

# **Gefahrenpotential von Schwefelwasserstoff beim Betrieb von Biogasanlagen**

Leitfaden  
2009



Foto: Feuerwehreinsatz in der Biogasanlage Rhadereistedt

## **Gefahrenpotential von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) beim Betrieb von Biogasanlagen**

### **Vorwort**

Im November 2005 ist es in Niedersachsen zu einem schweren Unfall beim Betrieb einer Biogasanlage gekommen. Bei dem Befüllen der Vorgrube mit eiweißhaltigen Kofermenten ist Schwefelwasserstoff schlagartig in hohen Konzentrationen freigegeben. An dessen Folgen sind 4 Menschen verstorben.

Aus diesem Anlass hat die NÖ Umweltschutz einen interdisziplinären Arbeitskreis der Sachverständigen des Amtes der NÖ Landesregierung, des Arbeitsinspektorates und externer Experten einberufen. Im Rahmen von internen Sitzungen und Workshops wurde die Problematik mit externen Experten erörtert und abgestimmt.

An dem Leitfaden haben folgende Personen (alphabetisch gereiht) mitgearbeitet:

Binder Mag. Renate	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Umweltrecht
Deninger Dr. Anton	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Veterinärangelegenheiten
Graus-Göldner Dr. Annemarie	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Umwelttechnik
Huter Dipl.Ing. Erwin	NÖ Umweltschutz
Jungwirth Dr. Michael	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Umwelthygiene
Kirchmayr Dipl.Ing. Roland	Universität für Bodenkultur Wien, IFA Tulln
Kneidinger Dipl.Ing. Dr. Bernhard	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Bau- und Anlagentechnik
Kopia Ing. Klaus Mario	AUVA Abt. für Unfallverhütung und Berufskrankheitenbekämpfung
Kosara Dipl.Ing. Mario	Arbeitsinspektorat St. Pölten
Mayr Mag. Dr. Michael	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Umwelttechnik
Ratzenhofer Dr. Michael	Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Fachabteilung 17 C Umweltkontrolle
Weigl Dipl.Ing. Gerhard	Amt der NÖ Landesregierung, Abt. Bau- und Anlagentechnik

# 1. Einleitung

## Ziel des Leitfadens

Der vorliegende Leitfaden soll als Hilfestellung für die Behörde und deren Sachverständige dienen, um Unfälle mit Schwefelwasserstoff beim Betrieb von Biogasanlagen möglichst hintanzuhalten.

Es wurde versucht, die Anlagen nach deren möglichem Freisetzungspotential zu charakterisieren und dafür entsprechende Maßnahmen als Mindeststandards zu definieren.

## Erläuterung der Problematik

Bei der Einbringung von schwefelhaltigen Substraten besteht die Gefahr der Entwicklung von hochtoxischem Schwefelwasserstoff. Dieser wird bei Senkung des pH-Wertes einer sulfidhaltigen Lösung bzw. bei Zugabe von Sulfiden in eine saure Lösung durch eine Säure-Base-Reaktion ausgetrieben. Erhöhte Temperaturen beschleunigen diesen Vorgang. Darüber hinaus entsteht Schwefelwasserstoff in biochemischen Prozessen durch Reduktion von Elementarschwefel sowie von Sulfaten unter anaeroben Bedingungen.

Schwefelhaltig sind vor allem Einsatzstoffe tierischen Ursprungs wie Schlachtabfälle, Darmabfälle sowie Proteinabfälle. Beim ausschließlichen Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen ist die Produktion von Schwefelwasserstoff erfahrungsgemäß geringer.

Schwefelwasserstoff verursacht in extrem geringen Mengen den typischen Geruch von faulen Eiern, der ab 0,0005 ppm wahrnehmbar ist (die standardisierte Geruchsschwelle für Menschen liegt bei ca. 0,02 ppm). Es hat die Eigenschaft, die Geruchsrezeptoren zu vertauben, wodurch höhere Konzentrationen nicht mehr wahrgenommen können. Dieser Effekt tritt bereits ab ca. 100 ppm auf.

Der MAK-Wert beträgt 10 ppm.

Auf den Menschen ergeben sich konzentrationsabhängig Vergiftungserscheinungen:

< 100 ppm	nach mehreren Stunden
> 100 ppm	weniger als eine Stunde (Entwicklung eines Lungenödems)
ca. 500 ppm	lebensgefährlich in 30 Minuten (kurzfristige Steigerung der Atemrate, gefolgt von Atemstillstand)
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

## 2. Einflussfaktoren

### 2.1 Anlagenkonzeption:

Grundsätzlich werden die Substrate (Abfälle und Rohstoffe) auf verschiedene Arten in eine Biogasanlage eingebracht:

- a) Feststoffeinbringung mit Förderschnecke direkt in den Fermenter
- b) Einbringung von Flüssigkeiten über einen Rohrstutzen mit Direkteinpressung in den Fermenter
- c) Einbringung über einen ortsfesten Sammelbehälter (Vormischgrube) mittels Pumpe in den Fermenter

Bei den unter a) und b) genannten direkt in den Fermenter eingebrachten Materialströmen besteht im Normalbetrieb hinsichtlich der Freisetzung von Schwefelwasserstoff keine Gefahr. Hingegen sind bei ortsfesten Sammelbehältern je nach Material, Temperatur und pH-Wert Vorkehrungen zu treffen, um die Bildung von Schwefelwasserstoff möglichst zu minimieren.

### 2.2 Einsatzstoffe bzw. Freisetzungsvariante

H<sub>2</sub>S kann unter anderem bei der anaeroben Zersetzung von Eiweißen entstehen. Dabei wird H<sub>2</sub>S aus den schwefelhaltigen Aminosäuren gebildet und langsam freigesetzt. Durch die Anwesenheit von Enzymen (Proteasen), werden die Eiweiße in ihre Aminosäuren aufgespalten, wobei die schwefelhaltigen Aminosäuren weiter über organische Schwefelverbindungen, wie z. B. Thiole und organische Amine allmählich zu anorganischem Sulfid, Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser mineralisiert werden. Bei Zufügen von Säuren in ein solches Zersetzungsgemisch wird aus dem Sulfid der Schwefelwasserstoff schlagartig freigesetzt.

Des Weiteren kann H<sub>2</sub>S durch sulfatreduzierende und schwefelreduzierende Bakterien gebildet werden. Dies geschieht in der Regel bei Sauerstoffabwesenheit und der Anwesenheit von Sulfat (oder Schwefel) und leicht abbaubaren organischen Substanzen.

Zu unterscheiden sind Anlagen bei denen Materialien eingebracht werden, bei denen es zu einer langsamen Freisetzung von H<sub>2</sub>S im Regelbetriebsfall kommt und Materialien die eine schlagartige Freisetzung von H<sub>2</sub>S ermöglichen.

#### a) Anlagen mit langsamer Freisetzung

Dies trifft üblicherweise auf landwirtschaftliche Anlagen zu, bei denen im ortsfesten Sammelbehälter eine Ansäuerung des eingebrachten Materials möglich ist (und eventuell erwünscht ist, um einen rascheren Aufschluss im Fermenter zu erzielen).

Bei folgenden Materialien kann mit langsamer Freisetzung gerechnet werden:

- Proteinhaltige Materialien pflanzlicher Herkunft wie z.B. Leguminosen
- Proteinhaltige Materialien tierischer Herkunft wie z.B. Gülle, Festmist, Milch und Milchprodukte

## **b) Anlagen mit schlagartiger Freisetzung**

Eine schlagartige Freisetzung kann erfolgen bei

- Einbringen von Substraten mit hohem Schwefelgehalt und
  - Vermischung und Vermengung von Substraten mit unterschiedlicher Temperatur
  - Vermischung und Vermengung von Substraten mit unterschiedlichem pH-Wert Säure-/Base-Reaktion (Material sauer und alkalisch).
- 
- Substrate mit hohem Schwefelgehalt

Die Gruppe der Substrate mit hohem Schwefelgehalt wurde basierend auf Grundlage des Abfallkataloges auf folgende Materialien eingeschränkt:

131	Schlachtabfälle
14	gesamte Gruppe der Ledererzeugung Häute und Lederabfälle
19911	Darmabfälle
53506	Proteinabfälle
92510	Schlachtabfälle zur Vergärung
92511	Abfälle von Häuten und Fellen zur Vergärung
99102	Heilschlamm/Mooreerde

Hinweis:

Bei diesen Substraten kann es sich um Materialien handeln, die der Bewilligungspflicht nach dem Tiermaterialengesetz unterliegen.

## **3. Anforderungen**

### **3.1 Allgemeine Anforderungen**

Der Biogasanlageninhaber hat dafür Sorge zu tragen, dass das in der Biogasanlage beschäftigte Personal über die nötige, dem Stand der Technik entsprechende Fachkunde, insbesondere hinsichtlich dem Verhalten bei Betriebsstörungen und dem Gefährdungspotential von Schwefelwasserstoff, verfügt und sich laufend weiterbildet.

Der Biogasanlageninhaber hat eine für den Betrieb verantwortliche Person und deren Stellvertreter zu bestellen und mit entsprechenden Befugnissen auszustatten. Diese Personen haben über die notwendigen fachlichen Kenntnisse und Fähigkeiten in Bezug auf die auszuübende Tätigkeit zu verfügen und die Absolvierung eines einschlägigen Ausbildungskurses, welcher insbesondere Gefährdungen durch Schwefelwasserstoff behandelt, nachzuweisen.

Alle auf der Anlage tätigen Personen haben wenigstens ein Mal pro Jahr eine Sicherheitsbelehrung in nachstehendem Mindestumfang nachweislich zu erhalten:

- kritische Bereiche und Tätigkeiten gemäß H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument
- Gebrauch und Einsatz der Warn- und Messgeräte
- vorhandene Sicherheitseinrichtungen und deren Wartung
- Maßnahmen im Unglücksfall
- Erste Hilfe
- Fluchtwege

Auf der Anlage neu tätige Personen und solche, die länger als ein Jahr nicht auf der Betriebsanlage tätig waren, sind vor Arbeitsantritt der oben angeführten Sicherheitsbelehrung zu unterziehen.

Für alle Biogasanlagen sind H<sub>2</sub>S-Konzentrationsmessgeräte mit Warneinrichtung erforderlich. Diese sind laut Herstellerangaben dauernd messbereit zu halten und von einem Fachkundigen mindestens einmal pro Jahr zu kalibrieren. Die Einsatzbereitschaft der mobilen Gaswarngeräte ist einmal monatlich mittels Ansprechtest mit Prüfgas zu überprüfen. Darüber sind Aufzeichnungen zu führen. Die Ergebnisse sind gemeinsam mit dem Nachweis über die durchgeführten Sicherheitsbelehrungen auf der Anlage zur Einsichtnahme durch die Behörde jederzeit bereit zu halten.

Beim Bau von neuen Anlagen sind alle baulichen und technischen Maßnahmen zur Minimierung der Freisetzungsgefahr von Schwefelwasserstoff zu ergreifen. Für die ergriffenen baulichen und technischen Maßnahmen ist ein H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument zu erstellen. Bestehende Anlagen sind aufgrund eines zu erarbeitenden H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokumentes zu evaluieren und gegebenenfalls anzupassen.

Jeder Biogasanlagenbetreiber hat ein H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument zu erstellen, welches zumindest folgende Punkte zu enthalten hat:

1. Ist eine spontane Freisetzung von Schwefelwasserstoff möglich, welche zu gefährlichen Konzentrationen außerhalb eines Behälters führen kann (z.B. durch Vermischung, Temperaturveränderung, Druckveränderung)?
2. Beschreibung der Freisetzungsmöglichkeiten und -bereiche sowie Festlegung der daraus resultierenden Gefahrenbereiche
3. Wie wird eine Freisetzung zuverlässig verhindert?
4. Wenn eine Freisetzung nicht zuverlässig verhindert werden kann: Wie wird sichergestellt, dass es im Aufenthaltsbereich von Personen zu keinen kurzzeitigen Überschreitungen des MAK-Wertes kommt?
5. Gefährdungsbetrachtung für den Normalbetrieb (dieser umfasst z.B. auch das An- und Abfahren der Anlage) sowie für außerordentliche Betriebszustände (wie z.B. Betriebsunterbrechungen, Instandhaltung, vorhersehbare Störungen). Dabei ist auch die erforderliche persönliche Schutzausrüstung festzulegen.

6. Arbeitsanweisungen für das Arbeiten an bzw. das Befahren von Behältern und Schächten; da Biogas grundsätzlich Schwefelwasserstoff enthält, sind Arbeitsanweisungen auch für jene Anlagen bzw. Anlagenteile zu erstellen, bei denen sich keine Gefährdung entsprechend Punkt 1 ergibt, jedoch eine Anreicherung von schwefelwasserstoffhaltigem Biogas nicht ausgeschlossen werden kann.
7. Angaben über Maßnahmen, wenn in der Arbeitsstätte auch betriebsfremde Arbeitnehmer/innen beschäftigt werden (z.B. Unterweisung, Freigabeschein, etc.).

### **3.2 Anforderungen für Anlagen nach 2.2.a (langsame H<sub>2</sub>S-Freisetzung)**

Bei diesen Anlagen sind folgende Maßnahmen erforderlich:

Bei jeder Tätigkeit, bei der mit dem Austritt von Schwefelwasserstoff gerechnet werden muss, insbesondere beim Befüllen der Vorgrube, ist ein mobiles Gaswarngerät zu verwenden. Dieses ist mit Voralarm bei 50 % des MAK-Wertes (5 ppm) einzustellen, um die Möglichkeit eines manuellen Eingriffes (Einschaltung des Pumpensystems, etc.) als Gegenmaßnahme zur Herabsetzung der Gefahr zu gewährleisten.

Bis zum Hauptalarm zweifacher MAK-Wert (20 ppm) ist das kurzzeitige Arbeiten zulässig. Bei Überschreiten des zweifachen MAK-Wertes ist die Anlage unverzüglich zu verlassen.

Erst nach Freimessen der Anlage unter Verwendung von einer für den Gefahrenfall ausreichenden persönlichen Schutzausrüstung (gemäß H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument) und einem mobilen Gas-Messgerät darf der Bereich wieder betreten werden.

Die zu ergreifenden Maßnahmen (Störungsbetrachtung) sind vorab festzulegen und zu dokumentieren (H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument).

### **3.3 Anforderungen für Anlagen nach 2.2.b (schlagartige Freisetzung)**

Bei Anlagen mit schlagartiger Freisetzung von Schwefelwasserstoff sind jedenfalls erhöhte Sicherheitsmaßnahmen anzuwenden.

Zur möglichst frühzeitigen Erfassung der Freisetzung ist die Installierung eines fixen Mess-Warnsystems mit Gasansaugvorrichtung aus dem Sammelbehälter erforderlich. Dieses Mess-Warnsystem muss eine Netz unabhängige Stromversorgung aufweisen. Zielführend ist die Positionierung des Ansaugpunktes nahe der Flüssigkeitsoberfläche. Bei Erreichen eines Messwertes von 100 ppm H<sub>2</sub>S (IDLH-Wert, Grenze der Geruchswahrnehmung) hat das Mess-Warnsystem den Hauptalarm automatisch auszulösen.

Jede Person, die sich in den im H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument zeitlich und örtlich definierten Gefahrenbereichen aufhält, hat ein mobiles Gas-Messgerät ständig zu tragen. Zusätzlich ist ein weiteres mobiles Gas-Messgerät im Betrieb in Bereitschaft zu halten.

Die mobilen Gas-Messgeräte sind mit Hauptalarm bei Erreichen des MAK-Wertes (10 ppm) einzustellen.

Bei Ansprechen des Hauptalarms ist die Anlage unverzüglich zu verlassen. Erst nach Freimessen der Anlage unter Verwendung einer für den Gefahrenfall ausreichenden persönlichen Schutzausrüstung (gemäß H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument) und einem mobilen Gas-Messgerät darf der Bereich wieder betreten werden.

Die zu ergreifenden Maßnahmen (Störungsbetrachtung) sind vorab festzulegen und zu dokumentieren (H<sub>2</sub>S-Sicherheitsdokument).

Eine ständige Zwangsentlüftung des Sammelbehälters, die vor Beginn des Befüllvorganges automatisch auf die erforderliche Absaugleistung zum sicheren Absaugen des verdrängten Gasvolumens hochfährt, ist zu installieren und zu betreiben. Das abgesaugte Gas ist kontrolliert in der Anlage zu verarbeiten. Bei Ausfall des Entlüftungsgebläses ist die Befüllöffnung automatisch zu verriegeln. Zweckmäßig ist die redundante Ausführung des Absauggebläses.

## 4. Verwendete Literatur

Technische Grundlage für die Beurteilung von Biogasanlagen (BMWA 2007)

ÖWAV-Regelblatt 516: Ausbildungskurs für das Betriebspersonal von Biogasanlagen, Anforderungen und Ausbildungsinhalte (Wien 2006)

ÖWAV-Arbeitsbehelf 36: Praxishilfe zum Erstellen des Explosionsschutzdokuments (ExSD) für abwassertechnische Anlagen (Kanal- und Kläranlagen) (Wien 2006)

Informationspapier des Umweltbundesamtes, Zur Sicherheit bei Biogasanlagen (Juni 2006)

Informationspapiere der Landwirtschaftlichen Sozialversicherung zur Sicherheit bei Biogasanlagen

Annahmehereich in Biogasanlagen für Bioabfälle und tierische Nebenprodukte

Reaktionstests für Abfall vor jeder Eingabe in Biogasanlagen

Risiken durch Wechselwirkungen von Einsatzstoffen in Biogasanlagen

Biogasanlage Marchfelder Bioenergie GmbH, Markgrafneusiedl, Gefahrenabschätzung Schwefelwasserstoff, Martin Wellacher (7.12.2007)

Abschlussbericht über die Vorkommnisse und Schlussfolgerungen des Unfalls in einer Biogasanlage in Rhadereistedt (Niedersachsen 8.11.2005)

Schreiben des Niedersächsischen Umweltministeriums betreffend den Einsatz von biologischen Abfällen, tierischen Nebenprodukten einschließlich Gülle in Biogasanlagen (10.11.2005)

Schreiben des Niedersächsischen Umweltministeriums (Email) (30.9.2008)

Mitteilung von Ingenieurconsulenten Lange betreffend Biogasunfall (22.9.2008)

Mitteilung von Dr. Döberl, Arbeitsinspektorat St. Pölten, betreffend Schwefelkonzentrationen im Abfall (30.3.2007)

Gefahrenpotential von Schwefelwasserstoff, Checkliste Biogasanlagen (Land Steiermark Mai 2008)

AV (samt Nachhang) des Landes Steiermark betreffend Schwefelwasserstoffentstehung, Überprüfung von potentiell betroffenen Anlagen (8.11.2007)

## 5. Abkürzungen

AV = Aktenvermerk

BMWA = Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit

H<sub>2</sub>S = Schwefelwasserstoff

IDLH-Wert = Immediately Dangerous to Life and Health (Referenzwert für die Maximalkonzentration eines Stoffes in der Luft)

MAK-Wert = maximale Arbeitsplatzkonzentration (höchstzulässige Konzentration eines giftigen Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz)

ÖWAV = Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband

ppm = parts per million (Teile von einer Million)