

Informationspapier



Juni 2006

Zur Sicherheit bei Biogasanlagen

- Annahmebereiche in Biogasanlagen für Bioabfälle und tierische Nebenprodukte
- Risiken durch Wechselwirkungen von Einsatzstoffen in Biogasanlagen

Unter Mitarbeit von:

Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie
Biogasunion e.V.

Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Bundesverband der landwirtschaftlichen Berufsgenossenschaften

Fachverband Biogas e.V.

Niedersächsisches Umweltministerium

TÜV Süd

Umweltbundesamt

Annahmehbereiche in Biogasanlagen für Bioabfälle und tierische Nebenprodukte



Im November 2005 ist es in Niedersachsen zu einem tödlichen Unfall im Zusammenhang mit einer Biogasanlage gekommen. Bei dem Befüllen der Vorgrube mit eiweißhaltigen Kofermenten ist Schwefelwasserstoff freigesetzt worden, an dessen Folgen 4 Menschen verstorben sind.

Zur Bildung von Schwefelwasserstoff in gefahrdrohender Menge kann es in Biogasanlagen nach den bisherigen Erkenntnissen nur kommen, wenn Bioabfälle oder tierische Nebenprodukte in Biogasanlagen eingesetzt werden. Beim ausschließlichen Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen ist die Gefährdung durch Schwefelwasserstoff erfahrungsgemäß geringer.

H₂S kann unter anderem bei der anaeroben Zersetzung von Eiweißen entstehen. Dabei wird H₂S aus den schwefelhaltigen Aminosäuren gebildet und freigesetzt. Durch die Anwesenheit von Enzymen, die Eiweiße aufspalten, abbauen (sog. Proteasen), können Schwefelverbindungen gebildet werden (z. B. Thiole, Sulfide), die bei Anwesenheit von Säuren H₂S freisetzen. Entsprechende Reaktionen haben vermutlich zum Unfall in Niedersachsen geführt.

Des Weiteren kann H₂S durch sulfatreduzierende und schwefelreduzierende Bakterien gebildet werden. Dies geschieht i. d. R. bei Sauerstoffabwesenheit und der Anwesenheit von Sulfat (oder Schwefel) und leicht abbaubaren organischen Substanzen. Auf Grund der Vielzahl von Einsatzstoffen in Biogasanlagen können durch vergleichbare chemische Reaktionen auch andere giftige Gase, z. B. Phosphorwasserstoff, freigesetzt werden.

Schwefelwasserstoff verursacht in extrem geringen Mengen den typischen Geruch von faulen Eiern, der ab ca. 0,02 ppm wahrnehmbar ist. Es hat die Eigenschaft, die Geruchsrezeptoren zu vertauben, wodurch höhere Konzentrationen durch Geruch nicht wahrgenommen werden. Dieser Effekt tritt bereits ab ca. 100 - 200 ppm auf.

Auf den Menschen ergeben sich konzentrationsabhängig Vergiftungserscheinungen

- < 100 ppm: nach mehreren Stunden
- > 100 ppm: < eine Stunde
- ca. 500 ppm: lebensgefährlich in 30 Minuten
- ca. 1000 ppm: lebensgefährlich in wenigen Minuten
- > 1000 ppm: Bewusstlosigkeit, Atemstörungen, Krämpfe, die innerhalb weniger Minuten zum Tod führen.
- ca. 5000 ppm: tödlich in wenigen Sekunden

Um Unfälle in Biogasanlagen zu vermeiden und die Auswirkungen von Betriebsstörungen so gering wie möglich zu halten, sind folgende Maßnahmen in Biogasanlagen, in denen Bioabfälle und/oder tierische Nebenprodukte außer Gülle im Sinne der Verordnung (EG) 1774/2002 eingesetzt werden, geeignet:

Allgemeine Anforderungen

Biogasanlagen dürfen nur von sachkundigem, geschultem Personal betrieben werden. Die Teilnahme an geeigneten Schulungsmaßnahmen, die insbesondere über toxische Gefährdungen und Explosionsgefahren sowie über den sicheren Betrieb, Instandhaltung und Verhalten bei Betriebsstörungen von Biogasanlagen informieren, ist der Überwachungsbehörde nachzuweisen.

Der Betreiber hat die Gefährdungsbeurteilung nach § 7 Abs. 6 Gefahrstoffverordnung in Verbindung mit dem Arbeitsschutzgesetz auf der Basis der neuen Erkenntnisse zu aktualisieren und die getroffenen Schutzmaßnahmen zu dokumentieren. Diese Informationen müssen bei der Unterrichtung und Unterweisung der Beschäftigten gem. § 14 Gefahrstoffverordnung berücksichtigt werden.

Grundsätzlich gilt es, die Entstehung gefährlicher Gase möglichst zu verhindern, zu minimieren bzw. ihre Freisetzung zu verhindern.

Das Informationspapier „Risiken und Wechselwirkungen von Einsatzstoffen in Biogasanlagen“ in Verbindung mit den „adäquaten Reaktionstests für Abfall vor jeder Eingabe in Biogasanlagen“ ist zu beachten.

Ist ein Vermischen verschiedener Materialien in der Vorgrube betriebsbedingt erforderlich, dürfen keine Materialien zusammengeführt werden, bei denen durch chemische Reaktionen (z. B. Säure-/Base-Reaktionen) gefährliche Gaskonzentrationen entstehen können. Insbesondere durch Zugabe von sauren Bestandteilen kann Schwefelwasserstoff, durch Zugabe alkalischer Bestandteile Ammoniak freigesetzt werden.

Betreiber von Biogasanlagen haben, um solche Reaktionen einschätzen zu können, von den Erzeugern ihrer Kofermente nachfolgende Angaben abzufordern und im Betriebstagebuch zu dokumentieren:

- Angaben zu Einsatzstoffen:
Abfallschlüsselnummer, wesentliche Inhaltsstoffe, chemische Zusammensetzung, pH-Wert und Beimengungen, z. B. Stabilisatoren, Konservierungsmittel etc.
- Angaben zur Herkunft:
(z. B. vom Schlachthof, aus der pharmazeutischen Herstellung von Heparin ...), zu den

Transport- und Anlieferungsbedingungen (z. B. Dauer des Transportes, Temperatur, ...) sowie zu möglichen Gefahren (z. B. „kann bei Zugabe von Säuren Schwefelwasserstoff freisetzen“).

Die Vorgrube soll nach Möglichkeit vollständig entleert sein, bevor eine weitere Befüllung erfolgt und es soll kein Material über einen längeren Zeitraum, z. B. über Nacht oder am Wochenende, in der Vorgrube verbleiben, damit es zu keinen biologischen Abbauprozessen kommen kann.

Sofern das Entstehen gefährlicher Gase nicht ausgeschlossen werden kann, gilt es, deren Freisetzung zu verhindern, bzw. zu verringern, z. B.:

Geschlossenes System

- Das Befüllen mit flüssigen Materialien erfolgt über feste Flanschverbindungen, Befüllstutzen oder Förderschnecken im geschlossenen System, so dass keine Gase ins Gebäudeinnere dringen können. Die Grube ist entsprechend den Informationen dieses Informationsblattes zu entlüften.

Räumliche Trennung

- Die Vorgrube bzw. der Annahmehbereich ist räumlich von anderen Bereichen der Anlage zu trennen (Kapselung). Bei Anordnung des Annahmehbereichs im Freien ist dies i. d. R. gewährleistet.

Entstehende Gase sind zwangsweise abzuführen:

- Die Vorgrube muss im ständigen Unterdruck gefahren werden und die Grubenabluft ist über eine geschlossene Leitung in einen sicheren Bereich abzuführen.
- Die Abluftführung ist so zu dimensionieren, dass entstehende Gase auch bei Befüll- und Entleerungsvorgängen sicher erfasst und gefahrlos abgeleitet werden.
- Der Luftstrom ist zu überwachen. Bei Ausfall der Lüftungsanlage hat eine Alarmierung zu erfolgen und es darf keine Annahme stattfinden. Die Grubenöffnung muss zwangsweise schließen. Ein Öffnen darf erst nach Instandsetzung erfolgen.
- Die Eignung der Lüftungsanlage ist durch eine befähigte Person nachzuweisen. Die Lüftungsanlage ist einmal jährlich auf Funktionstüchtigkeit und ordnungsgemäßen Betrieb durch eine befähigte Person zu überprüfen.
- Die Bescheinigung hierüber ist in dem Betriebstagebuch zu dokumentieren.

Warngeräte

Durch geeignete Gaswarngeräte ist sicherzustellen, dass Mitarbeiter, die sich in Gefahrenbereichen aufhalten, vor gefährlichen Konzentrationen betriebsbedingt entstehender Gase, z. B. CH₄, H₂S, CO₂, gewarnt werden. Dies kann z. B. erfolgen, indem in der Annahmehalle (z. B. im Vorgrubenbereich) Detektoren installiert werden, die bei Überschreitung eines fest eingestellten Schwellenwertes ein optisches und akustisches Signal im Gefahrenbereich auslösen.

Risiken durch Wechselwirkungen von Einsatzstoffen in Biogasanlagen



In Biogasanlagen finden mikrobiologische Ab- und Umbauvorgänge der eingesetzten organischen Stoffe statt. Dabei entstehen auch Abbauprodukte, die für Mensch und Umwelt schädlich sind. Fernerhin können die Substrate bereits gesundheitsschädliche Stoffe (z.B. Methanol) enthalten, die bei unsachgemäßer Handhabung freigesetzt werden. Beim ordnungsgemäßen Betrieb bleiben Stoffe wie Methan, Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff im geschlossenen System der Biogasanlage und werden nicht in die Umwelt freigesetzt. Es gibt jedoch verschiedene Stellen, an denen schädliche Gase aus der Anlage entweichen können. Hierzu zählen die Lager von Einsatzstoffen oder Gärresten sowie die Substrateinbringung (Vorgrube, Hydrolyse, Hygienisierung, Mischbehälter etc.). Entstehung und Freisetzung von schädlichen Stoffen wird von den chemischen und physikalischen Bedingungen im Substrat beeinflusst. Um lebensbedrohliche Gefahren für Betreiber und schädliche Umweltwirkungen zu vermeiden, werden in diesem Papier einige Hinweise gegeben, welche Stoffe und Stoffeigenschaften zu einer besonders hohen Freisetzung von Schadgasen führen können.

Im Folgenden werden kurz die chemischen und physikalischen Vorgänge erläutert und anschließend Beispiele genannt, bei denen die beschriebenen Gefahren auftreten.

Als Abschluss finden sich Empfehlungen, wie durch Einsatzstoffe bedingte Risiken beim Betrieb von Biogasanlagen minimiert werden können.

1. pH-Wert

Beim Vermischen von Stoffen mit unterschiedlichem pH-Wert können Gase spontan freigesetzt werden.

1.1 Erläuterung

Beim anaeroben Abbau von eiweißreichen Substraten, die einen hohen Schwefelgehalt haben, entstehen Sulfide und Schwefelwasserstoff (H_2S). Das chemische Gleichgewicht zwischen Sulfiden und Schwefelwasserstoff ist vom pH-Wert abhängig. Beim Absenken des pH-Wertes werden gelöste Sulfide in gasförmiges H_2S umgewandelt. Das Gas wird spontan freigesetzt.

Auch das Gleichgewicht von Karbonat, das Bestandteil von Kalk ist, und Kohlendioxid (CO_2) ist vom pH-Wert abhängig. Bei niedrigem pH-Wert wird CO_2 gebildet und als Gas freigesetzt.

Vergleichbares passiert beim anaeroben Abbau stickstoffhaltiger Substrate zu Ammonium und Ammoniak (NH_3). Hier verschiebt sich das Gleichgewicht bei Erhöhung des pH-Wertes vom Ammonium zum gasförmigen Ammoniak, woraufhin dieses sehr schnell freigesetzt wird.

1.2 Beispiele

Bei Vermischung von sauren Substraten mit neutralen eiweißreichen (schwefelhaltigen) Substraten (siehe Liste „Stoffe mit hohem Schwefelgehalt“), die während der Lagerung bereits einem teilweisen anaeroben Abbau unterlegen haben, besteht die Gefahr einer spontanen Freisetzung von H_2S und CO_2 .

Vermischung saurer Substrate mit gekalkten Produktionsrückständen führt zur spontanen Freisetzung von CO_2 .

Bei Vermischung alkalischer Substrate mit neutralen stickstoffreichen Substraten (siehe Liste „Stoffe mit hohem Stickstoffgehalt“), die während der Lagerung bereits einem teilweisen anaeroben Abbau unterlegen haben, bzw. mit Rückständen aus dem Gärprozess, besteht die Gefahr einer spontanen Freisetzung von NH_3 .

Silosickersaft hat einen sehr niedrigen pH-Wert und eine geringe Pufferkapazität.

pH-Veränderungen treten in Substraten durch Bildung organischer Säuren auf.

2. Temperatur

Beim Vermischen von bereits angegorenem Material mit wärmeren Substraten können spontan Gase wie H_2S oder NH_3 freigesetzt werden.

Beispiele für Stoffe mit hohem Schwefelgehalt

- Proteinabfälle aus Schlachtbetrieben
- Abfallbiomassen (Mycel) aus biotechnologischen Prozessen
- Rapspresskuchen
- Futtermittelreste (z.B. Sojaprotein)
- Methionin aus der Tierfütterung (Futtermittelzusatz)
- Reststoffe aus der Hefeferzeugung
- Gülle und Festmist
- Konservierungsmittel Natriumbisulfit
- Hilfsstoffe (z.B. Eisensulfat)
- Speisereste

Beispiele für Stoffe mit hohem Stickstoffgehalt

- Proteinabfälle aus Schlachtbetrieben
- Abfallbiomassen (Mycel) aus biotechnologischen Prozessen
- Reststoffe aus der Hefeferzeugung
- Reststoffe aus der Kartoffelverarbeitung
- Rapspresskuchen und Sojaprotein
- Gülle und Festmist insbesondere Geflügeltrockenkot

2.1 Erläuterung

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten sinkt mit steigender Temperatur. Wird in einem mit H₂S gesättigten Gärsubstrat durch Zugabe von heißem Material die Temperatur erhöht, wird H₂S freigesetzt.

2.2 Beispiele

Bei Vermischung warmer Substrate mit kalt gelagerten eiweißreichen (schwefelhaltigen) Substraten, die während der Lagerung bereits einem teilweisen anaeroben Abbau unterliegen haben, besteht die Gefahr einer spontanen Freisetzung von H₂S und CO₂.

Bei Vermischung warmer Substrate mit kalt gelagerten stickstoffreichen Substraten, die während der Lagerung bereits einem teilweisen anaeroben Abbau unterliegen haben, besteht die Gefahr einer spontanen Freisetzung von NH₃.

Bei Erwärmung methanolhaltiger Substrate (Abfallglycerin aus RME-Produktion (Rapsölmethylester)) besteht die Gefahr der Freisetzung von gasförmigem Methanol.

3. Handlungsempfehlungen

- Bei Lieferanten eine Deklaration der Einsatzstoffe verlangen (pH-Wert, Schwefel-, Stickstoffgehalt, Temperatur)
- Voruntersuchungen/Schnellanalysen durchführen (Beispiele siehe Anhang)
- Beim Einbringen von o.g. Stoffen Verdünnungseffekte nutzen (dosierte Einbringung der Stoffe)
- Beim Einbringen von o.g. Stoffen Puffereffekte nutzen (Gülle besitzt beispielsweise eine hohe Pufferkapazität)
- Wenn Verdünnungs- und Puffereffekte nicht genutzt werden können, die Vorgrube vor der Einbringung leeren
- Betrieb einer geeigneten und jederzeit funktionsfähigen Abluftabsaugung, regelmäßige Kontrolle der Abluftanlage. Weitere sicherheitstechnische Hinweise werden im „Informationspapier zu dem Unfallereignis am 08.11.05 in Rhadereistedt“ gegeben.

Reaktionstests für Abfall vor jeder Eingabe in Biogasanlagen

Unabhängig von der geforderten Analytik auf Schwermetalle, Nährstoffe und andere Parameter sollte der zu verwertende Abfall bei Anfrage und anschließend bei Anlieferung vor dem Abladen in Vorbehälter der Anlage auf nachfolgend beschriebene Reaktionen getestet werden. Bei den Untersuchungen handelt es sich um Vorschläge für einfache in der Praxis entwickelte Tests und nicht um genormte Analyseverfahren. Die einschlägigen Regeln des Arbeitsschutzes bei Laborarbeit sind einzuhalten. Besonders hervorgehoben sind im Text die Passagen, in denen die Untersuchung auf Entstehung von schädlichen Gasen beschrieben wird.

Allgemeines

Die in der Abbildung dargestellten Tests 2-5 können parallel nebeneinander in 100 ml Bechergläsern durchgeführt werden. In die Bechergläser werden jeweils ca. 5 ml des zu untersuchenden Abfalls gegeben. Der Untergrund sollte weiß sein. Die Bechergläser werden nach jeder Untersuchung ausgetauscht und gereinigt. Die Beobachtungen oder Messwerte werden mit Datum und Probennummer dokumentiert und mit der ersten Probe oder vorherigen Lieferungen verglichen. Das Abladen darf erst nach Freigabe durch den Prüfer erfolgen. Die Tests dauern ca. 5-10 Minuten und werden bei jeder Lieferungen durchgeführt (auch bei mehreren LKWs vom gleichen Lieferanten an einem Tag).

1. pH-Wert / Temperatur

Der pH-Wert und die Temperatur können in der Probeflasche gemessen werden. Es sollte ein regelmäßig - möglichst wöchentlich - kalibriertes pH-Meter genutzt werden.

2. Lauge

Ca. 0,5 ml 50%iger Natronlauge werden auf die Probe im Becherglas gegeben und das Becherglas leicht geschwenkt. Reaktionen oder Verfärbungen sowie „keine Reaktionen“ werden notiert.

In der Regel verklumpen Proteine oder Farben ändern sich etwas. Möglich ist die Entstehung von Ammoniak, die am Geruch erkannt werden kann.

3. Säure

Ca. 0,5 ml konzentrierte Essigsäure werden auf die Probe im zweiten Becherglas gegeben und das Becherglas leicht geschwenkt. Reaktionen oder Verfärbungen sowie „keine Reaktionen“ werden notiert.

Hierbei ist auf Blasenbildung bis hin zum Überschäumen des Glases oder zumindest Volumenverdopplung innerhalb von Sekunden zu achten.

Dieser Test ist wichtig, um Schaumbildung in den Vortanks oder sogar im Reaktor zu beurteilen bzw. zu vermeiden. Karbonate im Abfall (z.B. in Gülle, Rohteigwaren etc.) reagieren mit Säure zu Kohlendioxid, was wiederum sehr kleine Blasen und einen sehr stabilen Schaum bildet.

Je nach Reaktionsintensität und Anlagengröße muss beurteilt werden, ob diese Anlieferung angenommen werden kann und lediglich auf einen längeren Zeitraum verteilt werden muss oder ob die Lieferung abgelehnt werden muss.

Möglich ist auch die Entstehung von Schwefelwasserstoff, die am Geruch erkannt werden kann.

4.-5. Vorbehälter (je nach Anzahl der Vorbehälter)

Jeden Morgen vor den ersten Anlieferungen werden zur Kontrolle jeweils 1l Proben aus jedem Vorbehälter entnommen. Die Proben werden aus Probenahmestutzen aus der Rohrleitung nach den Pumpen genommen. In den Proben werden Nährstoffe, pH-Werte und Trockensubstanzgehalte bestimmt und diese Proben bleiben den Tag über zum Reaktionstest stehen.

Vor Zugabe in das jeweilige Becherglas werden die Vorbehälterproben geschüttelt. Dann wird eine kleine Menge (ca. 3-4 ml) auf die Abfallprobe im Becherglas gegeben und Reaktionen beobachtet und notiert. Es sollte jeweils ein Uhrglas mit angeheftetem pH-Papier auf das Becherglas gelegt werden. Die Entstehung von sauren oder alkalischen Gasen durch das Mischen der Abfälle kann dadurch nachgewiesen werden. Die Entstehung von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff kann am Geruch erkannt werden.

Wenn hier Bläschen aufsteigen oder gar größere Schaumreaktionen zu beobachten sind, tritt das in der gleichen Heftigkeit auch im großen Tank ein und die Entscheidung, die Lieferung nicht anzunehmen, muss im Einzelfall getroffen werden.

Nach Beenden dieser Teste sind die Lösungen aus den Bechergläsern in die jeweiligen Vortankproben zurückzugeben, um auf dem neusten Stand zu sein.

6. Mischung der Abfälle

In ein 250 ml Becherglas werden ca. 3-4 ml Probe von jeder Anlieferung gegeben, mit den bereits vorliegenden Proben des Tages vermischt und die Reaktionen dokumentiert. Auch hier wird ein Uhrglas mit angeheftetem pH-Papier draufgelegt, um ggf. die Bildung von alkalischen oder sauren Gasen zu erkennen.

7. Erhitzen auf 70°C

Auf einem beheizbaren Magnetrührer steht ein 500 ml Becherglas mit Wasser, in dem ein Thermometer steht. Die Platte ist so eingestellt, dass das Thermometer 70°C anzeigt. Zum Testen wird das Wasserglas von dem Rührer genommen und stattdessen das Becherglas Nr. 7 mit der Probe draufgestellt. Hier sind beim Erhitzen frei werdende Gerüche zu beurteilen. Nach ca. 1 Minute kann das Probenglas von dem Rührer genommen werden und das Wasserglas wieder drauf gestellt werden.

In diesem Versuch wird die Bildung von Gasen oder Gerüchen in der Hygienisierungsstufe der Anlage getestet.

Weiteres Verfahren

Nach Beendung des Testes wird der Rest der Probe (ca. 40-50 ml) mit Probenummer und Datum auf dem Etikett versehen für ein bis drei Monate als Rückstellmuster im Kühlschrank gelagert. Bei Anstieg von Schwermetallen oder anderen Beobachtungen im Gärrest können diese Proben dann im Bedarfsfall nachträglich zur Analytik eingeschickt werden.

Abbildung: Schematischer Ablauf der durchzuführenden Reaktionstests

