen.
- Zwei von drei Aschen, welche bisher ohne Vorbehandlung aufgrund ihrer erhöhten Auslaugbarkeit in Reststoffdeponien abgelagert werden müssen, erreichen nach dem Kontakt mit Biogas Baurestmassenqualität.

Für die Tests im semi-industriellen Maßstab wurde auf Basis der Stufe 1 des Projektes eine befeuchtete Biomasseasche (Brennstoff: Holz, Rinde) aus einem größeren BHKW in Tirol ausgewählt. Diese Asche zeigte während der ersten Tage der semi-industriellen Tests eine intensive Aufnahme von CO₂. Damit verbunden ist ein Temperaturanstieg und vorübergehender Anstieg der CH₄-Konzentration im Reingas bis nahezu 100%. Über längere Zeit hinweg konnte in Bezug auf die CH₄-Konzentration (und damit auch bezüglich Heizwert des Gases) keine konstante Reingaszusammensetzung erreicht werden, weil das Aufnahmevermögen für CO₂ bald (nach ca. 1 bis 2 Tagen) erschöpft war. Die beobachtete kumulative CO₂-Aufnahme beträgt 35 kgCO₂ bis 135 kgCO₂ pro t Asche-Feuchtschubstanz (abgeleitet aus 4 der 5 Tests).

Der Konzentrationsverlauf von CH₄ und CO₂ im Reingas lässt den Schluss zu, dass eine kontinuierliche Aufbereitung von Biogas mittels erdfeuchten Biomasseaschen für die

Einspeisung in ein Erdgasnetz nur mit großen zusätzlichen technischen Anstrengungen und sehr großen Aschemengen als Filter erreichbar wäre. Die weiteren Untersuchungen im semi-industriellen Maßstab konzentrierten sich daher auf die Eliminierung von H₂S aus Biogas.

Eine langandauernde, ausreichende und deutliche Eliminierung von H₂S konnte bei zumindest drei von fünf Tests erreicht werden (Tests Nr.1, 2 und 5). Test Nr.1 zeigte, dass im Einzelfall auch nach ca. 30 Tagen ein Wirkungsgrad der Eliminierung von über 90% erreicht werden kann. Test Nr.3 musste aufgrund technischer Probleme der eigentlichen Biogasanlage frühzeitig abgebrochen werden, und bei Test Nr.4 kam nach einigen Tagen zu einem Defekt im Gasmessgerät. Die kumulative H₂S-Aufnahme beträgt in jenen Tests (Nr.1, 2 und 5), für die eine Auswertung der H₂S-Ganglinien möglich war zwischen 0,56 und 1,25 g Schwefel pro kg Asche (als S).

Die Massenzunahme der Asche erreichte bei den Tests im semi-industriellen Maßstab im Mittel rund 5%.

Die Auswirkungen auf Keimung und Wachstum von Pflanzen wurde mit Kurzzeit-Tests untersucht, in denen Asche-Eluate verwendet wurden. Keimungstests mit Gartenkresse-Samen (*Lepidum sativum*) zeigen unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit von der Testreihe aus der die Asche stammt. Einige unverdünnte Eluate und im Verhältnis 1:1 verdünnte Eluate der karbonatisierten Asche und frischen Asche weisen geringe Keim-Indices (< 40% Keimung) auf. Bei höherer Verdünnung sind diese Unterschiede nicht erkennbar. Wachstumstests mit Gartenkresse zeigen keinen klaren Trend. Jedoch lässt sich bei Zugabe von Asche tendenziell ein reduziertes Pflanzenwachstum feststellen. Aufgrund der kurzen Untersuchungszeit (9 Tage) konnte die positive Wirkung, die aufgrund der Mg-, K- und P-Düngung zu erwarten wäre nicht erkennbar sein. Die durchgeführten Untersuchungen sollten durch Feldversuche bzw. Labortests mit längerer Testdauer und unterschiedlichem Nährstoffbedarf der Pflanzen ergänzt werden.

Eine Bewertung der Umweltauswirkungen wurde mittels einer ökobilanzieller Betrachtung vorgenommen. Die erstellte Ökobilanz beinhaltet insbesondere einen Vergleich der Ergebnisse mit den Umweltauswirkungen anderer Entschwefelungstechnologien (Referenz-Verfahren) und einer „Nullvariante“ in der das Biogas nicht entschwefelt wird. Als Basis für die Ökobilanz dienen die im Technikums- und Feldmaßstab ermittelten Stoffflüsse, die Stoffbilanzen der Referenz-Verfahren (Literaturwerte) sowie der Energie- sowie Transportaufwand. Zur Umsetzung der Ökobilanz wird auf das Softwaretool GaBi 6.0 sowie auf die Datenbanken „GaBi professional“ und „Ecoinvent“ zurückgegriffen. Es wurden Szenarien mit und ohne Düngegutschriften für K, Mg, P und S berechnet. Da der Haupteffekt des untersuchten Verfahrens die Eliminierung von Schwefel aus dem Biogas ist, wurde als funktionelle Einheit (Bezugsbasis) die Eliminierung von 1 kg Schwefel gewählt.

Die Asche-basierte Eliminierung liefert, im Gegensatz zu anderen Entschwefelungsverfahren, auch bei pessimistischer Annahme der CO₂-Fixierung und ohne Düng-Gutschrift eine Bilanz mit negativem Vorzeichen, d.h. insgesamt eine Sequestrierung (Speicherung) von CO₂ im Ausmaß von -60,7 kgCO₂-äq/kgS_{EL} (bezogen auf 1 kg eliminierten Schwefel, kgS_{EL}). Bei optimistischer Annahme der CO₂-Fixierung ist die CO₂-Aufnahme ca. um den Faktor 23 größer als die Summe der Emissionen, welche durch den Betrieb der Filteranlage und (später) durch den Betrieb der Abwasserreinigungsanlage der Deponie verursacht werden und beträgt -240 kgCO₂-äq/kgS_{EL}. Abzüglich der Emissionen (ca. 10 kgCO₂-

äq/kgS_{EL}) beträgt die entsprechende Sequestrierung ca. -230 kgCO₂-äq/kgS_{EL}. Das Versauerungspotential aller Szenarien – auch im Fall der Asche-basierten Entschwefelung – ist gering. Wenn die Asche als „Filter“ für Biogas verwendet wird und anschließend als Dünger ausgebracht wird, ist aufgrund der Substitution von synthetischem Kaliumdünger (K) eine erhebliche Reduktion der SO₂-Äquivalente zu erwarten. In der Nullvariante (keine Reinigung des Biogases) treten maßgebliche SO₂-Emissionen auf.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ergab:

- Bei größeren zusätzlichen Transportwegen kann selbst bei Erreichung von Baurestmassen-Qualität kein wirtschaftlicher Betrieb erwartet werden.
- Für den Betreiber von kleineren Biogasanlagen liegen derzeit preiswerte Alternativen zur Entschwefelung des Gases vor, z.B. Zudosierung von Fe-Salzen in den Fermenter. Jedoch ist bei diesen Methoden nicht immer eine „Vollentschwefelung“ des Gases garantiert.
- Bei geeignetem Kooperationsmodell zwischen Heizkraftwerk und Biogasanlage kann eine Win-Win-Situation geschaffen werden, insbesondere wenn der Aschewechsel bereits erfolgt, sobald die Asche weitestgehend karbonatisiert ist. Doch können sich auch hier große zusätzliche Transportwege ungünstig auswirken.
- Bei der Nutzung der Holzasche im Wald entsteht ein volkswirtschaftlicher Nutzen, auch wenn dieser sich oft betriebswirtschaftlich nicht niederschlägt.
- Insgesamt erscheint damit ein Szenario mit häufigem Filterwechsel und gleichzeitiger Verringerung der Auslaugbarkeit der Asche vom Niveau der Reststoffdeponie auf das Niveau der Baurestmassendeponie am ehesten umsetzbar. Ob diese Verringerung eintreten wird, ist in jedem Einzelfall (für jeden Aschentyp) bereits in der Planungsphase zu prüfen.

Zusammenfassend ergibt sich folgender Ausblick:

Die Asche-basierte Reinigung von Biogas führt nicht zu konstanter Gasqualität in Bezug auf den CO₂-Gehalt und CH₄-Gehalt des Reingases. Jedoch kann über längere Zeit hinweg eine fast vollständige Eliminierung von H₂S erreicht werden. Derzeit ist die Zudosierung von Fe-Salzen in den Fermenter eine deutlich kostengünstigere Lösung zur Eliminierung von H₂S.

Die Verwertung der karbonatisierten Asche in Böden wäre wirtschaftlich gesehen eine attraktive Lösung, ist jedoch durch die ökologisch sinnvolle Limitierung der Ausbringung und durch die fehlende Akzeptanz von Asche als Dünger/Bodenverbesserer begrenzt. Ökologisch betrachtet zeigt die Asche-basierte Eliminierung von H₂S deutliche Vorteile gegenüber den bestehenden H₂S-Eliminierungstechnologien. Bei geeignetem Kooperationsmodell zwischen Heizkraftwerk und Biogasanlage kann eine Win-Win-Situation geschaffen werden, welche Kosten für die Ablagerung einspart und für beide Kooperationspartner vorteilhaft ist.

Somit könnte die Asche-basierte Eliminierung von H₂S aus Biogas (bzw. Klärgas, Deponiegas, Deponie-Schwachgas) in Abhängigkeit von den regionalen Voraussetzungen (Transportdistanzen, Kooperationsbereitschaft, Ascheeigenschaften, Gasmengen, regionale Leitlinien und regionales Umweltrecht) im Einzelfall umgesetzt werden.

Literatur

ALFONSIN C., LEBRERO R., ESTRADA J.M., MUNOZ R., KRAAKMAN N.J.R., GUMERSINDO F., MOREIRA T., 2015: Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: A guideline based on Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management* 149(2015)77-84.

ALFONSIN C., 2015: Persönliche Mitteilung zum Energiebedarf (tabellierte Werte), graphisch dargestellt in Abbildung 2 bei ALFONSIN ea., 2015.

ARONSSON, K.A., EKELUND, N.G.A., 2008: Limnological effects on a first order stream after wood ash application to a boreal forest catchment in Bispgården, Sweden. *Forest Ecology and Management* 255, 245-253.

ATZ, 2004: Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas. Erstellt vom ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg (DE) im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz.

BAUER F., HULTEBERG C., PERSSON T., TAMM D., 2013: Biogas upgrading – Review of commercial technologies (Biogas uppgradering – Granskning av kommersiella tekniker). Hrsg: Swedish Gas Center, SE. Volltext schwedisch, Englische Zusammenfassung.

BAYPAT, 2011: Bayerische Patentallianz / Patent Nr. B70284. Erfinder: Universität Erlangen-Nürnberg. <http://www.gfft-portal.de/entfernung-von-schwefelwasserstoff>, Download April 2014.

BMLFUW, 2011: Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen, 1.Auflage. Erarbeitet vom Fachbeirat für Bodenfruchtbarkeit und Bodenschutz. Hrsg.: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien.

BMLFUW, 1994: Bundesgesetz über den Verkehr mit Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelgesetz 1994 - DMG 1994). Fassung vom 26.02.2015.

BMLFUW, 2001: Verordnung über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen, Vol. BGBl II Nr. 292/2001. 2001 pp. 60.

BOUGNOM, B.P., INSAM, H., 2009: Ash additives to compost affect soil microbial communities and apple seedling growth. *Die Bodenkultur* 60 (2), 5-15.

BOUGNOM, B.P., NIEDERKOFER, C., KNAPP, B.A., STIMPFL, E., INSAM, H., 2012: Residues from renewable energy production: Their value for fertilizing pastures. *Biomass and Bioenergy* 39, 290-295.

COLSEN, 2015: <http://www.environmental-expert.com/services/biogas-desulphurisation-61856>, Download 20.02.2015.

COVER A.E., HUBBARD D.A., JAIN S.K., SHAH K.V., KONERU P.B., WONG E.W., 1985: Review of selected sulfur recovery processes for SNG production. Erstellt von Kellogg Rust Synfuels, Houston, USA, Im Auftrag des Gas Research Institute.

DEMEYER A., VOUNDI NKANA J.C., VERLOO M.G., 2001: Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77:287-295.

DEMIRBAS F.; BALAT M.; BALAT H., 2009: Potential contribution of biomass to sustainable energy development. *Energy Convers. Manag.* 2009, 50, 1746–1760.

DONAU CARBON, 2013: Firmenfolder "DESOREX" betreffend Aktivkohlefilter.

- ESTRADA J.M., KRAAKMAN N.J., MUNOZ R., LEBRERO R., 2011: A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 45:1100-1106.
- ETIEGNI L., CAMPBELL A.G., 1991: Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technology* 37:2:173-178.
- FERNÁNDEZ-DELGADO JUÁREZ, M., WALDHUBER, S., KNAPP, A., PARTL, C., GÓMEZ-BRANDÓN, M., INSAM, H., 2013: Wood ash effects on chemical and microbiological properties of digestate- and manure-amended soils. *Biol Fert Soils* 49, 575-585.
- FNR, 2014: Leitfaden Biogasaufbereitung und –Einspeisung. 5.Auflage. ISBN 3-00-018346-9. Hrsg: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow, DE.
- GE JENBACHER, 2010: European Biogas Initiative to Improve the Yield of Agricultural Biogas Plants. Project No 513949 “EU-AGRO-BIOGAS”.
- GERSTBAUER C., KULTERER K., BRUNNER S., GORBACH C., 2013: Leitfaden für Audits an Lüftungsanlagen – Kurzversion. Hrsg: BMLFUW, Abteilung V/10 Energie und Umweltökonomie.
- HARASEK M., 2013: Entschwefelungstechnologie für Gase – hoch effizient, flexibel und kompakt. Broschüre der Technischen Universität – Forschungsmarketing.
- HJELMAR O., WAHLSTRÖM M. ANDERSSON M.T., YLIJOKI J.L., WADSTEIN E., RIHM T., 2009: Treatment methods for waste to be landfilled. *TemaNord* 2009:583. Editor: Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- HUBER Technology, 2015: Broschüre zu energieeffizienter Schlammentwässerung, 2015. HUBER SE, Berching, DE.
- JAMES A.K., THRING R.W., HELLE S., GHUMAN H.S., 2012: Ash Management Review—Applications of Biomass Bottom Ash. *Energies* 2012, 5, 3856-3873.
- JAROS M., HUBER H., 1997: Emissionsverhalten von MVA-Schlacke nach forcierter Alterung. *Waste Reports* No.06 – Dez.1997. Editor: Institut für Abfallwirtschaft, BOKU Wien.
- JONUSAITE A., STRIMAITYTE V., DENAFAS G., 2004: Heavy metal mobilization from ash of biofuel and burnable waste. *Environmental research, engineering and management* 3:29-36.
- KLINSKI S., 2009: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Hrsg: Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe (FNR), Gülzow, DE.
- KNAPP, B.A., INSAM, H., 2011: Recycling of Biomass Ashes: Current Technologies and Future Research Needs, in: Insam, H., Knapp, B.A. (Eds.), *Recycling of Biomass Ashes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg, pp. 1-16.
- KÖBERLE, E., 1999: Maßnahmen zur Verbesserung der Biogasqualität – Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Anlagen. 8. Biogastagung des Fachverband Biogas e.V.; 7.-9. Januar 1999; Weckweiler, DE.
- LANG B., 2013: Holzfluss-Modell für Österreich. Szenarienentwicklung für den Rohstoff und Energieträger Holz. *IEWT* 2013, 13. Februar 2013, Wien.
- LANG & NEMESTOTHY, 2013: Infofolder Holzströme Österreich. Erstellt von der Österreichischen Energieagentur und Landwirtschaftskammer Österreich. Download April 2014. http://www.klimaaktiv.at/erneuerbare/energieholz/folder_holzstroeme.html
- LFU, 2002: Minderung von CO₂-Emissionen durch rationelle Energienutzung beim Einsatz Lüftungstechnischer Anlagen. Hrsg: Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg.

- MARZI T., PALIZSCH S., KÜMMEL R., PELLENS J., 2004: Künstliche Alterung von Rostaschen aus der thermischen Abfallbehandlung. Müll & Abfall 1/04:23ff.
- MISRA M.K., RAGLAND K.W., BAKER A.J., 1993: Wood ash composition as a function of furnace temperature. Biomass and Bioenergy 4:2:103-116.
- MONTES-HERNANDEZ, PÉREZ-LÓPEZ, R., RENARD F., NIETO J.M., CHARLET L., 2009: Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, Journal of Hazardous Materials, Vol. 161, Issues 2–3, Pages 1347-1354.
- MOSTBAUER P., LENZ S., 2007: Utilisation of lean landfill gas using MSWI bottom ash. 11th International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, IT. Editors: Cossu R., Stegmann R., CISA.
- MOSTBAUER P., LENZ S., LECHNER P., 2008: MSWI bottom ash for upgrading of biogas and landfill gas. Environmental Technology 29: 757-764.
- MOSTBAUER P., OLIVIERI T., LOMBARDI L., PARADISI A., 2011: Pilot-scale upgrading of landfill gas and sequestration of CO₂ by MSWI bottom ash. ASH 2012, Stockholm, Jan.25-27, 2012. Verfügbar unter: www.varmeforsk.se
- MOSTBAUER P., 2013: Aufbereitung von Deponiegas unter Verwendung alkalischer Reststoffe. Wasser & Abfall 4/2013:37-39.
- NEURAUTER R., MÖLGG M., REINALTER M., 2004: Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen. Leitfaden. Erstellt vom Amt der Tiroler LR, Feb. 2004.
- OECHSNER, H., 2000: Biogas in Blockheizkraftwerken; Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen der Universität Hohenheim.
- OBERNBERGER I., 2009: Charakterisierung von Pflanzenaschen und die daraus abgeleiteten Nutzungspotentiale. Workshop „Sinnvolle Nutzung von Holzasche aus Biomassefeuerungen“, Vienna. Handout 15/04/2009.
- OBERNBERGER I., SUPANCIC K., 2009: Possibilities of Ash Utilisation from Biomass Combustion Plants. 17th European Biomass Conf. & Exhibition, Hamburg. Editor: ETA-Renewable Energies, IT.
- PE International GmbH, 2013: Gabi 6.0 professional database and software.
- POLSTER A., BRUMMACK J., 2006: Preiswerte Biogasentschwefelung an Sekundärrohstoffen. Forschungsbericht der TU Dresden. Auftraggeber: Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Produktions- und Umweltservice GmbH, Lauta und HeGo Biotec GmbH, Berlin.
- REISNER R., 2014: persönliche Mitteilung, EVN Wärme GmbH.
- RIES T., 1993.: Reduzierung der Schwefelwasserstoffbildung im Faulraum durch Zugabe von Eisenchlorid. Schriftenreihe der Siedlungswasserwirtschaft Bochum 25/1993.
- SAARSALMI, A., SMOLANDER, A., KUKKOLA, M., MOILANEN, M., SARAMÄKI, J., 2012: 30-Year effects of wood ash and nitrogen fertilization on soil chemical properties, soil microbial processes and stand growth in a Scots pine stand. Forest Ecology and Management 278, 63-70.
- SAARSALMI, A., TAMMINEN, P., KUKKOLA, M., LEVULA, T., 2011: Effects of liming on chemical properties of soil, needle nutrients and growth of Scots pine transplants. Forest Ecology and Management 262, 278-285.
- SCHNEIDER et al., 2002: Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entschwefelung von Schwefelwasserstoff aus Biogas. In: Biogasanlagen – Anforderungen zur Luftreinhaltung, Augsburg, 17.10.2002. Hrsg: Boarisches Landesamt für Umweltschutz.

SCHNEIDER R.L., 2007: Biologische Entschwefelung von Biogas. Dissertation. Technische Universität München.

STAHL E., 2006: Qualität und Verwertungsmöglichkeiten von Holzaschen in NRW. Diplomarbeit. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Lehr- und Forschungsgebiet Abfallwirtschaft.

STATISTIK AUSTRIA, 2014: Gesamtenergiebilanz Österreich. Ausgabe 2014.

SUPANCIC K., OBERNBERGER I., KIENZL N., ARICH A., 2014: Conversion and leaching characteristics of ashes during outdoor storage. Folienunterlagen zur 4.Mitteuropäischen Biomassekonferenz, 15.-18.1.2014, Graz.

TAYLOR D.K., 1956: Natural gas desulfurization (Parts 1-4). Oil and Gas Journal, Nov.5, 19 and Dec. 3,10.

UIBU M., KUUSIK R., ANDREAS L., KIRSIMÄE K., 2011: The CO₂-binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. Energy Procedia 4(2011)925-932.

ZICARI S. McK., 2003: Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. Dissertation. Cornell University.

ZUCCONI, F., MONACO, A., DEBERTOLDI, M., 1981: Biological Evaluation of Compost Maturity. Biocycle 22, 27-29.

IMPRESSUM

Verfasser

Universität für Bodenkultur Wien
Institut für Abfallwirtschaft
Muthgasse 107/III, 1190 Wien
Tel.: +43 1 318 99 00 310
Fax: +43 1 318 99 00 350
E-Mail: abf@boku.ac.at
Web: www.wau.boku.ac.at/abf.html

Projektpartner

Institut für Mikrobiologie, Univ. Innsbruck
Institut für Infrastruktur, Univ. Innsbruck
Biogasanlage Armin Hofer, Neustift
Josef Hautz GmbH, Steinach am Brenner

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige
Verantwortung für den Inhalt dieses
Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise
die Meinung des Klima- und Energiefonds
wider.

Weder der Klima- und Energiefonds noch
die Forschungsförderungsgesellschaft
(FFG) sind für die Weiternutzung der hier
enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH