



Agrarenergie

joule

Technik • Politik • Wirtschaft

Contracting als Chance



Kommunen
Dezentrale Systeme
für die Zukunft



Systemfragen
Leistung den EEG-
Vorgaben anpassen



Montagesysteme
Neue Trends machen die Montage
schneller und günstiger



Von hoher Reinheit

Feinentschwefelung | Spezielle so genannte dotierte Aktivkohle holt wesentlich leichter und effektiver Schwefelwasserstoff aus dem Biogas, als die bisher üblicherweise verwendete imprägnierte Aktivkohle. Damit können wirtschaftliche Reserven in der Biogasanlage genutzt werden.

Die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage hängt von vielen Faktoren ab. Dabei spielen die Substratkosten und der zu erzielende Biogasertrag natürlich die wichtigste Rolle. Aufgrund der Verteuerung der Substrate stellt sich für viele Anlagenbetreiber die Frage der Kostensenkung immer zwingender. Dabei werden vorhandene Sparpotenziale in den

technischen Anlagen kaum oder nicht nachhaltig wahrgenommen. Ein Punkt, dem bisher eher wenig Bedeutung zukam, ist die Entschwefelung von Biogas. Die Aussagen der Blockheizkraftwerk(BHKW)-Hersteller zu diesem Thema sind unterschiedlich. Natürlich gibt es Grenzwerte, die nicht überschritten werden sollten, aber bereits die akzeptierten

Restkonzentrationen an Schwefelwasserstoff (H_2S) führen zu einem verringerten Wirkungsgrad und zu bedeutenden Korrosionsschäden. Diese werden überwiegend durch stark verkürzte Wartungsintervalle kompensiert. Ganz klar: Das sind hohe zusätzliche Kosten, die aber im Regelfall hingenommen werden. Durch die vollständige Entfernung des Schwefelwasser-

stoffs lassen sich die schwefelbedingten Wartungs- und Reparaturkosten deutlich senken.

Die Höhe der H_2S -Konzentration im Biogas ist je nach den eingesetzten Substraten und der Prozessführung der Biogasanlage unterschiedlich. Bei Anlagen, die Silagen und Gülle vergären, können Konzentrationen von 100 bis 1.000 Parts per Million (ppm) auftreten. Es sind aber auch H_2S -Konzentrationen von bis zu 3.000 ppm möglich, wenn beispielsweise Abfälle vergoren werden.

Saure Reaktionen

Der vorhandene Schwefelwasserstoff bildet mit dem im Biogas ebenfalls vorhandenen Wasser schwefelige Säure und Schwefelsäure. Beide können aufgrund ihres stark korrosiven Charakters zu Schäden an al-

Erste Generation

Die erste Generation der Adsorbersysteme ist so ausgelegt, dass ein Adsorbermodul bei einer Anlage mit 0,5 bis 0,8 Megawattstunden elektrischer Leistung (MWh_{el}) und einer durchschnittlichen Schwefelwasserstoffkonzentration von 200 ppm rund ein Jahr Standzeit hat. Da der Anstieg der durchbrechenden Schwefelwasserstoffkonzentration langsam vonstatten geht, bleibt dem Anlagenbetreiber genug Zeit, sich um Ersatz zu kümmern.

Die beladene Aktivkohle kann – genau wie mit Kaliumiodid imprägnierte Aktivkohle – im Anschluss an die Nutzung zusammen mit den Gärresten auf die landwirtschaftlichen Flächen verbracht werden. So entstehen, im Vergleich zu anderen Verfahren, geringe Kosten für den Austausch der aktiven Komponente des Systems.

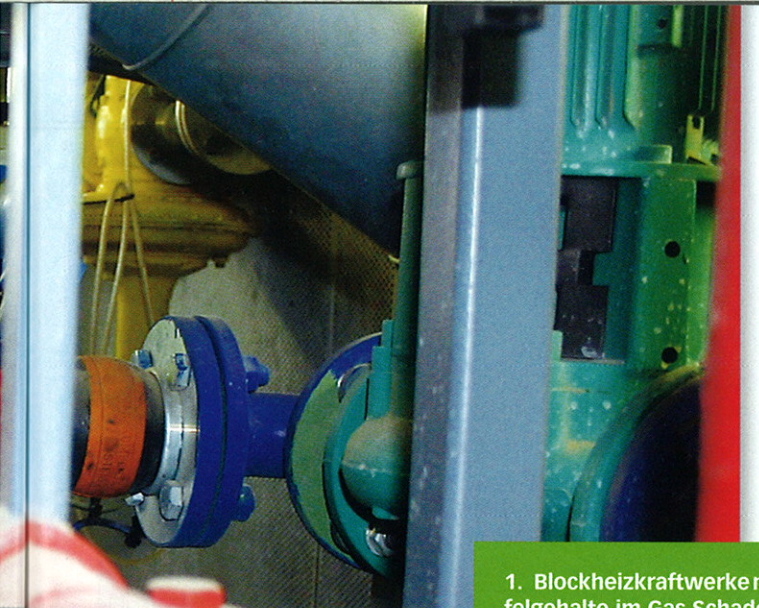
In zwei Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von 2 beziehungsweise 5 MWh wird seit mehr als zwölf

Monaten die Funktionsweise im realen Biogasstrom erprobt. Aufgrund der Größe der Biogasanlagen und den eingesetzten BHKW wurde ein H_2S -Grenzwert von 50 ppm vorgegeben, der zu keinem Zeitpunkt überschritten werden darf.

Da sich die zwei Biogasanlagen im Anfahrbetrieb befanden, kam es zu Beginn der Messungen zu großen Schwankungen der zu reinigenden Gasmengen und der zugeführten Schwefelwasserstoffkonzentration. Trotz dieser schwankenden Betriebsbedingungen konnten bisher keine Durchbrüche von Schwefelwasserstoff am Ausgang der

Adsorber ermittelt werden. Auch die Ölanalysen zeigten keine negative Beeinflussung der Qualität, die auf erhöhte Schwefelkonzentrationen im Gasstrom zurückzuführen wäre.

Neben dem beschriebenen Testbetrieb werden auch Untersuchungen zur Aufreinigung von Bio- und Deponiegas als Erdgasersatz oder zum Einsatz in Brennstoffzellen durchgeführt. Hier stellt die Entschwefelung einen wichtigen Teil der Gasaufbereitung dar. Diese Untersuchungen sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen, lieferten bisher jedoch durchweg positive Ergebnisse.



1. Blockheizkraftwerke nehmen durch zu hohe Schwefelgehalte im Gas Schaden.

2. Edeltstahlsorber mit Aktivkohlefüllung zur Entschwefelung einer 5 MW_{el} Biogasanlage.

Foto: Kahnt-Ralle, rossow

len (metallischen) Anlagenteilen führen, die mit dem Biogas Kontakt haben. Daneben werden die schwefelhaltigen Stoffe im Öl der BHKW angereichert und führen dort zu Veränderungen des Schwefelgehalts und nicht zuletzt zu einer Absenkung des pH-Werts – das Öl versauert. Je höher die Restkonzentration des Schwefelwasserstoffs im Biogas ist, desto stärker ausgeprägt sind die beschriebenen Vorgänge. Die Standzeit des Öls oder im Extremfall auch die Lebensdauer der BHKW verkürzen sich.

Während man der Verkürzung der Ölwechselintervalle oft nur geringe Aufmerksamkeit schenkt, wirken sich die zusätzlichen Kosten für die Instandsetzung oder den vorzeitigen Ersatz der BHKW schon stärker auf die wirtschaftliche Lage aus. Diese zusätzlichen Kosten laufen jedoch erst nach einigen Betriebsjahren auf und können daher nicht immer dem – manchmal weit zurückliegenden – Auslöser zugeordnet werden.

Die bisher bei der Verstromung von Biogas in BHKW akzeptierten H₂S-Konzentrationen können für andere Nutzungspfade des Biogases nicht akzeptiert werden. Beispielsweise werden bei der Einspeisung von Biomethan in das Erdgasnetz durch entsprechende Regelwerke klare Grenzwerte vorgegeben. Neben der einzuhaltenden Konzentration von Methan muss auch der Grenzwert für Schwefelwasserstoff beachtet werden. Auch in anderen Nutzungsbereichen des

Biogases sind derartige Grenzwerte festgelegt.

Bisher sind verschiedene Systeme zur Entschwefelung von Biogas verfügbar. Das Spektrum geht von einfachen, kostengünstigen Varianten, wie der Lufterdosierung in den Fermenter, bis hin zu komplexen Systemen mit besseren Reinigungsleistungen. Diese Anwendungen verursachen aber auch höhere Investitions- und Betriebskosten. Alle Verfahren haben ihre Vor- und Nachteile, die je nach den Rahmenbedingungen am Einsatzort und dem Anspruch des Nutzers an die Endreinheit unterschiedlich zu bewerten sind, so dass die Auswahl des Reinigungssystems durchaus eine individuelle Entscheidung ist.

Welches Verfahren?

Die Verfahren der Entschwefelung können je nach erreichbarer Endreinheit in Grob- und Feinentschwefelungsverfahren eingeteilt werden. Bei Grobentschwefelungsverfahren liegen die Endreinheiten nach Herstellerangaben meist zwischen 50 und 200 ppm, während bei Feinentschwefelungsverfahren Restkonzentrationen an Schwefelwasserstoff von unter 1 ppm erreicht werden können. Eine hohe Endreinheit bietet aus Sicht der Vermeidung von schwefelwasserstoffbedingten Schäden natürlich die besten Ergebnisse. Auf der anderen Seite sind aber auch die höheren

Investitions- und Betriebskosten zu sehen. Vor allem bei Anlagen mit einer installierten elektrischen Leistung bis 1.000 Kilowatt elektrischer Energie (kW_{el}) ist der Einsatz der bisherigen Feinentschwefelungsverfahren meist unwirtschaftlich. Durch diese wirtschaftliche Begrenzung wird dem Großteil der be-

stehenden Anlagen ein Zugang zu bestimmten Verwertungswegen des Biogases verwehrt.

Auch für Kleinanlagen

Um den Biogasanlagen unabhängig von ihrer Größe eine einfache Möglichkeit zur Kostensenkung und damit den Zugang zu alternativen Nutzungswegen für Biogas zu ermöglichen, müssen Verfahren entwi-

Futterernte Gülleanwendung www.veenhuis.com

Shuttle Überladewagen

Die Ideallösung zwischen Häcksler und LKW

Stabiles Überladen, kosteneffizient arbeiten
Geringe Zugkraft, geeignet für nasse und schwere Bedingungen
Auch täglich einsetzbar im Biogasbetrieb

Besuchen Sie uns auf der EuroTier Halle 25, Stand F02

Veenhuis Machines B.V.
Telefon 0174 242 47 76
info@veenhuis.com, www.veenhuis.com

Toxischer Schwefel

ckelt werden, die auch in kleinen Anlagen wirtschaftlich betrieben werden können und hohe Endreinheiten bezüglich des H₂S-Gehalts bieten.

In den vergangenen Jahren wurde beim Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik ein neues aktivkohlebasiertes Entschwefelungssystem entwickelt. Durch Modifizierungen im Herstellungsprozess der Aktivkohle konnte diese in ihren Eigenschaften so verändert werden, dass die Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Biogas sehr effektiv ablaufen kann. Die neuartige so genannte „dotierte Aktivkohle“ besitzt eine hohe Kapazität zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff. Daneben konnten der Verfahrens- und der Energieaufwand für eine hohe Entschwefelungsleistung minimiert werden.

Schwefelwasserstoff ist ein toxisches Gas, das neben der gefährlichen Wirkung für den Menschen auch technisch große Probleme mit sich bringt. Es entsteht hauptsächlich in der letzten Phase der Biogasbildung, der methanogenen Phase, besonders durch die Reduzierung anorganischer Schwefelverbindungen. Die Freisetzung von Schwefelwasserstoff aufgrund des Abbaus eiweißreicher Verbindungen, wie beispielsweise Cystein und Methionin, spielt eher eine untergeordnete Rolle.

Die dotierte Aktivkohle besitzt aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften und des Herstellungsverfahrens eine hohe katalytische Leistungsfähigkeit und ist auch ohne herkömmliche Imprägnierung – mit beispielsweise Kaliumiodid – in der Lage, Schwefelwasserstoff effektiv zu binden. In zahlreichen Laborversuchen wurden die Eigenschaften der dotierten Aktivkohle zur H₂S-Bindung unter-

sucht und durch Vergleichsmessungen mit denen imprägnierter Aktivkohle verglichen.

Es zeigte sich, dass bei gleichen Randbedingungen, das heißt gleicher Gastemperatur und -feuchte, gleicher Gaszusammensetzung und gleicher Aufenthaltszeit des Gases in der Aktivkohleschüttung, beim Einsatz dotierter Aktivkohle wesentlich höhere Abscheideleistungen erzielt werden konn-

ten. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass beim Einsatz der dotierten Aktivkohle eine vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf unter 1 ppm auch bei hohen oder stark schwankenden H₂S-Konzentrationen erreicht werden kann. Dabei bewirkt ein zeitweiser Mangel an Sauerstoff keine Verminderung der Gesamtleistungsfähigkeit, wie es bei imprägnierter Aktivkohle von den Herstellern angegeben wird. Die Entschwefelung mit dotierter Aktivkohle erfordert im Allgemeinen keine Anpassung der Gastemperatur. Auch der Sauerstoffbedarf ist gegenüber imprägnierten Aktivkohlen wesentlich geringer.

Für einen effizienten Einsatz herkömmlicher, imprägnierter Aktivkohlen ist ein relativ hoher Energie- und Technologieaufwand (Temperatur, Druck, Sauerstoff) notwendig. Weiter besteht die Gefahr, dass der Schwefelwasserstoff nicht als Schwefel auf der Aktivkohle gebunden, sondern zu Schwefelsäure oder Schwefeldioxid umgewandelt wird. Diese Verbindungen können mit dem Biogas aus der Aktivkohle ausgelesen werden und verursachen ähnliche Schäden wie Schwefelwasserstoff, obwohl dieser von der Messtechnik dann nicht mehr aufgespürt wird.

1 Verwertungswege für Biogas

Verwertungswege	zugelassene H ₂ S-Konzentration [mg/m ³]	
Gasmotor/BHKW	< 500	je nach Hersteller
BHKW mit Abgaskatalysator	< 50	je nach Hersteller
Erdgas	< 5	DVGW G 260
Treibstoff für Fahrzeuge	< 7	DIN 51624
Brennstoffzelle	< 1	DWA-M-299

2 Verfahren zur Entschwefelung

Biologische Verfahren		erreichbare Endreinheit
Interne biologische Entschwefelung	durch Luftpindosierung in den Fermenter wird H ₂ S von Thiobazillen abgebaut	50–200 ppm
Externe biologische Entschwefelung	in einem externen Behälter wird H ₂ S durch fixierte Mikroorganismen abgebaut; Luftpindosierung und Nährstoffversorgung der Mikroorganismen ist nötig	50–200 ppm
Biowäscher	H ₂ S wird in der ersten Stufe durch bakterienhaltige Lauge gebunden; im zweiten Behälter wird Luft eindosiert und so der biologischer Abbau erreicht	20–50 ppm
Chemisch-physikalische Verfahren		
Fällung mit Eisensalzen	Eisensalze werden in gelöster Form in den Fermenter gegeben und binden dort die vorhandenen Schwefelionen unter Bildung von Eisensulfid	100–150 ppm
Adsorption an eisenhaltiger Masse	in einem externen Adsorber wird das Biogas durch eine Schüttung aus Eisensulfid und -hydroxid geleitet, H ₂ S reagiert zu Eisensulfid, Luftpindosierung erforderlich	< 1 ppm (mit großem Aufwand)
Zinkoxid	bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C reagiert H ₂ S mit dem Zinkoxid, nur als Feinent Schwefelung einsetzbar	< 1 ppm
Adsorption an (imprägnierter) Aktivkohle	katalytische Oxidation des H ₂ S an der Aktivkohleoberfläche, Luftpindosierung notwendig, als Feinent Schwefelung sinnvoll einsetzbar	< 1 ppm
Adsorption an dotierter Aktivkohle	katalytische Oxidation des H ₂ S an der Aktivkohleoberfläche, geringere Luftpindosierung notwendig, als Feinent Schwefelung sinnvoll einsetzbar	< 1 ppm

Fazit für die Praxis

Der Einsatz dotierter Aktivkohle zur Entschwefelung von Biogas ist wesentlich einfacher zu handhaben als der von imprägnierter Aktivkohle. Die Biogaseigenschaften müssen größtenteils nicht verändert werden. Die Aktivkohle wird in einem modular aufgebauten, auf die Bedürfnisse der Biogasanwendung und der Aktivkohle zugeschnittenen Adsorbensystem eingesetzt. Dennoch sollte eine einfache Grobentschwefelung auf unter 500 ppm vorschaltet werden. *Silvana Rossow*

Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik, UMSICHT, Teterow, (silvana.rossow@umsicht.fraunhofer.de)