05.09

41. Jahrgang
Mai 2009
Seite 225–276

www.MUELLundABFALL.de

Müll und Abfall

40 Jahre 1969 2009

Fachzeitschrift für Abfall- und Ressourcenwirtschaft

Neue Biogasanlage von EISENMANN gewinnt Energie aus Bioabfall.

www.eisenmann.com

Biogasfeinentschwefelung mittels neu entwickelter dotierter Aktivkohle

20-monatiger Praxistest

Biogas desulfurization with a new developed doped activated carbon – 20 month pilot test

Silvana Rossow, Dr. Görge Deerberg, Toralf Goetze, Dr. Norbert Kanswohl und Prof. Dr. Michael Nelles

Dipl.-Ing. Sivana Rossow
Seit 2003 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand beim Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT

Dr.-Ing. Görge Deerberg
Ab 1990 Mitarbeiter beim Fraunhofer Institut UMSICHT, seit 2006 stellvertretender Institutsleiter

Dipl.-Ing. Toralf Goetze
Bis 2008 FhG IUSE Umsicht, Projektleiter Außenstelle Teterow; ab 2009 GF AdFiS systems GmbH, Teterow

PD Dr. agr. habil Norbert Kanswohl
Seit 2007 kommissarischer Leiter der Professur Agrartechnologie/Verfahrenstechnik der Universität Rostock

Prof. Dr.-Ing. Michael Nelles
Seit 2008 Geschäftsführender Direktor des Institutes für Umweltingenieurwesen und Koordinator des universitären F&E-Schwerpunkts Bioenergie der Universität Rostock.

Zusammenfassung

Dotierte Aktivkohle ist eine speziell für die Entschwefelung von technischen Gasströmen entwickelte modifizierte Aktivkohle, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in der Lage ist, Schwefelwasserstoff in großen Mengen zu binden. Durch das besondere Herstellungsverfahren ist es gelungen, die Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung von Gasen weiter zu optimieren.

In einer Biogasanlage mit einer installierten elektrischen Leistung von 2 MW wurde die Funktionsweise der dotierten Aktivkohle im realen Biogasstrom in einem 20-monatigen Praxistest überprüft. Die Aktivkohle wurde dazu in einem speziellen Adsorbersystem, das auf die Bedürfnisse der Aktivkohle und des Einsatzortes abgestimmt wurde, eingesetzt. Da sich die Biogasanlage innerhalb der Versuchszeit noch im Hochfahrbetrieb befand, wurde die Entschwefelung ständig schwankenden Betriebsbedingungen ausgesetzt.

Die dotierte Aktivkohle zeigte trotz dieser ständig schwankenden Randbedingungen, genau wie in den vorangegangen Laborversuchen, eine durchgehend vollständige Entschwefelung. Durch den Einsatz des Entschwefelungssystems konnte der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas dauerhaft auf unter 1 ppm abgesenkt werden. Die häufig durch den Schwefelwasserstoff hervorgerufenen Schäden oder Beeinträchtigungen am BHKW konnten bisher nicht identifiziert werden. Als sichtbare positive Auswirkung der guten Entschwefelungsleistung ist die Verdopplung der Ölstandzeiten der BHKW.

Abstract

Doped activated carbon is a special developed activated carbon for the desulfurization of technical gases. Based on its special adsorption properties, it is able to bond a large amount of hydrogen sulfide. By the special manufacturing method it was possible to optimize further the performance for the desulfurization of gases.

In a biogas plant with an installed electric capacity of 2 MW the functionality of the doped activated carbon was proofed in a real biogas stream in a 20 month pilot test. The activated carbon was used in a special adsorption system that was tunes on the requirement of the activated carbon and on the site of installation. Because the biogas plant was in the starting period, all the time there were variable operation conditions.

In spite of the variable conditions the doped activated carbon shows a permanent complete desulfurization, as in the executed laboratory experiments. By the use of the desulfurization system the concentration of hydrogen sulfide is decreased less than 1 ppm. The prejudices with are often caused by hydrogen sulphide could not identify until now. A positive evidence of the excellent desulfurization is the doubling of the oil lifetime of the block heating station.

Schwefelwasserstoff im Biogas

Die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. Dabei spielen die Substratkosten und der erzielbare Biogasertrag natürlich die wichtigste Rolle. Im Zuge der Verteuerung der Substrate stellt sich für viele Anlagenbetreiber die Frage der Kostensenkung. Da an der personellen Betreuung, den Analysen und an der Fermentationstechnik, die ebenfalls einen großen Teil der Kosten ausmachen, nicht gespart werden sollte, muss nach weiteren Möglichkeiten gesucht werden.

Ein Punkt, dem in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit gewidmet wird, ist die Entschwefelung des Biogases. Die Aussagen der BHKW Hersteller zu diesem Thema sind unterschiedlich. Natürlich gibt es Grenzwerte, die nicht überschritten werden sollten. Aber auch die zugelassenen Schwefelwasserstoff Restkonzentrationen führen zu Korrosionsschäden und einem verringerten Wirkungsgrad der BHKW. Durch die vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffes lassen sich die schwefelbedingten Wartungs- und Reparaturkosten deutlich senken.

Schwefelwasserstoff ist ein toxisches Gas, das neben der gefährlichen Wirkung für den Menschen auch technisch einige Probleme mit sich bringt. Die Höhe der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas ist je nach eingesetzten Substraten und der Prozessführung der Biogasanlage unterschiedliche hoch. Bei Anlagen, die nachwachsende Rohstoffe einsetzen, können Konzentrationen von 100 bis 1000 ppm auftreten. Bei der Vergärung eiweißreicher Abfälle sind aber auch Schwefelwasserstoffkonzentrationen von mehr als 5000 ppm möglich.

Der vorhandene Schwefelwasserstoff bildet mit dem im Biogas ebenfalls vorhandenen Wasser eine saure Lösung. Diese kann aufgrund ihres korrosiven Charakters zu Schäden an allen Anlagenteilen mit Biogaskontakt führen. Daneben werden die schwefelhaltigen Verbindungen im Öl der BHKW angereichert und führen dort zur Erhöhung des Schwefelgehaltes und nicht zuletzt zu einer Absenkung des pH-Wertes – das Öl versäuert. Je höher die Restkonzentration des Schwefelwasserstoffes im Biogas ist, desto stärker ausgeprägt sind die beschriebenen Vorgänge. Es verkürzen sich die Standzeit des Öls oder im Extremfall auch die Lebensdauer der BHKW. Während man der Verkürzung des Ölwechselintervalles meist nur geringe Aufmerksamkeit schenkt, wirken sich die zusätzlichen Kosten für die Instandsetzung oder den Ersatz der BHKW wesentlich stärker auf die wirtschaftliche Gesamtlage aus.

Die bisher bei der Verstromung des Biogases in BHKW akzeptierten Schwefelwasserstoffkonzentrationen können für andere Nutzungspfade des Biogases nicht akzeptiert werden. Beispielsweise werden bei der Einspeisung von Biomethan in das Erdgasnetz durch

Verwertungswege Biogas	zugelassene H_2S Konzentration [mg/m³]	
Gasmotor/BHKW	< 500	je nach Hersteller
mit Abgaskatalysator	< 50	je nach Hersteller
Abgaskatalysator (Formaldehyd)	< 5	je nach Hersteller
Erdgas	< 5	DVGW G 260
Treibstoff für Fahrzeuge	< 7	DIN 51624
Brennstoffzelle	< 1	DWA-M-299

Tabelle 1
Schwefelwasserstoffgrenzwerte für verschiedene Biogasnutzungswege

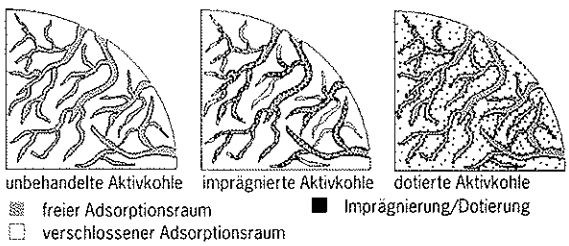
entsprechende Regelwerke klare Grenzwerte vorgegeben. Neben der einzuhaltenden Konzentration von Methan muss auch der Grenzwert für Schwefelwasserstoff eingehalten werden. Auch in anderen Nutzungsbereichen des Biogases sind derartige Grenzwerte festgelegt (siehe Tabelle 1).

Dotierte Aktivkohle

In den vergangenen Jahren wurde beim Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik eine Aktivkohle entwickelt, die speziell auf die Entschwefelung von Biogas zugeschnitten ist. Durch Modifizierungen im Herstellungsprozess der Aktivkohle wurde diese in ihren Eigenschaften so verändert, dass die Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Biogas effektiv ablaufen kann. Die dotierte Aktivkohle besitzt aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften eine hohe katalytische Leistungsfähigkeit und ist auch ohne Imprägnierung mit beispielsweise Kaliumjodit in der Lage, Schwefelwasserstoff zu binden. Daneben konnte der Einfluss verschiedener Randbedingungen auf die Entschwefelungsleistung minimiert werden.

Dotierte Aktivkohlen unterscheiden sich im Herstellungsprozess und den Aktivkohleeigenschaften von herkömmlichen und imprägnierten Aktivkohlen. Die für die Schwefelwasserstoffoxidation wichtigen chemischen Verbindungen werden als Dotierungsstoffe den Ausgangsmaterialien der Aktivkohleherstellung beigemischt und liegen dadurch homogen und fein verteilt in der gesamten Aktivkohlematrix vor. Bei imprägnierten Aktivkohlen werden die für die Oxidation des Schwefelwasserstoffes benötigten Katalysatoren (z. B. KI) nachträglich in das Porensystem der Aktivkohle verbracht. Dadurch steht der Verschluss des Porensystems, der als Reaktionsraum der Schwefelwasserstoffoxidation dient, in direkter Konkurrenz zur möglichen Höhe der Imprägnierung. Die Unterschiede zwischen unbehandelten, imprägnierten und dotierten Aktivkohlen sind in Tabelle 2 und Abbildung 1 zusammengefasst.

Abbildung 1
Schematische Darstellung des Porensystems und der unterschiedlichen Aktivkohlen



Unbehandelte Aktivkohle	*Imprägnierte Aktivkohle*	*Dotierte Aktivkohle*
+ Herstellung in einem Prozess	– Herstellung in mehreren aufeinanderfolgenden Prozessen	+ Herstellung in einem Prozess
	– vorwiegend wasserlösliche oder sublimierbare Stoffe nutzbar	+ wasserlösliche und unlösliche Stoffe nutzbar
		– Dotierungsstoffe können durch Hochtemperaturherstellungsprozess verändert werden
+ große inner Oberfläche	– verringerte innere Oberfläche	+ große inner Oberfläche
+ gleichmäßige Porenverteilung zwischen Makro-, Meso- und Mikroporen	– veränderte Porenverteilung (verminderter Mikroporenanteil)	+ gleichmäßige Porenverteilung zwischen Makro-, Meso- und Mikroporen
+ physikalische Adsorption	– eingeschränkte physikalische Adsorptionsleistung	+ physikalische Adsorption
	+ Chemisorption mit Hilfe der Imprägnierungsstoffe	+ Chemisorption mit Hilfe der Dotierungsstoffe
+ Katalyse von Umwandlungsreaktionen durch die Aktivkohle selbst		+ Katalyse von Umwandlungsreaktionen durch die Aktivkohle selbst
	+ Katalyse durch Imprägnierungsstoffe	+ Katalyse durch Dotierungsstoffe
	– Kompromiss zwischen Imprägnierungsmenge und verbleibender innerer Oberfläche	+ keine Beeinträchtigung der inneren Oberfläche durch Dotierungsstoff
		– nicht 100 % der zugegebenen Dotierungsmenge durch das Porensystem erreichbar
		– physikalische Eigenschaften der Aktivkohle konnen durch die Menge der Dotierungsstoffe beeinträchtigt werden
+ Oxidation des H_2S in den Mikroporen zu elementarem Schwefel (schnelle Reaktion)	+ Oxidation des H_2S in den Mikroporen zu elementarem Schwefel (katalysiert durch Imprägnierungsstoff oder durch Veränderung der Oberflächenfunktionalität, begrenzt durch verringerten Mikroporenanteil)	+ Oxidation des H_2S in den Mikroporen zu elementarem Schwefel
– Oxidation des H_2S in den Mesoporen zu H_2SO_4 oder SO_2 (langsame Reaktion)	+ Oxidation des H_2S in den Mesoporen zu elementarem Schwefel durch veränderte Oberflächenfunktionalität	+ Oxidation des H_2S in den Mesoporen zu elementarem Schwefel durch veränderte Oberflächenfunktionalität
	+ chemische Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit den Imprägnierungsstoffen	+ chemische Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit den Dotierungsstoffen
– benötigt Temperatur, Druck und Sauerstoff	– benötigt Temperatur und Sauerstoff (ca. achtfache Stöchiometrie)	– benötigt Sauerstoff (ca. zweifache Stöchiometrie)
– geringe Gesamtbeladung	+ hohe Gesamtbeladung	+ sehr hohe Gesamtbeladung
– Nutzung im Adsorptions-Desorbtions-Zyklus möglich	+ keine Desorbtion	+ keine Desorbtion

Tabelle 2
allgemeine und adsorptionstechnische Eigenschaften der unterschiedlichen Aktivkohlen (mit + sind Vorteile und mit – sind Nachteile der jeweiligen Aktivkohlen dargestellt)

In zahlreichen Labor- und Technikumsversuchen wurden die Eigenschaften der dotierten Aktivkohle zur Schwefelwasserstoffbindung in Kooperation mit der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock untersucht und durch Vergleichsmessungen mit imprägnierter Aktivkohle verglichen. Abbildung 2 zeigt schematisch die Unterschiede der Durchbruchskurven einer dotierten und einer imprägnierten Entschwefelungsaktivkohle. Es zeigte sich, dass bei gleichen Randbedingungen, das heißt gleicher Gastemperatur und Feuchte, gleicher Gaszusammensetzung und Aufenthaltszeit des Gases in der Aktivkohleschüttung eine wesentlich höhere Abscheideleistung beim Einsatz dotierter Aktivkohle erreicht werden kann [Klieber, 2008].

Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass beim Einsatz der dotierten Aktivkohle eine vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffes (< 1 ppm) auch bei

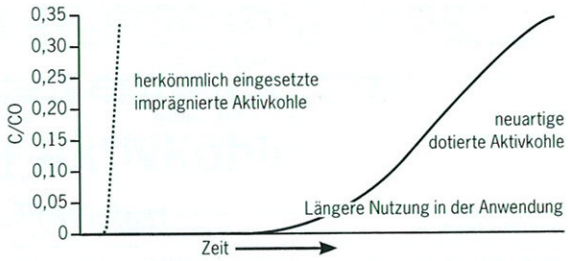


Abbildung 2
Standzeiten dotierter und imprägnierter Aktivkohlen im Vergleich

Abbildung 3
Entschwefelungssystem einer 2 MW_{el} Biogasanlage

hohen oder stark schwankenden Schwefelwasserstoffkonzentrationen erreicht wird. Dabei bewirkt ein zeitweiser Mangel an Sauerstoff keine Verminderung der Gesamtleistungsfähigkeit wie es bei imprägnierter Aktivkohle von den Herstellern angegeben wird. Die Entschwefelung mit Hilfe dotierter Aktivkohle erfordert im Allgemeinen keine Anpassung der Gastemperatur. Auch der Sauerstoffbedarf ist gegenüber imprägnierten Aktivkohlen deutlich geringer.

20-monatiger Praxistest

Für den Einsatz im Biogasbereich wurden von der AdFiS systems GmbH Adsorber entwickelt, die auf die Bedürfnisse der Testbiogasanlage und der dotierten Aktivkohle zugeschnitten sind. Es handelt sich um modular aufgebaute Edelstahladsorber mit einem Füllvolumen

Tabelle 3
Auslegungsdaten des Entschwefelungssystems

Auslegungsdaten		
Volumenstrom gesamt	m^3/h	1200
H_2S-Konz.	ppm	500–1000
O_2-Gehalt	Vol.-%	0,3–0,5
Gastemperatur	°C	55
Gasfeuchte	% rel.	50–100
Strömungsdaten		
Volumenstrom je Adsorber	m^3/h	400
Aktivkohlemenge	t	ca. 1,2
Anströmfläche	m^2	ca. 2
Schütthöhe	m	1
Fließgeschwindigkeit (Volllast, bei 30 % Porosität der Schüttung)	m/s	0,185
Aufenthaltszeit (Volllast)	s	5,4

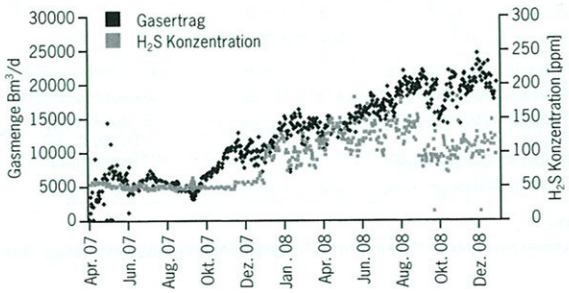


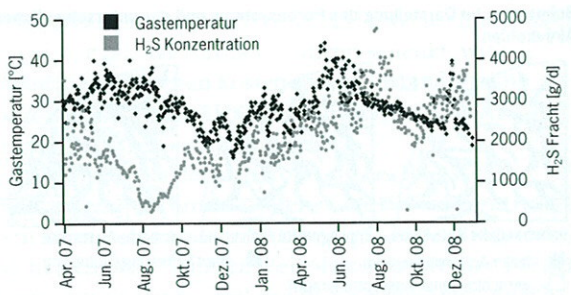
Abbildung 4
Gasmenge und H_2S-Konzentration der Testbiogasanlage

von ca. 2,5 m^3. Die senkrecht aufgestellten Flachbettadsorber werden horizontal vom Biogas durchströmt. Vorteil eines Flachbettadsorbers sind die große Anströmfläche und die geringe Schütthöhe, die zu geringeren Druckverlusten und Strömungsgeschwindigkeiten führen als ein vergleichsweise ausgelegter konventioneller, vertikal durchströmter Tiefbettadsorber.

Abbildung 3 zeigt das Feinentschwefelungssystem der Testbiogasanlage. Für eine installierte elektrische Leistung der Biogasanlage von 2 MW wurden 3 Flachbettadsorber AdFiS AF 1200 installiert, die parallel durchströmt werden. Die Auslegungsdaten des Entschwefelungssystems sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Vor dem Eintritt in die Feinentschwefelung wird das Gas mit Hilfe einer Gaskühlung teilentwässert. Im Anschluss wird durch eine Druckerhöhung der für die BHKW erforderliche Gasdruck eingestellt. Durch die mit der Druckerhöhung einhergehende Temperaturerhöhung des Gases sinkt die relative Gasfeuchte ab. Das Gas wird je nach Kühltemperatur und Gasparametern (Druck und Temperatur) hinter der Druckerhöhung mit einer relativen Gasfeuchte zwischen 40 und 70 % der Entschwefelung zugeführt.

Innerhalb des 20-monatigen Praxiseinsatzes der dotierten Aktivkohle zur Entschwefelung eines realen Biogasstromes konnte die Funktionsweise unter realen Bedingungen überprüft werden. Als besondere Herausforderung galt der Anfahrbetrieb der Biogasanlage, der gleichzeitig mit dem Praxistest der Entschwefelung stattfand. Es zeigte sich, dass die Entschwefelung des Biogases auf 0 ppm auch unter diesen Bedingungen gewährleistet werden kann. Auch die stark schwankenden Betriebsbedingungen (siehe Abbildung 4, und Abbildung 6), die vor allem im Anfahrbetrieb einer Biogasanlage auftreten, stellen für die Ent-

Abbildung 5
Gastemperatur und tägliche H_2S Fracht der Testbiogasanlage



schwefelung mittels dotierter Aktivkohle kein Problem dar.

Besonders in der Anfahrphase einer Biogasanlage, in der sich die Prozessbedingungen im Fermenter, die Inputmischung und die Inputmenge ständig verändern ist eine einfache, wartungs- und betreuungsarme Entschwefelung von Vorteil. Andere Verfahren wie beispielsweise die biologische Entschwefelung oder der Einsatz von Eisensalzen bedingen eine ständige Anpassung an den Gasstrom und die vorherrschende Schwefelwasserstoffkonzentration, um wirtschaftlich zu arbeiten und die geforderten Endreinheit einzuhalten. Der Arbeitsaufwand für eine sichere Entschwefelung mit Hilfe dotierter Aktivkohle beschränkte sich in der Testanlage lediglich auf eine regelmäßige Anpassung des eindosierten Luftstromes an den steigenden Gesamtgasstrom. Die Anpassung erfolgte einmal monatlich.

Die Funktionstüchtigkeit der Entschwefelung konnte durch 2 verschiedene Messverfahren überprüft werden. Zum einen wurde am Ausgang der Adsorber mehrfach täglich die Schwefelwasserstoffkonzentration ermittelt. Es konnten dabei keine Durchbrüche von Schwefelwasserstoff detektiert werden. Zum anderen wurden der Schwefelgehalt und der pH-Wert des Öls der BHKW regelmäßig analysiert. Ende Dezember 2008 konnte im Öl der BHKW Motoren nach rund 3000 Betriebsstunden keine signifikante Erhöhung der Schwefelkonzentrationen oder ein Abfall des pH-Wertes festgestellt werden. Da das Öl bei BHKW der eingesetzten Größe im Durchschnitt eine Laufzeit von 1000–1500 Betriebsstunden aufweist, zeigt sich der Vorteil der eingesetzten Entschwefelung in einem deutlich verlängerten Ölwechselintervalle und dadurch bedingt geringeren Wartungskosten und Stillstandzeiten.

Da am Ende der Testphase keine Schwefelwasserstoffdurchbrüche am Ausgang der Adsorber detektiert werden konnten, wird der Langzeitversuch weiter fortgesetzt. Bis Ende 2008 sind rund 1300 kg Schwefelwasserstoff in der Aktivkohle in Form von Schwefel und Schwefelverbindungen gebunden worden.

Zusammenfassend kann aus dem Praxistest der dotierten Aktivkohle folgendes abgeleitet werden:
Die dotierte Aktivkohle erweist sich im praktischen Einsatz genau wie im Labor als äußerst effektiv zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasströmen.

Da der Testbetrieb der Entschwefelung zeitgleich mit dem Anfahrbetrieb der Biogasanlage stattfand, traten ständig Veränderungen der Betriebsbedingungen auf. Diese Schwankungen ergaben keine Einschränkungen in der Leistungsfähigkeit der Entschwefelung. Für den Anlagenbetreiber erwies sich das installierte Entschwefelungssystem als sehr einfach zu handhaben. Der Aufwand für die Einstellung und Betreuung lag lediglich in der monatlichen Anpassung des zudosierten Luftstromes. Die Luftzudosierung wurde nötig, da der Restsauerstoffgehalt des Biogases nicht den erwarteten Gasspezifikationen entsprach. Er lag dauerhaft unter 0,1 Vol.-%.

Neben dem ständigen Nachweis der Funktionstüchtigkeit über die ermittelte Schwefelwasserstoffkonzentration am Ausgang der Adsorber konnte die Leistungsfähigkeit auch mit Hilfe von Analysen des Motorenöls der BHKW nachgewiesen werden. Es zeigten sich auch nach einer Standzeit von 3000 Betriebsstunden weder eine Erhöhung der Schwefelkonzentration noch ein Abfallen des pH-Wertes. Beides würde auf die Zufuhr von Schwefelkomponenten durch das Biogas schließen lassen. Die hohe Standzeit des Öles ergab für den Anlagenbetreiber die Einsparung von Kosten für den Ölwechsel und für Stillstandzeiten der BHKW.

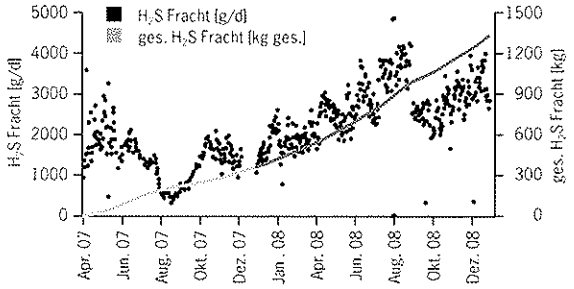


Abbildung 6
H_2S-Fracht der Testbiogasanlage

Durch die durchweg nachgewiesene Leistungsfähigkeit der Entschwefelung hat sich der Anlagenbetreiber entschlossen einen neuen Katalysator zu installieren, um sich den „Formaldehydbonus" zu sichern. Da dieser nur betrieben werden kann, wenn die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas unter 5 ppm liegt, ist eine sichere Feinentschwefelung zwingend notwendig. Die zusätzlichen Einnahmen aus dem Bonus erhöhen die Wirtschaftlichkeit der Anlage und kompensieren die steigenden Kosten in anderen Bereichen.

Literatur

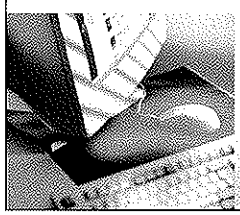
Ulrike Klieber
„Ermittlung der optimalen Einsatzbedingungen dotierter Aktivkohle zur Entschwefelung biogener Gase", Diplomarbeit am Lehrstuhl für Abfall- und Stoffstromwirtschaft der Universität Rostock, Mai 2008

Anschrift der Autoren

Silvana Rossow
Görge Deerberg
Toralf Goetze
Norbert Kanswohl
Prof. Dr. Michael Nelles
Universität Rostock – Institut für Umweltingenieurwesen
Lehrstuhl Abfall- und Stoffstromwirtschaft
Justus von Liebig Weg 6
18051 Rostock, Deutschland
Tel.: (03 81) 4 98 34 00
Fax: (03 81) 4 98 34 02
E-Mail: michael.nelles@uni-rostock.de
Homepage: www.auf.uni-rostock.de/uiw

www.ESV.info

Nutzen Sie die **detaillierte Suchfunktion auf unserer Verlags-Website**, um mit einem Klick sofort auf Neuerscheinungen, Buchreihen, Zeitschriften und digitale Produkte zuzugreifen. Alle lieferbaren ca. 2000 Titel des Verlages können Sie hier komfortabel bestellen.



ESV
ERICH SCHMIDT VERLAG
www.ESV.info
E-Mail: ESV@ESVmedien.de