

Silvana Rossow, Görgo Deerberg, Toralf Goetze, Norbert Kanswohl und Michael Nelles

Feinentschwefelung von Biogas mit dotierter Aktivkohle

Dotierte Aktivkohle ist eine speziell für die Entschwefelung von Biogas entwickelte Aktivkohle, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften dazu in der Lage ist, Schwefelwasserstoff in großen Mengen zu binden. Nach mehrjähriger Erprobung im Labormaßstab konnte die Leistungsfähigkeit der dotierten Aktivkohle zur Entschwefelung im praktischen Einsatz nachgewiesen werden. Die Vorteile und die spezielle Funktionsweise der dotierten Aktivkohle zur Entschwefelung zeigten sich hier genau wie in den vorangegangenen Laboruntersuchungen. Sie ermöglicht trotz ständig schwankender Randbedingungen eine durchgehend vollständige Entschwefelung. Durch den Einsatz des Entschwefelungssystems konnte der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas dauerhaft unter 1 ppm gesenkt werden. Die häufig durch den Schwefelwasserstoff hervorgerufenen Schäden oder Beeinträchtigungen am BHKW konnten bisher nicht identifiziert werden. Eine direkt sichtbare positive Auswirkung der guten Entschwefelungsleistung ist die Verdopplung der Ölstandzeit der BHKW.

Schlüsselwörter

Biogas, Biogasentschwefelung, Aktivkohle, dotierte Aktivkohle, Schwefelwasserstoff

Keywords

Biogas, biogas desulfurization, activated carbon, doped activated carbon, hydrogen sulfide

Abstract

Rossow, Silvana; Deerberg, Görgo; Goetze, Toralf; Kanswohl, Norbert and Nelles, Michael

Biogas desulfurization with doped activated carbon

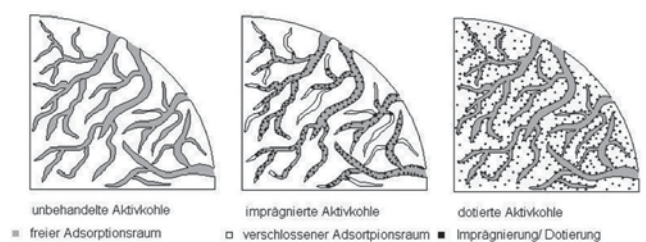
Landtechnik 64 (2009), no. 3, pp. 202 - 205, 3 figures, 2 tables, 3 references

Doped activated carbon is a special developed activated carbon for the desulfurization of biogas. Because of its special properties it is able to bond a big amount of hydrogen sulfide. After many laboratory tests it was possible to demonstrate the performance of doped activated carbon for desulfurization in practical use. The advantages and the specific functioning of doped activated carbon for desulfurization were here exactly as in previous laboratory studies. Despite fluctuating boundary conditions a continuous com-

plete desulfurization was possible. By using the desulfurization system the concentration of hydrogen sulfide is lowered to less than 1 ppm. The damages or interferences that are often caused by hydrogen sulfide could not be identified. A directly visible positive impact of the full desulfurization is the doubling of oil using time.

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 effizient ablaufen kann. Die dotierte Aktivkohle besitzt aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften eine hohe kataly-

Abb. 1



Schematische Darstellung des Porensystems und der unterschiedlichen Aktivkohlen

Fig. 1: Schematic representation of the pore system of various activated carbons

Tab. 1

Allgemeine und adsorptionstechnische Eigenschaften der unterschiedlichen Aktivkohlen (mit + sind Vorteile und mit – sind Nachteile der jeweiligen Aktivkohlen dargestellt) [1]

Table 1: General and adsorption properties of the various activated carbons [1]

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
+ große innere Oberfläche	- verringerte innere Oberfläche	+ große innere 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 können durch die Menge der Dotierungsstoffe beeinträchtigt werden
+ Oxidation des H ₂ S in den Mikroporen zu elementarem Schwefel (schnelle Reaktion)	+ Oxidation des H ₂ S in den Mikroporen zu elementarem Schwefel (katalysiert durch Imprägnierungsstoff oder durch Veränderung der Oberflächenfunktionalität, begrenzt durch verringerten Mikroporenanteil)	+ Oxidation des H ₂ S in den Mikroporen zu elementarem Schwefel
- Oxidation des H ₂ S in den Mesoporen zu H ₂ SO ₄ oder SO ₂ (langsame Reaktion)	+ Oxidation des H ₂ S in den Mesoporen zu elementarem Schwefel durch veränderte Oberflächenfunktionalität	+ Oxidation des H ₂ S in den Mesoporen zu elementarem Schwefel durch veränderte Oberflächenfunktionalität
	+ chemische Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit den Imprägnierungsstoffen	+ chemische Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit den Dotierungsstoffen
	- Imprägnierungsstoffe bilden keinen Basepuffer	+ Dotierungsstoffe stellen Basepuffer in der Aktivkohle dar, der die Reaktionsbedingungen für die Schwefelwasserstoffbindung optimiert
- 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- Desorbitions-Zyklus möglich	- keine Desorption	- keine Desorption

tische Leistungsfähigkeit und ist auch ohne Imprägnierung mit beispielsweise Kaliumjodid in der Lage, Schwefelwasserstoff zu binden.

Wie die Entschwefelungsleistung erreicht wird

Dotierte Aktivkohlen unterscheiden sich im Herstellungsprozess und den Eigenschaften von herkömmlichen unbehandelten 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

(zum Beispiel KI) nachträglich in das Porensystem der Aktivkohle verbracht. Unbehandelte Aktivkohlen, die keine spezifischen Katalysatoren für die Schwefelwasserstoffoxidation aufweisen, haben vergleichsweise eine geringe Entschwefelungsleistung.

Die Unterschiede zwischen unbehandelten, imprägnierten und dotierten Aktivkohlen sind in **Tabelle 1** und **Abbildung 1** zusammengefasst.

Laboruntersuchungen

In zahlreichen Labor- und Technikumversuchen wurden die Eigenschaften der dotierten Aktivkohle im Hinblick auf die Schwefelwasserstoffbindung untersucht und durch Messungen mit imprägnierter Aktivkohle verglichen. Die

Versuche wurden in Kooperation mit der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock durchgeführt. 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 [3] [2].

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

Es konnte durch systematische Versuche der Einfluss verschiedener Randbedingungen auf die Entschwefelungsleistung der dotierten Aktivkohle ermittelt werden. **Abbildung 2** zeigt beispielhaft den Zusammenhang zwischen der Gastemperatur, der relativen Gasfeuchte und der erzielbaren Entschwefelungsleistung. Die im Labor ermittelten Daten und gefundene Zusammenhänge ermöglichen eine angepasste Auslegung von Adsorbersystemen für den praktischen Einsatz.

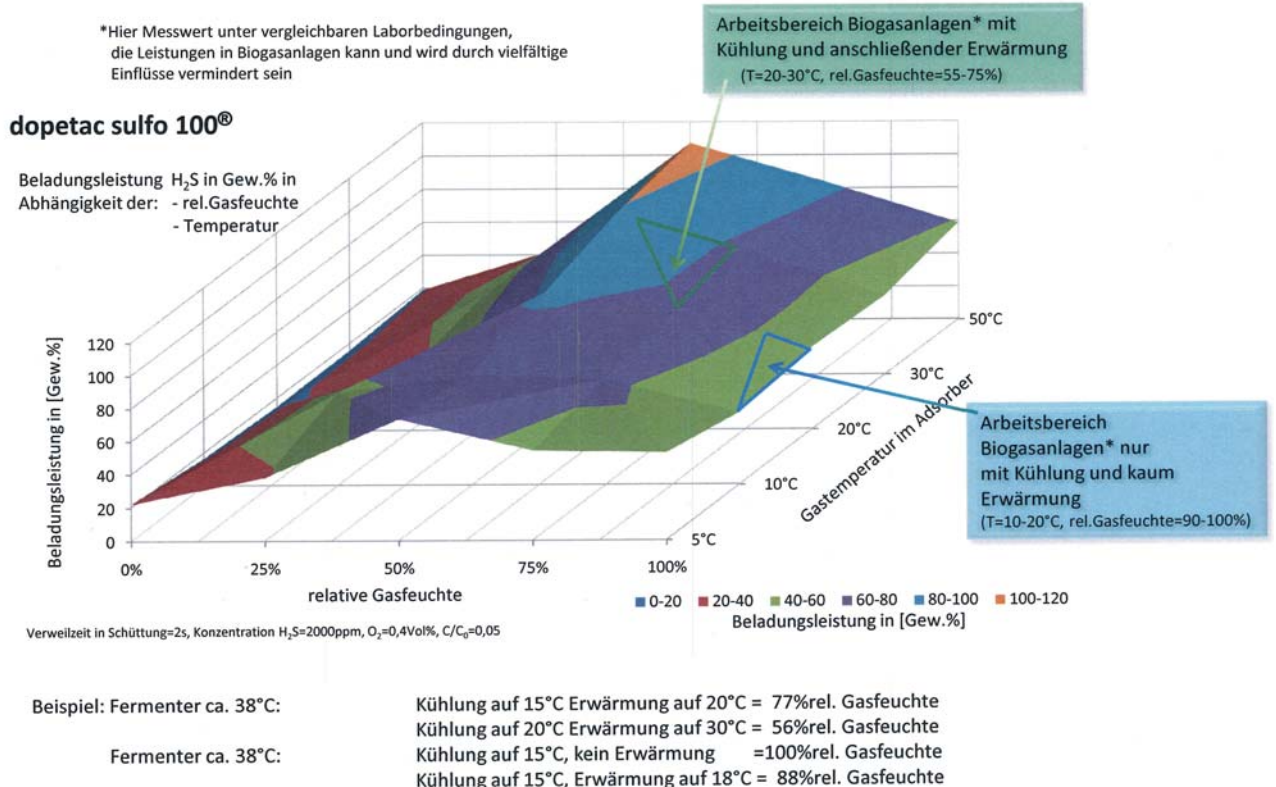
Tab. 2

Auslegungsdaten des Entschwefelungssystems

Table 2: Desulfurization system of a biogas plant (2 MW_{el}), design data of the desulfurization system

Auslegungsdaten		
Volumenstrom gesamt	1200	m ³ /h
H ₂ S-Konzentration	500-1000	ppm
O ₂ -Gehalt	0,3-0,5	Vol.-%
Gastemperatur	55	°C
Relative Gasfeuchte	40-70	%
Strömungsdaten		
Volumenstrom je Adsorber	400	m ³ /h
Aktivkohlemenge	ca. 1,2	t
Anströmfläche	ca. 2	m ²
Schütthöhe	1	m
Fließgeschwindigkeit (Volllast, bei 30% Porosität der Schüttung)	0,185	m/s
Aufenthaltszeit (Volllast)	5,4	s

Abb. 2



Laborergebnisse zum Entschwefelungsverhalten bei unterschiedlichen Gastemperaturen und relativen Gasfeuchten (Quelle: AdFIS systems GmbH)
 Fig. 2: Laboratory results for the desulfurization capacity with different gas temperatures and relative humidities

In Zusammenarbeit mit der AdFiS systems GmbH ist es gelungen, die Produktion der dotierten Aktivkohle vom Labor- und Technikumsmaßstab in die großtechnische Produktion zu überführen. Mit Hilfe der so erzeugten Aktivkohle und den speziell für ihren Einsatz in der Biogasentschwefelung entwickelten Adsorbersysteme können Feinentschwefelungssysteme angeboten werden, die speziell für den Einsatz auf Biogasanlagen zugeschnitten sind.

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 von rund 2,5 m³. 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. 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. 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.

Zusammenfassung

Im Praxiseinsatz konnte die Funktionsweise der dotierten Aktivkohle zur Entschwefelung eines realen Biogasstromes unter realen Bedingungen nachgewiesen 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 unter 1 ppm auch unter diesen Bedingungen gewährleistet werden kann. Auch die stark schwankenden Betriebsbedingungen, die vor allem im Anfahrbetrieb einer Biogasanlage auftreten, stellen für die Entschwefelung mittels dotierter Aktivkohle kein Problem dar.

Die Funktionstüchtigkeit der Entschwefelung konnte durch zwei verschiedene Messverfahren überprüft werden. Zum einen wurde am Ausgang der Adsorber mehrfach täglich die Schwefelwasserstoffkonzentration ermittelt. Es konnten dabei keine Durchbrüche von Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Zum anderen wurden der Schwefelgehalt und der pH-Wert des Öls der BHKW regelmäßig analysiert. Im

Öl der BHKW-Motoren konnte 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 (Ölstandzeit rund 3000 Betriebsstunden) und dadurch bedingt geringeren Wartungskosten und Stillstandzeiten.

Da bis während der Versuchszeit keine Schwefelwasserstoffdurchbrüche am Ausgang der Adsorber detektiert werden konnten, wird der Langzeitversuch weiter fortgesetzt. Bis Mai 2009 konnten rund 1950 kg Schwefelwasserstoff in der Aktivkohle in Form von Schwefel und Schwefelverbindungen gebunden werden.

Literatur

- [1] von Kienle, H., Bäder, E. (1980): „Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung“ Stuttgart: Enke Verlag
- [2] Klieber, Ulrike (2008): „Ermittlung der optimalen Einsatzbedingungen dotierter Aktivkohle zur Entschwefelung biogener Gase“, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Abfall- und Stoffstromwirtschaft der Universität Rostock
- [3] Grünwald, Julia (2007): „Untersuchungen zur Nutzung von Aktivkohle für die Biogasentschwefelung“, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Verfahrens- und Umwelttechnik der Hochschule Wismar

Autoren

Dipl.-Ing. Silvana Rossow, Angestellte bei der AdFiS systems GmbH Vertrieb/Marketing und Doktorandin an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock und dem Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT; AdFiS systems GmbH, Am Kellerholz 14, 17166 Teterow, E-Mail: silvana.rossow@adfis.de

Dr.-Ing. Görgo Deerberg, Stellvertretender Institutsdirektor, Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Osterfelder Straße 3, 46047 Oberhausen, E-Mail: goerge.deerberg@umsicht.fraunhofer.de

Dipl.-Ing. (FH) Toralf Goetze, Geschäftsführer, AdFiS systems GmbH, Am Kellerholz 14, 17166 Teterow, E-Mail: toralf.goetze@adfis.de

PD Dr. agr. Norbert Kanswohl, Leiter der Professur Agrartechnologie/Verfahrenstechnik der Universität Rostock, AUF Lehrstuhl für Lehrstuhl Abfall- und Stoffstromwirtschaft, Justus-von-Liebig-Weg 6, 18059 Rostock, E-Mail: norbert.kanswohl@uni-rostock.de

Prof. Dr. mont. Michael Nelles, Geschäftsführender Direktor des Institutes für Umweltingenieurwesen, Universität Rostock, AUF Lehrstuhl für Technologie und Verfahrenstechniken der umweltgerechten Landwirtschaft Justus-von-Liebig-Weg 6, 18059 Rostock, E-Mail: michael.nelles@uni-rostock.de

Abb. 3



Entschwefelungssystem einer 2 MW_{el} Biogasanlage (Foto: AdFiS systems GmbH),
Fig. 3: Desulfurization system of a biogas plant (2 MW_{el})