

Fachhochschule

University of Applied Sciences

Oldenburg
Ostfriesland
Wilhelmshaven



Studienort Wilhelmshaven
Fachbereich Ingenieurwissenschaften

Bericht

Lösungsmöglichkeiten zur Entfernung von Methanal (Formaldehyd) aus Motorenabgasen

Zur Veröffentlichung veränderte Fassung

Inhalt:

1. Einleitung
2. Eigenschaften des Methanals (Formaldehyd)
3. Prinzipielle Abgasreinigungsverfahren
 - 3.1. Thermische und katalytische Oxidation
 - 3.2. Absorption/Abgaswäsche
 - 3.3. Adsorption
 - 3.4. Biologische Verfahren
4. Abgaskühlung
5. Zusammenfassung
6. Symbolverzeichnis
7. Literaturverzeichnis
8. Anhang

1. Einleitung

In der Abwasserreinigungsanlage der Fa. XXXXX werden ca. **16.000 Nm³/d** Biogas produziert, welches in Motoren verbrannt und die erhaltene mechanische Energie in Generatoren zu ca. **2 MW** elektrischen Strom umgewandelt wird. Weiterhin fällt eine thermische Leistung von **5,21 MW** an. Die heißen Abgase der Motoren mit der Temperatur von **500 °C** dienen der Dampferzeugung und auch das Kühlwasser der Motoren mit einer Temperatur von ca. **80 °C** wird einer Wärmenutzung zugeführt [1].

Bei der Verbrennung des Biogases in den Motoren entsteht Methanal (Formaldehyd) mit einer Konzentration von bis zu **100 mg/m³**, so dass das Abgas langfristig nicht über den Schornstein entsorgt werden kann.

Es besteht die Aufgabe nach verfahrenstechnischen Lösungen zu suchen, um durch eine geeignete Abgasreinigung die Methanalkonzentration möglichst auf Werte **< 20 mg/m³** abzusenken, jedoch aber sicher Werte unter **40 mg/m³** zu erreichen.

Erschwerend ist, dass im Biogas Schwefelverbindungen (**H₂S; SO₂**) enthalten sind, die möglicherweise die Abgasreinigung ungünstig beeinflussen könnten. Der Schwefelgehalt beträgt **20 bis 50 ppm** mit Spitzenwerten um **1.000 ppm**.

Die Entscheidung, welches Verfahren für die Methanalentfernung aus dem Motorenabgas in Frage kommt, hängt von einer Kostenoptimierung zwischen den zu erwartenden Investitionskosten (Festkosten) für eine neu zu installierenden Abgasreinigungsanlage und den variablen Kosten zum Betreiben derselben ab.

In dieser Arbeit ist es nicht möglich, komplette Apparatedimensionierungen vorzunehmen, konkrete Prozessparameter festzulegen, Verbrauchsmittel zu bilanzieren und eine Kostenoptimierung durchzuführen. Trotzdem soll versucht werden, erste abschätzende Berechnungen von Apparatehauptabmessungen vorzunehmen, die als Richtwerte bei einer Entscheidungshilfe für oder gegen ein Verfahren dienen können. Darüber hinaus sollen Ausblicke gegeben werden, auf welcher Basis präzisere Daten erhalten werden können.

Letztendlich wird es immer dem jeweiligen Anlagenbauer obliegen, entsprechende Anlagen zu entwerfen, zu dimensionieren und zu bauen und deren Risiko abzuschätzen.

2. Eigenschaften des Methanals (Formaldehyd), [2, 3]

Summenformel: CH_2O

Molare Masse: **30,03 g/mol**

Wasserlöslichkeit: **1 l H_2O löst bei 20 °C 400 l** (Methanalgas bei Normdruck)

Sicherheitshinweis MAK: **0,37 mg/m³**

Methanal ist ein farbloser, stechend riechender, toxischer Stoff, welcher bei Zimmertemperatur gasförmig vorliegt.

Der Geruch des Gases ist noch in Konzentrationen von **0,05–1 ml/m³** wahrnehmbar. Methanal ist sehr gut in Wasser löslich. In wässriger Lösung bildet sich ein Aldehydhydrat. Dieses Hydrat reagiert schwach sauer.

3. Prinzipielle Abgasreinigungsverfahren

Für die Entfernung von Methanal aus Abgas können prinzipiell folgende Verfahren angewendet werden:

- Thermische und katalytische Oxidation (Verbrennung)
- Absorption/Abgaswäsche
- Adsorption
- biologische Abbauverfahren

In den folgenden Abschnitten 3.1 bis 3.4. soll auf diese einzelnen Technologien der Abgasreinigung im Hinblick auf das vorliegende Problem eingegangen werden [4].

3.1. Thermische und katalytische Oxidation

Wenn in einem Abgas als Schadstoffe Kohlenwasserstoffe (z.B. Methanal) enthalten sind, so können mittels einer Verbrennung (Oxidation) diese Schadstoffe zu **CO_2** und **H_2O** umgesetzt werden.

Bei der thermischen als auch bei der katalytischen Oxidation kann das Abgas direkt der Verbrennungsanlage zugeführt werden, ohne vorher gekühlt werden zu müssen.

Thermische Verbrennung:

Die thermischen Verbrennung erfolgt im Temperaturbereich von **750 bis 1.200 °C**. Allerdings muss ein Brenngas, z.B. Erdgas als Stützbrennstoff mit eingespeist werden, weil der Schadstoff im Abgas nicht selbständigen verbrennen würde.

Wie aus dem Bild 1 hervorgeht, könnten Verbrennungsgase energetisch genutzt werden.

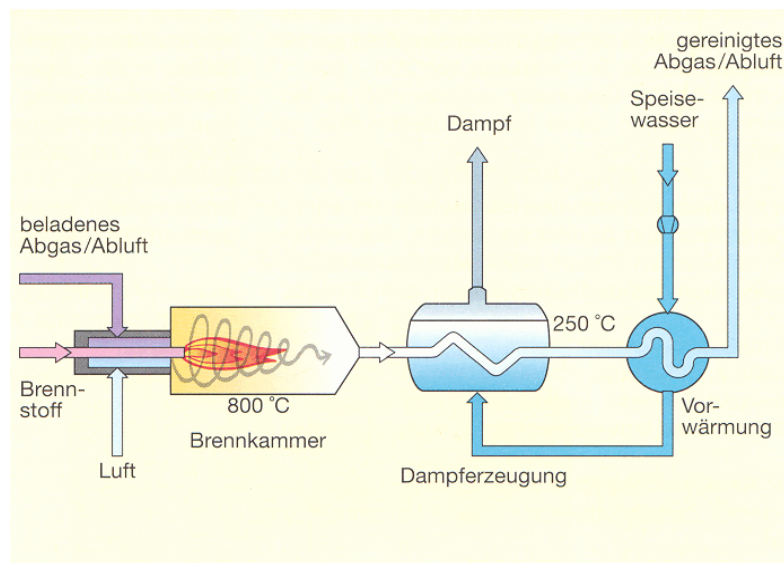


Bild 1 Thermische Verbrennung mit Dampferzeugung [4]

Der Zusatzbrennstoff (Erdgas) ist ein wesentlicher Kostenfaktor (variable Kosten). Es besteht die Frage, welche minimale Erdgasmenge dem Abgas der Motoren zugemischt werden muss, damit eine Verbrennung gerade noch stattfindet. Gichtgas aus dem Hochofenprozess ist ein sehr niedrigkalorisches Brenngas und hat einen Heizwert von ca. **1,8 MJ/kg**. Dieser Richtwert wird übernommen und es soll damit berechnet werden, welches Mischungsverhältnis aus Erdgas und Abgas gerade diesen Heizwert liefert.

Der mittlere Heizwert \bar{H} eines Gasgemisches, bestehend aus Erdgas und Abgas, berechnet sich nach G(1).

$$\bar{H} = H_{EG} y_{EG} + H_{AG} y_{AG} \quad (1)$$

Hierin bedeuten H_{EG} und H_{AG} die Heizwerte des Erdgases und des Abgases. Letzterer ist wegen seiner Nichtbrennbarkeit selbstverständlich Null. Die Größen y_{EG} und y_{AG} sind die jeweiligen Massenanteile (Mass-%) in der Gasmischung, wobei gilt:

$$y_{EG} + y_{AG} = 1 \quad (2)$$

In den Berechnungen wurde von folgenden Daten ausgegangen:

Mengenstrom:

· Massenstrom des Abgases (trocken): $\dot{m}_{AG} = 10.466 \text{ kg/h}$

Stoffwerte:

· Heizwert Erdgas (Methan low): $H_{EG} = 44,05 \text{ MJ/kg}$ (entspricht $8,81 \text{ kWh/m}^3$ [1])

· Heizwert Abgas: $H_{AG} = 0 \text{ MJ/kg}$

Die Berechnung des erforderlichen Erdgasmassenstromes, um das Abgas in ein brennfähiges Gas zu überführen, wurde mit dem MathCad-Programm "Verbrennung PKV.mcd" durchgeführt (siehe Anlage 1). Folgendes Ergebnis wurden erhalten:

· erforderlicher Erdgasmassenstrom: $\dot{m}_{EG} = 445 \text{ kg/h}$

Solch ein hoher Erdgasmassenstrom von ca. **445 kg/h** würde ein viel zu großer Kostenfaktor bei der Abgasreinigung darstellen.

Eine thermische Verbrennung wird daher nicht empfohlen.

Katalytische Verbrennung:

Die katalytische Nachverbrennung erfolgt bei wesentlich tieferen Temperaturen von **200 bis 500 °C** (Bild 2).

Allerdings muss sichergestellt werden, dass keinerlei Katalysatorgifte wie Schwermetalle und Schwefel im zu reinigenden Abgas enthalten sind, bzw. dass sie vorher daraus entfernt wurden.

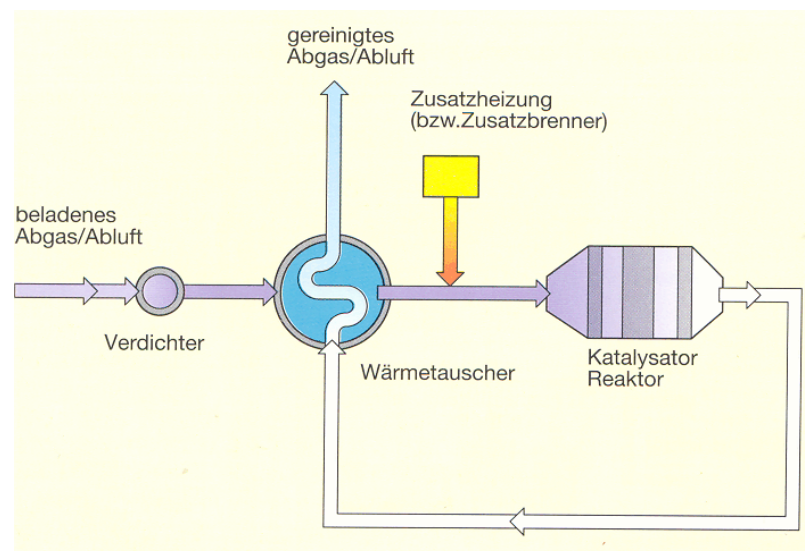


Bild 2 Katalytische Nachverbrennung [4]

Da im Abgas nachweislich Schwefel (wahrscheinlich **SO₂**) enthalten ist, muss vorher dieser Schwefel eliminiert werden. Dafür bietet sich nur eine adsorptive Trennung mit Aktivkohle an, die aber gleichermaßen auch das Methanal binden würde. Daher wäre dann eine nachgeschaltete katalytische Verbrennung überflüssig.

Eine katalytische Verbrennung schließt sich als mögliches Verfahren aus.

3.2. Absorption/Abgaswäsche

Bei der Absorption werden Gaskomponenten in einem flüssigen Waschmedium, dem Absorptionsmittel, aufgenommen. Dabei werden grundsätzlich zwei Verfahren unterschieden:

- Die physikalische Absorption, bei der es zwischen dem Waschmedium und der zu entfernenden organischen Verbindung zu keiner chemischen Reaktion kommt, und
- der chemischen Absorption, bei der eine chemische Reaktion auftritt.

Bei beiden Verfahren muss es zwischen der Gas- und der Waschphase zu einem innigen Kontakt kommen, um eine gute Stoffübertragung zu ermöglichen.

Da wässrige Methanallösungen leicht sauer reagieren (siehe Abschnitt 2.), wird die Löslichkeit von Methanal in alkalischem Wasser (Natronlauge) weiter verbessert. Allerdings kann an dieser Stelle nichts über den pH-Wert und den erforderlichen NaOH-Verbrauch eingeschätzt werden. Auf jeden Fall wird die Möglichkeit der physikalischen Absorption als realistisch eingeschätzt. Das Washwasser müsste nach der Absorption neutralisiert und in der Abwasserreinigungsanlage biologisch aufbereitet werden.

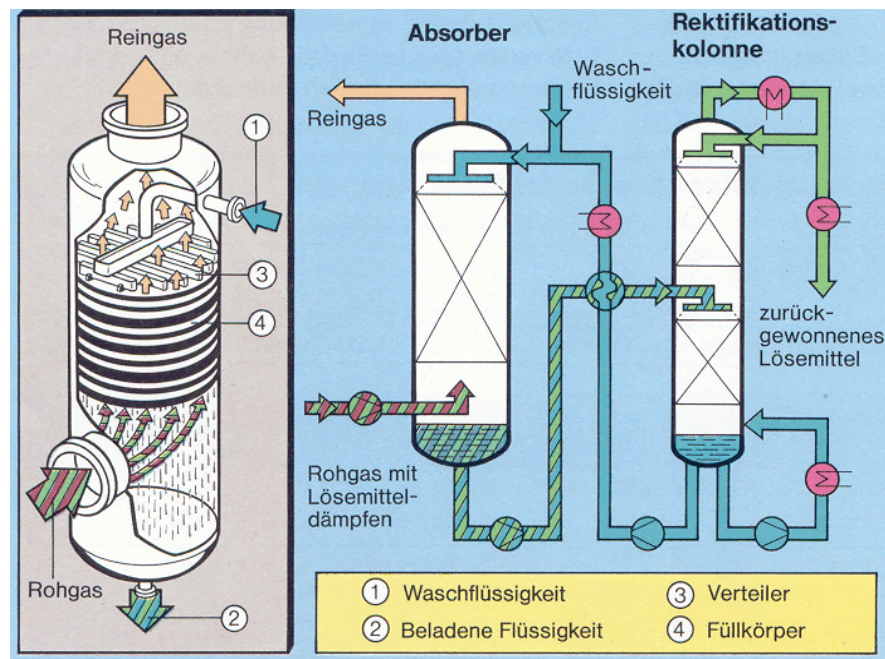


Bild 3 Schema einer kompletten Rückgewinnungsanlage für dampfförmige Lösungsmittel Absorption - Desorption [4]

Im Bild 3 vereinfacht sich das Schema dahingehend, dass zum Entfernen von Methanal nur die Absorptionskolonne erforderlich ist und die anschließende Rektifikation (oder auch Desorptionskolonne) wegfällt.

Im Bild 3 ist eine Absorptionskolonne auch schematisch dargestellt worden.

Die Kolonne kann als Füllkörperkolonne (Filmkolonne) ausgeführt werden, in dem in **3 - 4 m** hohen Schüttschichten die Füllkörper in die Kolonne eingebracht werden. Die Füllkörper haben mit ihrer großen spezifischen Oberfläche die Aufgabe, eine große Kontaktfläche für den Stoffübergang zwischen der ablaufenden flüssigen Waschphase und der aufsteigenden Gasphase zu bilden. Die Schüttschichten liegen auf geeigneten Auflageböden auf, während über den Schüttschichten zur gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung z.B. Düsensysteme angeordnet sind.

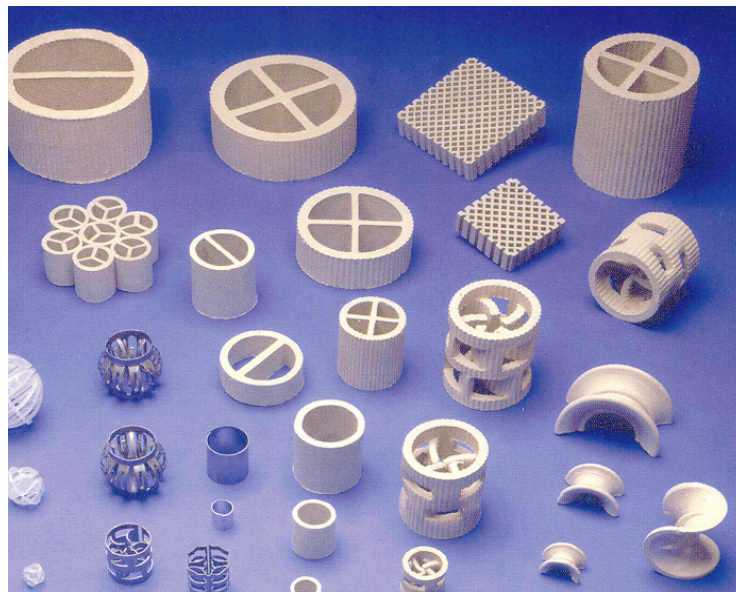


Bild 4 Füllkörper für eine Filmkolonne [5]

Die Füllkörper in den Abmessungen **10 bis 40 mm** können aus Edelstahl, Keramik oder auch aus Kunststoff hergestellt werden (siehe Bild 4).

Die Effizienz von einer Absorption wird maßgeblich durch die Prozessgrößen Temperatur und Druck bestimmt. Grundsätzlich gilt:

Die Absorption soll bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken verlaufen.

Da ein höheres Druckniveau (z.B. **3 - 6 bar**) wegen der damit verbundenen erhöhten apparativen Aufwendungen nicht empfohlen werden kann, muss besonders auf eine starke Abkühlung des zu behandelnden Abgases geachtet werden. Das Abgas aus den Biogasmotoren sollte daher von **180** auf mindestens **25 °C** gekühlt werden. Da in der Fa. XXXXX dafür mehrere Wassernetze genutzt werden können, empfiehlt sich eine mehrstufige Kühlung unter Einbeziehung einer Wärmerückgewinnung.

Im Abschnitt 4. werden dazu überschlägliche Berechnungen für die Größenordnung eines erforderlichen Wärmeübertragers und des erforderlichen Kühlwassermassenstrom vorgenommen.

Wie schon eingangs dargelegt wurde, spielt die zu erwartende Apparategröße als Entscheidungshilfe für das auszuwählendes Verfahren eine wichtige Rolle. Im Fall der Washkolonne sind es die Hauptabmessungen Durchmesser und Höhe. Bekanntlich gibt es einen direkten Zusammenhang des Durchmessers zum Durchsatz des Abgases, welches gewaschen werden soll und der Höhe zur Reinheit des Abgases, d.h. bis auf welche Mindestkonzentration das Methanal abgesenkt werden kann.

Durchmesser der Füllkörperkolonne:

Der notwendige Durchmesser von einer Füllkörperkolonne d_K lässt sich mit Gl(3) berechnen. Hierbei muss nur die Gasphase berücksichtigt werden, weil die flüssige Phase einen wesentlich kleineren Volumenstrom aufweist.

$$d_K = \sqrt{\frac{4 \dot{m}_{AG}}{\pi w_{AG,AP} \rho_{AG}}} \quad (3)$$

Hierin bedeutet $w_{AG,AP}$ die auf den freien Kolonnenquerschnitt bezogene Gasgeschwindigkeit am Arbeitspunkt.

Grundsätzlich werden Füllkörperkolonnen für den Inversionspunkt (Flutungspunkt) w_{AG} ausgelegt, wobei sich beide Geschwindigkeit um den Faktor **0,8** unterscheiden sollten (Gl(4)).

$$w_{AG,AP} = 0,8 w_{AG} \quad (4)$$

Als Gleichung für die Gasgeschwindigkeit am Inversionspunkt w_{AG} geben PLANOWSKI und KAFAROW [6] für die Absorption eine implizite Beziehung Gl(5) an:

$$\lg\left(\frac{3,02 w_{AG}^2 a_{FK} \rho_{AG} \eta_W^{0,16}}{g v_{FK} \rho_W}\right) = 0,022 - 1,75 \left[\frac{\dot{m}_W}{\dot{m}_{AG}} \left(\frac{\rho_{AG}}{\rho_W} \right)^{0,5} \right]^{0,25} \quad (5)$$

In Gl(5) bedeuten \dot{m}_W und \dot{m}_{AG} die Massenströme des Waschwassers und des Abgases.

Der Massenstrom des Waschwassers kann zum gegenwärtigen Stand der Arbeit nur sehr grob abgeschätzt werden. Es ist Thema einer Folgearbeit, diesen Massenstrom zu präzisieren. Einen sehr großen Einfluss auf die Gasgeschwindigkeit hat er allerdings nicht, weil er, wie schon erwähnt, im Vergleich zum Abgasvolumenstrom vernachlässigbar klein ist. Die Größen a_{FK} und v_{FK} stellen Kenngrößen der Füllkörper dar. Sie bedeuten die spezifische Oberfläche und das freie Volumen.

In den Berechnungen wurde von folgenden Daten ausgegangen:

Mengenströme [1]:

- Massenstrom des Waschwassers: $\dot{m}_W = 10.000 \text{ kg/h}$
- Massenstrom des Abgases (feucht): $\dot{m}_{AG} = 11.290 \text{ kg/h}$

Stoffwerte [7]:

- Abgasdichte (Luft 25 °C): $\rho_{AG} = 1,168 \text{ kg/m}^3$
- Wasserdichte (25 °C): $\rho_W = 997 \text{ kg/m}^3$
- dynamische Viskosität des Wassers (25 °C): $\eta_W = 890,8 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$

Füllkörper Raschigringe 15x15x0,3 [8]:

- spezifische Oberfläche: $a_{FK} = 350 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- freies Volumen: $v_{FK} = 0,95 \text{ m}^3/\text{m}^3$

Die Berechnung des Kolonnendurchmessers wurde mit dem Mathcad-Programm "Füllkörperkolonne PKV.mcd" durchgeführt (siehe Anlage 2). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Gasgeschwindigkeit am Inversionspunkt (auf den freien Querschnitt bezogen): $w_{AG} = 2,55 \text{ m/s}$
- Gasgeschwindigkeit am Arbeitspunkt (auf den freien Querschnitt bezogen): $w_{AG,AP} = 2,04 \text{ m/s}$
- Kolonnendurchmesser: $d_K = 1,3 \text{ m}$

Der Kolonnendurchmesser um 1,3 m ist für die betrachtete Trennaufgabe eine realistische Größenordnung.

Höhe der Füllkörperschüttungen:

Die Kolonnenhöhe ist wesentlich unsicherer zu berechnen, weil zum gegenwärtigen Stand der Arbeit einzelne Größen noch unbekannt sind, die z.T. erst aus Versuchen ermittelt werden müssten.

- Unbekannt sind:
- Gleichgewicht Methanal/Abgas (Luft) - Waschwasser (pH-Wert), Anstieg der Kurve **a**
 - theoretische Stufenanzahl n_{th}

Die Höhe der Füllkörperschüttungen **h** in der Kolonne wird nach Gl(6) berechnet:

$$h = n_{th} h_{\ddot{a}q} \tag{6}$$

Hierin bedeuten n_{th} die theoretische Stufenzahl und $h_{\ddot{a}q}$ die äquivalente Höhe einer einzelnen Trennstufe. Diese äquivalente Trennstufenhöhe lässt sich ebenfalls nach einer Gleichung von KAFAROW [9] berechnen.

$$h_{\ddot{a}q} = 19,3 \left(\frac{w_{AG} \rho_{AG}}{\eta_{AG}} \right)^{0,2} a_{FK}^{-1,2} v_{FK} \left(\frac{\dot{m}_{AG}}{\dot{m}_W} \right)^{0,342} \left(\frac{\rho_W}{\rho_{AG}} \right)^{0,19} \left(\frac{\eta_{AG}}{\eta_W} \right)^{0,038} \frac{\ln \frac{\dot{m}_{AG}}{a \dot{m}_W}}{1 - \frac{\dot{m}_{AG}}{\dot{m}_W}} \tag{7}$$

Hierin bedeutet **a** (letzter Term) der Anstieg der Gleichgewichtskurve.

Folgende weitere Daten wurden verwendet:

Stoffwerte:

· dynamische Viskosität des Abgases,

(Luft **25 °C**):

$$\eta_{AG} = 18,48 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$$

Gleichgewicht:

· Anstieg der Kurve (geschätzt):

$$a = 1$$

Kolonne:

· theoretische Stufenzahl (geschätzt):

$$n_{th} = 12$$

Die Berechnung der Kolonnenhöhe wurde ebenfalls mit dem MathCad-Programm "Füllkörperkolonne PKV.mcd" durchgeführt (siehe Anlage 2). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

· äquivalente Höhe einer Trennstufe:

$$h_{\text{äq}} = 1,03 \text{ m}$$

· Höhe der Kolonne (der gesamten

Schüttungen ohne Boden- und Kopfraum):

$$h = 12,32 \text{ m}$$

Die Kolonnenhöhe (Effektivhöhe der Schüttungen) von **12,3 m** ist eine realistische Größenordnung für die Abgaswäsche.

Die effektive Schütthöhe sollte dabei im Bereich von **3 - 4 m** liegen, so dass zwischen den einzelnen Schüttungen das Waschwasser neu verteilt werden kann. Das ist für die gleichmäßige Verteilung des ablaufenden Waschwassers über den mit Füllkörpern gefüllten Kolonnenquerschnitt von großer Bedeutung.

Daher wird sich die Gesamthöhe der Kolonne um diese Abschnitte der Flüssigkeitsverteilungen als auch um einen Boden- und einen Kopfraum vergrößern.

Selbstverständlich muss über hydraulische Berechnungen der Druckverlust der Kolonne ermittelt werden, um Aussagen zu erforderlichen Lüfterleistungen für den Transport des Abgases durch die Kolonne zu erhalten.

Ein erster Kontakt zur Firma VSS-Umwelttechnik GmbH, Troisdorf, einem Anbieter für Absorptionsanlagen, lieferte folgende Lösung:

Es wird ein kombiniertes Verfahren auf der Basis einer Formaldehyd-Wäsche mit Wasser im alkalischen Bereich in Verbindung mit einer Oxidation vorgeschlagen.

Durchmesser der Kolonne: **1.600 mm**

Höhe der Kolonne: **5 - 6 m**

Grundfläche der Kolonne mit Ventilator: **2 x 15 m**

Verbrauch an Natronlauge: **2 - 3 l/h**

Verbrauch an Oxidationsmittel: **< 1 kg/h**

Pumpleistung für die Waschflüssigkeit: **7,5 KW**

Die Kolonnenhauptabmessungen von **1,6 m** für den Durchmesser und **5 - 6 m** für die Höhe liegen in der selben Größenordnung wie die eigenen Berechnungen. Die kleinere Höhe ergibt sich auf Grund der höheren Effizienz durch Verwendung eines Oxidationsmittels.

Selbstverständlich muss geklärt werden um welches Oxidationsmittel es sich handelt und um welche Auswirkungen für die biologische Abwasserreinigung bei der Aufbereitung des Waschwassers zu erwarten sind.

Zur Absorption/Abgaswäsche kann festgestellt werden:

Eine Absorption/Abgaswäsche kann die Reinigungsaufgabe erfüllen. Es wird empfohlen weitere Untersuchungen, insbesondere zum Gleichgewicht (pH-Wert) und zur theoretischen Stufenanzahl, vornehmen zu lassen und Angebote von Anlagenbauern einzuholen.

3.3. Adsorption

Bei der Adsorption werden die zu entfernende Komponenten aus einem Fluid (flüssige oder Gasphase) an eine feste Oberfläche des Adsorptionsmittel gebunden.

Als Adsorptionsmittel kommen Aktivkohle, Kieselgel, Molekularsiebe u.a. in Frage. Z.B. weist Aktivkohle eine innere Oberfläche von **100 bis 1.400 m²/g** auf, und es muss gewährleistet werden, dass das zu reinigende Fluid (hier das Abgas) das Adsorptionsmittel in Schüttschichten sehr gut umströmen kann.

Viele Anwendungsbeispiele ergeben sich für die Gasadsorption mittels Aktivkohle beim Lösungsmittelrecycling von Kohlenwasserstoffen, die Geruchstoffbeseitigung bei der Abluftreinigung und die Entschwefelung von Rauchgasen.

Durch die Beladung des Adsorptionsmittels mit den Gaskomponenten wird dessen Aufnahmevermögen immer geringer und es muss nach Unterschreiten von Grenzwerten komplett ausgetauscht werden. Die Regenerierung ist stets sehr aufwendig und muss bei der Verfahrensprojektierung mit berücksichtigt werden.

Aus verschiedenen Anwendungsfällen ist bekannt, dass vor der Adsorption das zu reinigende Gas entfeuchtet werden muss, was eine weitere zusätzliche Verfahrensstufe darstellen würde. Wie bei der Absorption, so gilt auch hier bei der Adsorption:

Die Adsorption soll bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken verlaufen.

Des weiteren gilt für die Desorption:

Die Desorption soll bei hohen Temperaturen und tiefen Drücken verlaufen.

Im Bild 5 wird eine Festbettkompletanlage mit Adsorption und Desorption schematisch dargestellt, so dass ein Festbettreaktor für die Adsorption genutzt werden kann und der zweite Apparat gleichzeitig zur Regeneration zur Verfügung steht.

Die Regeneration kann sowohl mit Heißdampf als auch mit Heißluft vorgenommen werden.

Vorteilhaft ist, dass bei der Adsorption von Methanal aus dem Abgas auch die Schwefelverbindungen (SO_2) mit entfernt werden können.

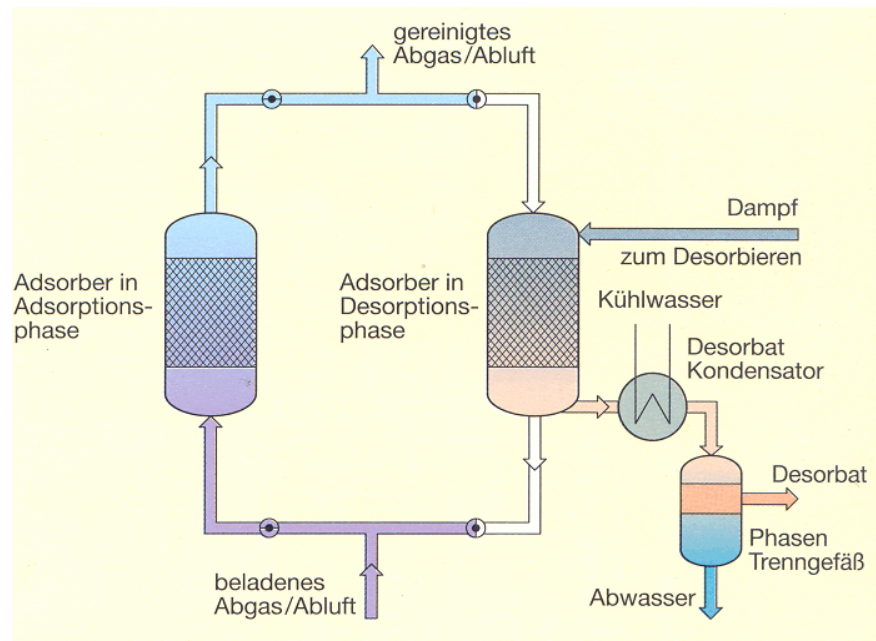


Bild 5 Regenerative Adsorption [4]

Die Firma Eisenmann AG, Böblingen bietet z.B. Adsorptionsräder zur simultanen Adsorption und Desorption an. Danach werden ein Teil der rotierenden Kammern für die Adsorption verwendet, während ein anderer Teil für die Desorption mit Heißluft zur Verfügung stehen. Anschließend wird die beladene Heißluft einer thermischen Nachverbrennung unterzogen.

In den Bildern 6 und 7 [10] sind das Schema der Anlage sowie ein Anwendungsbeispiel zu sehen. Es wird darauf hingewiesen, dass die dargestellten Anlagen für den vorliegenden Fall der Abgasreinigung in der Fa. XXXXX viel zu groß sind.

Adsorptionsrad ADR mit Abluftentsorgung durch TNV

EISENMANN

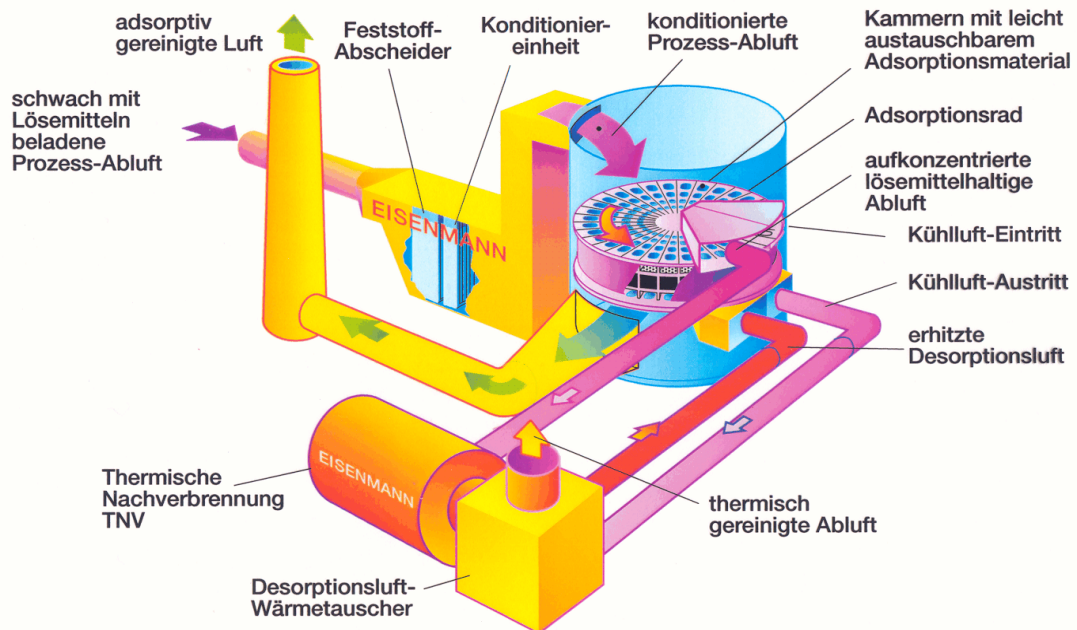


Bild 6 Schema des Adsorptionsrades [10]

Adsorptionsrad / Adsorption Wheel

EISENMANN

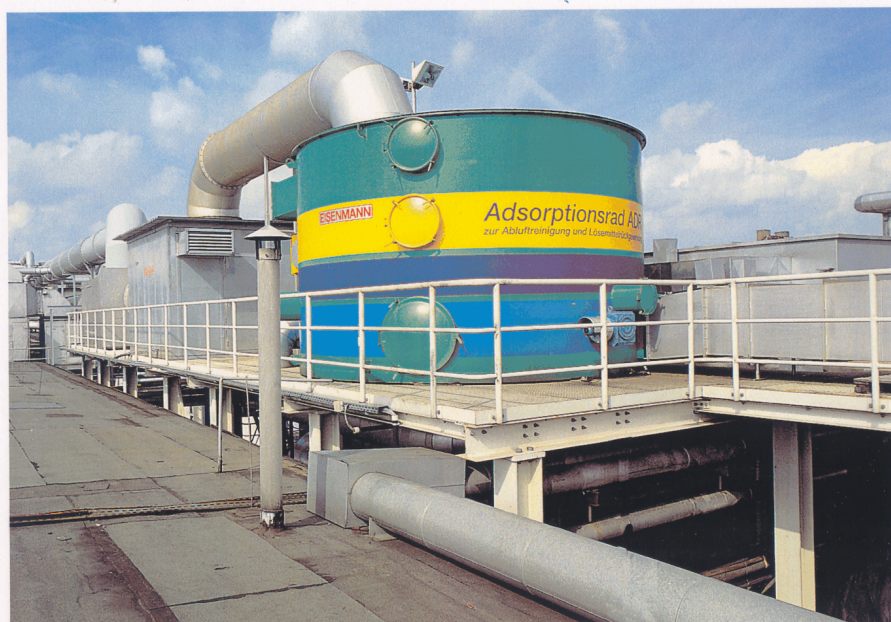


Bild 7 Adsorptionsrad [10]

Die Auslegung einer Adsorptionsanlagen sollte vom Anlagenbauer selbst vorgenommen werden, weil nach jeweiliger Adsorptionsmittelspezifikation unterschiedliche Apparategrößen zu erwarten sind.

Ein erster Kontakt zur Firma Eisenmann AG lieferte folgende Anlagengröße:

- Anfrage mit den Daten:
Formaldehydentfernung von **120** auf **40 mg/Nm³** aus **11.000 kg/h** Abgas.
- Antwort (siehe Anlage 4):
Adsorptionsrad der Außenabmessung: **1.600 x 1.500 mm**, Höhe **1.900 mm**

Die Fa. Pro2 Anlagentechnik GmbH Willich bietet eine komplexes System für die Biogastrocknung, Biogasreinigung und die Abgasreinigung nach einem "Baukastensystem" auf der Basis einer oxidationskatalytischen Reinigung in Verbindung mit einer Aktivkohleadsorption an. Ein Modul des Typs Bonus 40 ist für ein Biogasvolumenstrom von **700 Nm³/h** ausgelegt worden.

Es kann festgestellt werden:

***Eine Adsorption kann die Reinigungsaufgabe erfüllen.
Es wird empfohlen mehrere Angebote von Anlagenbauern
einzuholen, um Risiken besser einschätzen zu können.***

3.4. Biologische Verfahren

Bei den biologischen Verfahren zur Abgasreinigung werden als Apparate im Wesentlichen der Biofilter und der Biowäscher unterschieden. Eine wichtige Voraussetzung für biologische Verfahren ist, dass die aus dem Abgas zu entfernenden Schadstoffe sich biologisch zu **CO₂** und **H₂O** abbauen lassen, was bei Methanal prinzipiell gegeben ist.

Allerdings wirkt Methanal desinfizierend, d.h. bakterientötend. Es muss daher noch recherchiert, bzw. untersucht werden, ob sich genügend abbaufreudige Bakterien bilden werden.

Die Temperatur des Abgases sollte dabei **40 °C** nicht überschreiten, so dass eine vorgeschaltete Abgaskühlung unverzichtbar ist.

Im Allgemeinen benötigen Mikroorganismen Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Phosphor (P) im Verhältnis **100:5:1** sowie ein feuchtes, neutrales Milieu [11].

Biofilter:

Beim Biofilter Bild 8 wird das Abgas durch eine biologisch aktive Schicht geleitet, in der Mikroorganismen (Bakterien, Pilze) wachsen können.

Um optimale Lebensverhältnisse für die Mikroorganismen zu garantieren, muss die Filterschicht hinsichtlich Feuchtigkeit, pH-Wert, Temperatur sowie Sauerstoff- und Nährstoffgehalt überwacht werden und es müssen Einrichtung für deren Regelung vorhanden sein.

Der Platzbedarf (Grundfläche) für einen Biofilter ist erheblich. Der auf den Durchsatz bezogene Platzbedarf liegt üblicherweise im Bereich von **50 bis 250 m³/(m² h)** [11].

Bei einem gewählten Wert von **200 m³/(m² h)** ergibt sich für den Abgasvolumenstrom von **8.778 Nm³/h** eine erforderliche Grundfläche des Biofilters von **43,9 m²**. Diese Fläche ist erwartungsgemäß sehr groß und sie wird noch größer ausfallen, wenn der Wert von **200 m³/(m² h)** weiter verkleinert werden müsste, was mit Untersuchungen noch festzustellen ist.

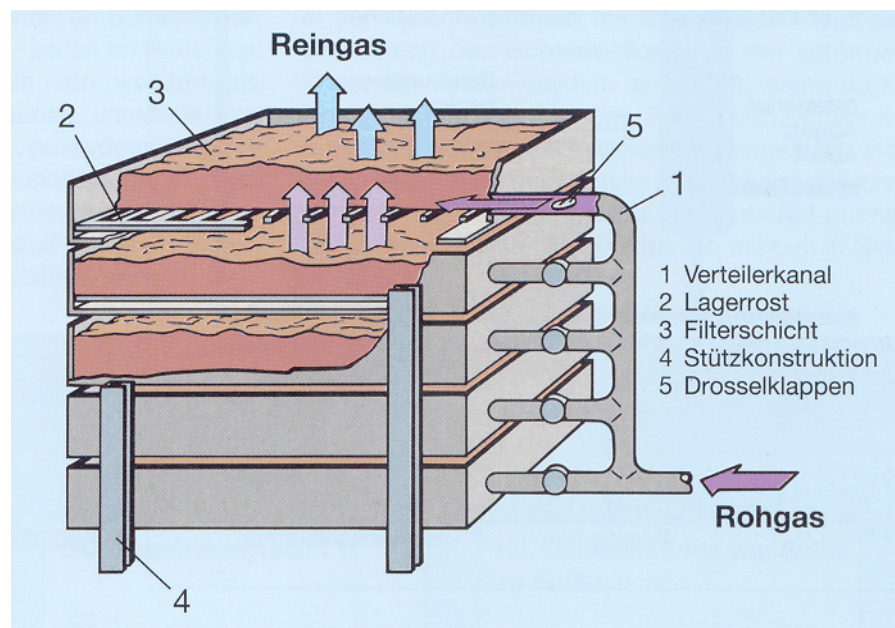


Bild 8 Biofilter [4]

Wegen des großen Platzbedarfes und der weiteren Zusatzeinrichtungen wird ein Biofilter nicht empfohlen.

Biowäscher:

Beim Biowäscher liegen die Mikroorganismen in einem Belebtschlamm suspendiert vor, welcher in einer Waschkolonne mit dem zu reinigenden Abgas in Kontakt gebracht wird (Bild 9).

Die Belebtschlamm suspension absorbiert im Biowäscher die Schadstoffe des Abgases und durch den Kreislauf über die belüfteten Belebungsbecken werden dann diese Schadstoffe abgebaut.

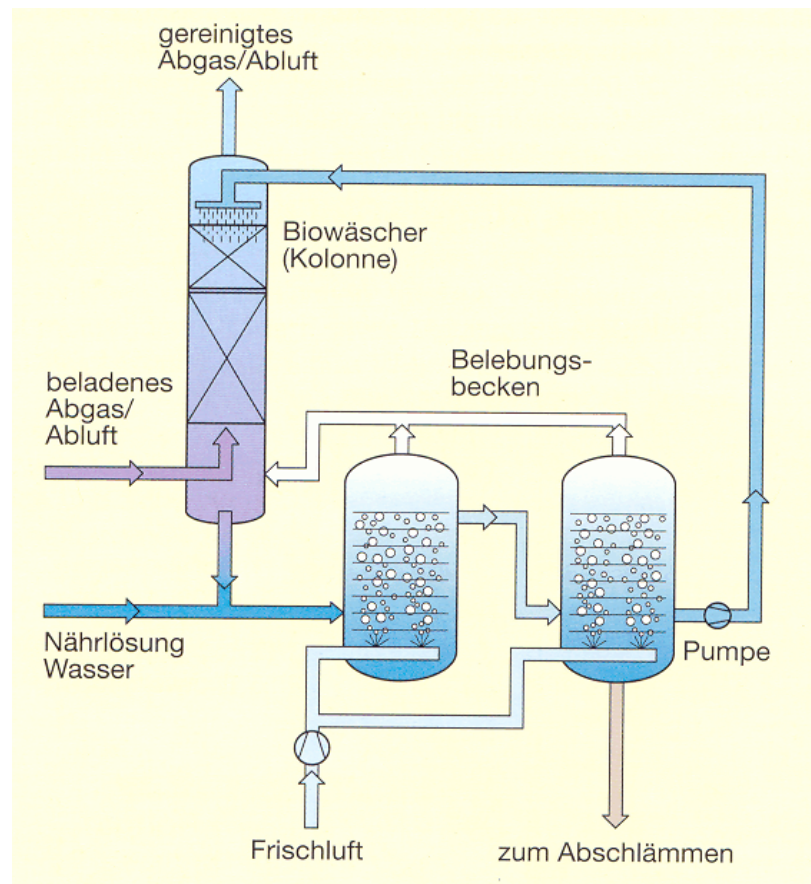


Bild 9 Biowäscher mit Belebungsbecken [4]

Dem Biowäscher kann aus Entfernungsgründen nicht der Belebtschlamm aus der fabrikeyigen Abwasserreinigungsanlage zugeführt werden.

Der Aufbau einer zweiten Belebtschlammanlage in der Fa. XXXXX, die wahrscheinlich auch sehr klein ausfallen würde, ist deshalb sehr störanfällig und daher nicht zu empfehlen.

Die Anwendung eines Biowäschers wird daher nicht empfohlen.

Allerdings kann bei der Abgasreinigung die biologische Abwasserreinigungsanlage dann eine wichtige Rolle spielen, wenn bei einer Abgaswäsche (Absorption) das mit Methanal beladene Abwasser über die betrieblichen Abwasserkanäle der Belebtschlammanlage zugeführt wird. Die toxische Wirkung des Methanals auf Bakterien muss daher vorher eingeschätzt werden.

4. Abgaskühlung

Wie schon erwähnt, sollte das Abgas aus den Biogasmotoren von **180** auf mindestens **25 °C** abgekühlt werden, um sowohl für die Adsorption mittels Aktivkohle als auch für die Absorption/Gaswäsche mit Wasser günstige Prozessbedingungen zu erhalten. Die Möglichkeit der Wärmerückgewinnung dabei ist bereits genannt worden.

In diesem Abschnitt soll überschlägig ein Wärmeübertrager als einstufiger Apparat dimensioniert werden, um für die erforderliche Größenordnung (Platzbedarf) Hinweise zu erhalten. Zur Vereinfachung wurden als Medien Luft und Wasser verwendet.

Die Dimensionierung basiert auf folgenden Gln(8) bis (12), [12]:

- Wärmestrom \dot{Q} :

$$\dot{Q} = \dot{m}_{AG} c_{p,AG} (t_{Anf} - t_{End})_{AG} \quad (8)$$

$$\dot{Q} = k A \Delta T_m \quad (9)$$

- Kühlwasserstrom \dot{m}_{KW} :

$$\dot{m}_{KW} = \frac{\dot{Q}}{c_{p,KW} (t_{End} - t_{Anf})_{KW}} \quad (10)$$

- Wärmedurchgangszahl k :

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{AG}} + \frac{\Delta x}{\lambda_{St}} + \frac{1}{\alpha_{KW}}} \quad (11)$$

- mittlere Triebkraft ΔT_m :

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_{gro\beta} - \Delta T_{klein}}{\ln \frac{\Delta T_{gro\beta}}{\Delta T_{klein}}} \quad (12)$$

In den Berechnungen wurde von folgenden Daten ausgegangen:

Mengenstrom [1]:

· Massenstrom des Abgases (feucht): $\dot{m}_{AG} = 11.290 \text{ kg/h}$

Stoffwerte [7]:

· spezifische Wärmekapazität (Luft 100 °C): $c_{p,AG} = 1.012 \text{ J/(kg K)}$

· spezifische Wärmekapazität (Kühlwasser 25 °C): $c_{p,KW} = 4.180 \text{ J/(kg K)}$

Temperaturen der Medien [1]:

- Anfangstemperatur des Abgases: $T_{AG,Anf} = 180 \text{ °C}$
- Endtemperatur des Abgases: $T_{AG,End} = 25 \text{ °C}$
- Anfangstemperatur des Kühlwassers: $T_{KW,Anf} = 12 \text{ °C}$
- Endtemperatur des Kühlwassers: $T_{KW,End} = 45 \text{ °C}$

Intensitätsgrößen [12]:

- Wärmeübergangskoeffizient des Abgases: $\alpha_{AG} = 100 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$
- Wärmeübergangskoeffizient des Kühlwassers: $\alpha_{KW} = 4.000 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$
- Wärmeleitfähigkeit der Wärmeübertrager-
Fläche (Edelstahl): $\lambda_{St} = 11 \text{ W/(m K)}$

Geometrie:

- Wandstärke der Wärmeübertragerfläche
(ohne Verschmutzungen): $\Delta x = 2,5 \text{ mm}$

Die Berechnung des Wärmeübertragerfläche wurde mit dem MathCad-Programm "Wärmeübertragung PKV.mcd" durchgeführt (siehe Anlage 3). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Wärmestrom: $\dot{Q} = 491,9 \text{ kW}$
- mittlere Triebkraft bei Gegenstrom: $\Delta T_m = 52,13 \text{ K}$
- Wärmedurchgangskoeffizient: $k = 95,4 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$
- erforderliche Wärmeübertragerfläche: $A = 98,9 \text{ m}^2$
- Kühlwasserstrom: $\dot{m}_{KW} = 12.840 \text{ kg/h}$

Die Größenordnung der erforderlichen Wärmeübertragerfläche liegt bei ca. **100 m²**.

Eine erste Anfrage bei der Firma Renzmann & Grünwald GmbH ergab:

- Nennweite: **200 mm**
- Baulänge: **6,5 m**
- Kühlwasserstrom: **10 kg/s \approx 36 m³/h**
- Wärmeübertragerfläche: **21,5 m² als Rippenrohre**

Die Wärmeübertragerfläche von ca. **22 m²** steht nicht im Widerspruch zur selbst berechneten Fläche von knapp **100 m²**, weil hier Rippenrohre verwendet wurden und der Kühlwasserstrom wesentlich höher lag. Außerdem wurde mit einer Wasseraustrittstemperatur von $T_{KW,End} = 24 \text{ °C}$ gerechnet.

5. Zusammenfassung

Aus verschiedenen Verfahren zur Abgasreinigung wurden die Absorption/Abgaswäsche und die Adsorption als erfolgversprechend ausgewählt.

Für die Absorption würde Waschwasser im alkalischen Bereich (Natronlauge) in Frage kommen. Überschlägliche Apparateabmessungen für eine Füllkörperkolonne ergaben folgenden Hauptabmessungen:

Durchmesser der Kolonne: **1,3 m**

Höhe der Füllkörperschüttungen: **12,3 m**

Die Höhe der Kolonne vergrößert sich dann noch durch je einen Kopf- und Bodenraum sowie um die Bereiche der Waschwasserverteilung zwischen den Schüttungen. Zur Präzisierung der Hauptabmessungen der Kolonne müssen weitere Versuch durchgeführt werden und die Anlagenbauer mit einbezogen werden. Die Einbindung der mit Methanal (Formaldehyd) belasteten alkalischen Abwässer in die Abwasserreinigungsanlage muss ebenfalls noch untersucht werden.

Eine von der Firma VSS-Umwelttechnik GmbH vorgeschlagene Lösung basiert auf der Basis einer Formaldehyd-Wäsche mit Wasser im alkalischen Bereich in Verbindung mit einer Oxidation (Oxidationsmittel unbekannt). Danach soll die Kolonne folgende Abmessungen aufweisen:

Durchmesser der Kolonne: **1.600 mm**

Höhe der Kolonne: **5 - 6 m**

Zur Reinigung des Abgases ist die Adsorptionsstufe z.B. mit Aktivkohle stets mit einer Regenerierungsstufe zu einer Gesamtanlage zu kombinieren. Hier kommen sowohl Festbetтанlagen als auch Adsorptionsräder in Frage. Die Fa. Eisenmann AG empfiehlt ein Adsorptionsrad der Größenordnung **1.600 x 1.500 mm** der Höhe **1.900 mm**. Die Fa. Pro2 Anlagentechnik bietet ein komplexes Biogas- und Abgasreinigungssystem an.

Für die absorptive und die adsorptive Reinigung ist die vorhergehende Abgaskühlung von großer Bedeutung, weil sowohl die Abgaswäsche als auch die Adsorption nur bei tiefer Temperatur verlaufen können. Mit überschläglichen Berechnungen ist ermittelt worden, dass der erforderliche Wärmeübertrager eine Fläche von ca. **100 m²** aufweisen muss. Der Kühlwasserstrom beträgt **12.840 kg/h**.

Die Fa. Renzmann & Grünewald GmbH berechnet überschläglich einen Kühler von ca. **22 m²** bei Verwendung von Rippenrohren und bei einem Kühlwasserstrom von **36 m³/h**.

6. Symbolverzeichnis

Symbole:

A	Wärmeübertragerfläche	m^2
a	Anstieg der Gleichgewichtskurve	-
a_{FK}	spezifische Oberfläche der Füllkörper	m^2/m^3
c_p	isobare, spezifische Wärmekapazität	$J/(kg\ K)$
d_K	Kolonndurchmesser	m
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
H	Heizwert	$kJ/kg; MJ/kg$
h	Höhe der Kolonne	m
h_{aq}	Höhe einer Trennstufe	m
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$W/(m^2\ K)$
\dot{Q}	Wärmestrom	W
M	Molmasse	$kg/kmol$
\dot{m}	Massenstrom	$kg/s; kg/h$
n_{th}	theoretische Stufenzahl	-
\dot{Q}	Wärmestrom	W
t, T	Temperatur	$^{\circ}C, K$
ΔT_m	mittlere Triebkraft	K
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
V_{FK}	freies Volumen der Füllkörper	m^3/m^3
w	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
y	Massenanteil, Massenprozent	-, Mass-%
Δx	Wandstärke	m
α	Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2\ K)$
η	dynamische Viskosität	$N\ s/m^2; Pa\ s$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$W/(m\ K)$
ρ	Dichte	kg/m^3

Indices unten:

Anf, End	Anfang, Ende
AG	Abgas
AP	Arbeitspunkt
EG	Erdgas
KW	Kühlwasser
W	Waschwasser
St	Stahl

Indices oben:

\bar{x}	Mittelwert
-----------	------------

7. Literaturverzeichnis

- [1] Fa. XXXXX(Auftraggeber): Datenblätter, diverse Kontakte
- [2] Wikipedia: Die freie Enzyklopädie;
<http://de.wikipedia.org/wiki/methanal>
- [3] Chemiekaliendatenbank: http://www.seilnacht.com/Chemie/ch_forma.htm
- [4] Autorenkollektiv: Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung
Der Chemie und der Biologischen Chemie
Umweltbereich Luft, Textheft 22; Frankfurt 1995[
- [5] Füllkörper: Vereinigte Füllkörper-Fabriken GmbH
56230 Ransbach-Baumbach
Rheinstr. 176
- [6] Weiß, S.; u.a.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden
Ausrüstungen und ihre Berechnung
Teil 2: Thermisches Trennen
VCH Verlagsgesellschaft mbH
Weinheim 1986
- [7] VDI-Wärmeatlas: VDI-Verlag Düsseldorf 1988
- [8] Füllkörper Raschigringe: Datenblatt Metall-Füllkörper
Raschig GmbH
Mundenheimer Str. 100
67061 Ludwigshafen
- [9] Adolphi, Adolphi: Grundzüge der Verfahrenstechnik
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig 1970
- [10] Eisenmann: Wasser-Boden-Luft, 1-2/2006; S. 35
Saubere Luft in der Produktion
- [11] Nitsche, M.: Gesellschaft für Verfahrens-, Wärme- und
Umwelttechnik
Sonderdruck aus WLB-Zeitschrift für
Umwelttechnik, Nr. 5 1995
- [12] Fuhrmann, H.; u.a.: Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden
Apparate und ihre Berechnung
Teil 1: Wärmeübertrager
VCH Verlagsgesellschaft mbH
Weinheim 1986

8. Anhang Anlagen 1 bis 3 (MathCad-Arbeitsblätter)

Prof. Dr. B. Winter
FH Wilhelmshaven

Datei: Verbrennung PKV.mcd
10.09.09

Anlage 1

Thermische Verbrennung für die Abgasreinigung

$$H_{EG} := 44050 \text{ kJ/kg}$$

$$H := 1800 \text{ kJ/kg}$$

- Massenanteile des Erdgases und des Abgases in der Gasgemisch:

$$y_{EG} := \frac{H}{H_{EG}}$$

$$y_{EG} = 0.041$$

$$y_{AG} := 1 - y_{EG}$$

$$y_{AG} = 0.959$$

- Massenstrom des gesamten Gasgemisches:

$$m_{AG} := 10446 \text{ kg/h}$$

$$m_{ges} := \frac{m_{AG}}{y_{AG}}$$

$$m_{ges} = 1.089 \times 10^4 \text{ g/h}$$

- erforderlicher Ergasmassenstrom:

$$m_{EG} := y_{EG} \cdot m_{ges}$$

$$m_{EG} = 445.037 \text{ kg/h}$$

- 1 -

Prof. Dr. B. Winter
FH Wilhelmshaven

Datei: Füllkörperkolonne PKV.mcd
10.09.09

Anlage 2

Füllkörperkolonne für die Abgasreinigung

- Stoffdaten (Wasser, Luft, 25 °C):

$$\rho_{AG} := 1.168 \quad \text{kg/m}^3$$

$$\rho_W := 997 \quad \text{kg/m}^3$$

$$\eta_{AG} := 18.48 \cdot 10^{-6} \quad \text{Pa s}$$

$$\eta_W := 890.8 \cdot 10^{-6} \quad \text{Pa s}$$

- Daten der Füllkörper (Raschigringe: 25 x 25 x 0,5):

$$a_{FK} := 220 \quad \text{m}^2/\text{m}^3$$

$$v_{FK} := 0.95 \quad \text{m}^3/\text{m}^3$$

- theoretische Stufenanzahl der Kolonne (geschätzt):

$$n_{th} := 12$$

- Massenströme:

$$m_{AG} := 11290 \text{ kg/h}$$

$$m_W := 10000 \text{ kg/h}$$

- Erdbeschleunigung:

$$g := 9.81 \text{ m/s}^2$$

- mittlerer Anstieg der Gleichgewichtskurve (geschätzt):

$$a := 1$$

- Gasgeschwindigkeit am Inversionspunkt:

$$w_{AG} := \left[\frac{g \cdot v_{FK}^3 \cdot (\rho_W - \rho_{AG})}{3.02 \cdot a_{FK} \cdot \rho_{AG} \cdot \eta_W^{0.16}} \right]^{0.10} \cdot \left[0.022 - 1.75 \cdot \left(\frac{m_W}{m_{AG}} \right)^{0.25} \cdot \left(\frac{\rho_{AG}}{\rho_W} \right)^{0.125} \right]^{0.5}$$

$$w_{AG} = 2.55 \quad \text{m/s}$$

- Gasgeschwindigkeit am Arbeitspunkt (80%):

$$w_{AG.AP} := 0.8 \cdot w_{AG}$$

$$w_{AG.AP} = 2.04 \quad \text{m/s}$$

- 2 -

- Durchmesser der Kolonne:

$$d_K := \left(\frac{m_{AG} \cdot 4}{w_{AG} \cdot A_P \cdot \pi \cdot \rho_{AG} \cdot 3600} \right)^{0.5}$$

$$d_K = 1.295 \quad \text{m}$$

- Äquivalente Höhe einer Trennstufe:

$$bb := \left(\frac{\ln \left(\frac{m_{AG}}{a \cdot m_W} \right)}{1 - \frac{m_W}{a \cdot m_{AG}}} \right)$$

$$h_{\ddot{a}q} := 19.3 \cdot \left(\frac{w_{AG} \cdot A_P \cdot \rho_{AG}}{\eta_{AG}} \right)^{0.2} \cdot a_{FK}^{-1.2} \cdot v_{FK} \cdot \left(\frac{m_{AG}}{m_W} \right)^{0.342} \cdot \left(\frac{\rho_W}{\rho_{AG}} \right)^{0.19} \cdot \left(\frac{\eta_{AG}}{\eta_W} \right)^{0.038} \cdot bb$$

$$h_{\ddot{a}q} = 1.027 \quad \text{m}$$

- Höhe der Kolonne (ohne Boden- und Kopfraum):

$$hr := n_{th} \cdot h_{\ddot{a}q}$$

$$hr = 12.323 \quad \text{m}$$

Prof. Dr. B. Winter
FH Wilhelmshaven

Datei: Wärmeübertragung PKV.mcd
10.09.09

Wärmeübertrager für die Abgasreinigung

- Wärmestrom:

$$m_{AG} := 11290 \text{ kg/h}$$

$$c_{p,AG} := 1012 \text{ J/(kg K)}$$

$$t_{AG,Anf} := 180 \text{ °C}$$

$$t_{AG,End} := 25 \text{ °C}$$

$$Q := \frac{m_{AG}}{3600} \cdot c_{p,AG} \cdot (t_{AG,Anf} - t_{AG,End})$$

$$Q = 4.919 \times 10^5 \text{ W}$$

- Wärmedurchgangszahl:

$$\alpha_{AG} := 100 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$$

$$\alpha_{KW} := 4000 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$$

$$\lambda_{St} := 11 \text{ W/(m K)}$$

$$\Delta x := 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$k := \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{AG}} + \frac{\Delta x}{\lambda_{St}} + \frac{1}{\alpha_{KW}}}$$

$$k = 95.445 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$$

- mittlere Triebkraft (Gegenstrom):

$$t_{KW,Anf} := 12 \text{ °C}$$

$$t_{KW,End} := 45 \text{ °C}$$

$$\Delta t_{\text{gro\ss}} := t_{AG,Anf} - t_{KW,End}$$

$$\Delta t_{\text{gro\ss}} = 135 \text{ °C}$$

$$\Delta t_{\text{klein}} := t_{AG,End} - t_{KW,Anf}$$

$$\Delta t_{\text{klein}} = 13 \text{ °C}$$

$$\Delta T_m := \frac{(\Delta t_{\text{gro\ss}} - \Delta t_{\text{klein}})}{\ln\left(\frac{\Delta t_{\text{gro\ss}}}{\Delta t_{\text{klein}}}\right)}$$

$$\Delta T_m = 52.13 \text{ K}$$

- 2 -

- Wärmeübertragungsfläche:

$$A := \frac{Q}{k \cdot \Delta T_m}$$

$$A = 98.871 \text{ m}^2$$

- erforderlicher Kühlwasserstrom:

$$c_{p,KW} := 4180 \text{ J/(kg K)}$$

$$m_{KW} := \frac{Q \cdot 3600}{c_{p,KW} (t_{KW.End} - t_{KW.Anf})}$$

$$m_{KW} = 1.284 \times 10^4 \text{ kg/h}$$