

ADSORPTIVE SCHWEFELWASSERSTOFFENTFERNUNG AUS BIOGAS – EINFLUSS VON GASFEUCHTE UND SAUERSTOFFGEHALT AUF DEN ADSORPTIONSPROZESS

Thomas Mehlhorn, Anja Gerbeth, Bernhard Gemende

ABSTRACT

Gegenstand der vorliegenden Publikation ist die adsorptive Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas – im Besonderen Untersuchungen zum Einfluss von Gasfeuchte und Sauerstoffgehalt auf den Adsorptionsprozess. Nach einem kurzen einleitenden Überblick zur Problematik werden die vergleichend untersuchten Adsorbentien und die genutzte Versuchsanlage im Labormaßstab sowie die Ergebnisse der Laborversuche zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Prüfgasgemischen bei Variation der Gasfeuchte sowie des Sauerstoffgehaltes vorgestellt.

1. EINLEITUNG

Biogas stellt zurzeit einen der bekanntesten und am häufigsten verwendeten regenerativen Energieträger dar. Das Haupteinsatzgebiet des Gases ist gegenwärtig die Nutzung als Treibstoff für Blockheizkraftwerke (BHKW), seltener auch für Mikro-Gasturbinen, in Zusammenhang mit der dezentralen Erzeugung elektrischer Energie. Ein weiterer Trend geht derzeit in Richtung der Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in Erdgasnetze. Zukünftig wird Biogas eine immer größere Rolle als Brenngas für den Betrieb von Brennstoffzellen einnehmen.

Um den Energieträger Biogas zu nutzen, ist in den meisten Fällen eine Aufbereitung unumgänglich. Würden Schadgase durch die Aufbereitung nicht entfernt oder vermindert, hätte dies Störungen im Anwendungsprozess oder sogar die Zerstörung von Anlagen zur Folge.

2. GRUNDLAGEN

2.1. Biogas

Als Biogas wird ein Gasgemisch bezeichnet, das beim anaeroben biologischen Abbau von organischen Substraten entsteht. Der Abbauprozess läuft mehrstufig ab und es sind mehrere Mikroorganismengruppen daran beteiligt.

Die Gaszusammensetzung ist abhängig von den eingesetzten Substraten sowie den sonstigen Prozessparametern des Fermentationsprozesses. Im Wesentlichen besteht Biogas aus Methan und Kohlendioxid in unterschiedlichem Verhältnis. Weitere Bestandteile sind Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff sowie diverse Gase in Spurenkonzentrationen.

Eine große Problematik stellt der im Biogas vorkommende Schwefelwasserstoff (H_2S) dar. Er ist ein hochtoxisches und stark korrosives Gas. Bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff (z. B. in Motoren von BHKWs) entstehen zusätzlich noch stark umweltgefährdende Stickoxide (SO_x). Der typische Konzentrationsbereich von Schwefelwasserstoff im Biogas liegt zwischen 100 und 5000 ppm, in Extremfällen bis zu 30000 ppm. [1/ S. 11]

2.2. Entschwefelung von Biogas

Für die Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas oder zumindest für eine Verringerung der H_2S -Konzentration, steht eine Vielzahl von Verfahren zur Verfügung. Es besteht einerseits die Möglichkeit, die Entstehung von H_2S während des Biogasbildungsprozesses zu vermindern oder andererseits die Variante, das Schadgas nachträglich aus dem Biogas zu entfernen.

Neben biologischen Gasentschwefelungsverfahren, bei denen schwefelbindende Bakterien zum Einsatz kommen, basiert eine Vielzahl von Verfahren auf Ab- und Adsorptionsvorgängen. Bei absorptiven Verfahren werden mittels einer Waschflüssigkeit Bestandteile aus dem Gas entfernt. Kommt es zur Anwendung eines adsorptiven Verfahrens, wird eine Feststoffschüttung (Bett) durchströmt. Je nach den spezifischen Eigenschaften des eingesetzten Feststoffes werden unter Nutzung physikalischer Bindungskräfte und ggf. zusätzlich stattfindender chemischer Reaktionen bestimmte Gasbestandteile aus dem Biogas abgetrennt.

2.3. Adsorption

Bei der Adsorption handelt es sich um ein thermisches Trennverfahren unter Anwesenheit eines Zusatzstoffes (Adsorptionsmittel) [2/ S. 767]. Man versteht darunter die Anlagerung und Bindung bestimmter Komponenten aus Flüssigkeits- und Gasgemischen an der Oberfläche poröser und grenzflächenaktiver Feststoffe.

Hinsichtlich der Art der Anlagerung unterscheidet man zwischen der physikalischen Adsorption (Physisorption) und der chemischen Adsorption (Chemisorption). Die Physisorption beruht auf den Wechselwirkungskräften zwischen der aufnehmenden Feststoffoberfläche des Adsorbens und den Adsorptivmolekülen. Zu diesen Kräften gehören elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte. Liegt eine chemische Wechselwirkung vor, d. h. kommt es zu einer Art chemischer Bindung zwischen Adsorptiv und Adsorbensoberfläche, so spricht man von Chemisorption [2/ S. 768 f.].

3. MATERIALEN UND METHODEN

Um das Adsorptionsverfahren so effizient wie möglich zu gestalten, ist es notwendig, ein Optimum von Standzeit, Verbrauch und Ausnutzung des eingesetzten Adsorbens zu ermitteln.

Ziel der vorgestellten Versuche war es, die Einflüsse der Gasfeuchte und des Sauerstoffgehaltes von Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasgemischen auf dessen Adsorption an verschiedenen Adsorbentien zu charakterisieren.

Durchgeführt wurden mehrere Versuchsreihen mit modifizierter Aktivkohle (KI sowie KOH imprägniert) und eisenhaltigen Adsorbentien (Abb. 1) im Labormaßstab.



Abb. 1 – Verwendete Adsorbentien

Für die Versuche wurden verschiedene, synthetisch hergestellte Prüfgasgemische genutzt. Es kamen Gasgemische mit Luft bzw. Stickstoff als Trägergas zum Einsatz. Diese wiesen einen H_2S -Anteil von ca. 1000 ppm auf. Die Labor-Versuchsanlage, die für die Testung der Adsorbentien genutzt wurde, ist in Abb. 2 dargestellt.

Mittels mehrerer Schwebekörperdurchflussmesser konnte der Prüfgasvolumenstrom gemessen und reguliert werden. Weiterhin bestand die Möglichkeit, den Gasstrom mit Druckluft oder Stickstoff zu verdünnen und Teilströme zu befeuchten. Nach Durchströmen des Adsorbentbettes (Durchmesser 25 mm bzw. 15 mm, Betthöhe 80 mm) wurde die Restkonzentration des Gases an Schwefelwasserstoff mittels einer elektrochemischen Messzelle (Mehrgasmessgerät Dräger X-am 7000) und die Gasfeuchte

mittels kapazitivem Feuchtesensor, angeschlossen an einen Mehrkanal-Datenlogger (Ahlborn Almemo 2890-9), kontinuierlich gemessen. Beide Geräte besitzen einen internen Speicher zur Aufzeichnung der Messwerte. Des Weiteren wurden Umgebungsdruck und -temperatur erfasst und zur Umrechnung der Gasparameter auf Normbedingungen herangezogen.

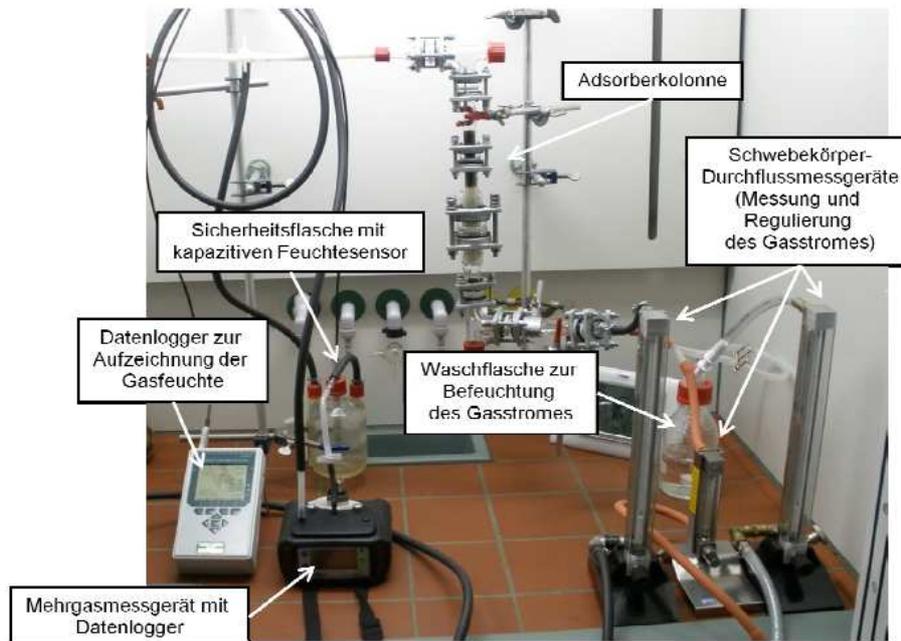


Abb. 2 – Labor-Versuchsanlage zur Testung der Adsorbenzien

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse der Versuche zum Einfluss von Sauerstoffgehalt und Gasfeuchte auf die Adsorption von Schwefelwasserstoff vorgestellt.

Die Grundlage der Vergleiche bildet die sogenannte Durchbruchbeladung. Diese gibt an, wie viel Schwefelwasserstoff pro Gramm Adsorbens zum Zeitpunkt der ersten messbaren Schwefelwasserstoffkonzentration im Gas (bei diesen Versuchen i. d. R. 2 ppm) nach Passieren des Adsorbensbettes am Adsorbens adsorbiert wurde. Für die Berechnung der Beladung $X_i(t)$ gilt allgemein die Gleichung:

$$X_i(t) = \frac{\dot{V} \cdot c_{i,E}}{m_A} \int_0^t \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,E}} \right) dt$$

\dot{V} ... Volumenstrom Rohgas

$c_{i,E}$... Eingangsmassenkonzentration Komponente i im Rohgas

m_A ... Adsorbensmasse

t ... Zeit (Versuchsdauer) – für die Berechnung der Durchbruchbeladung die Zeit bis zur Ermittlung einer Reingaskonzentration von 2 ppm H_2S

4.1. Ergebnisse der Versuche mit modifizierter Aktivkohle

Bei den in Abbildung 3 dargestellten Versuchsergebnissen ist zu erkennen, dass bei der Verwendung von Stickstoff sowohl als Trägermedium als auch zur Verdünnung keine relevante Verbesserung des Adsorptionsvorgangs bei befeuchtetem Gasstrom eintritt.

Wird nun das Prüfgas mit dem Trägermedium Stickstoff weiterhin genutzt, jedoch für den Verdünnungsgasstrom Luft verwendet, kann man eine Steigerung der Beladung um das 1,3-fache bei feuchtem Gas feststellen. Der sich einstellende Sauerstoffgehalt im Reingas lag bei diesen Versuchen im Mittel bei 5 Vol.-%.

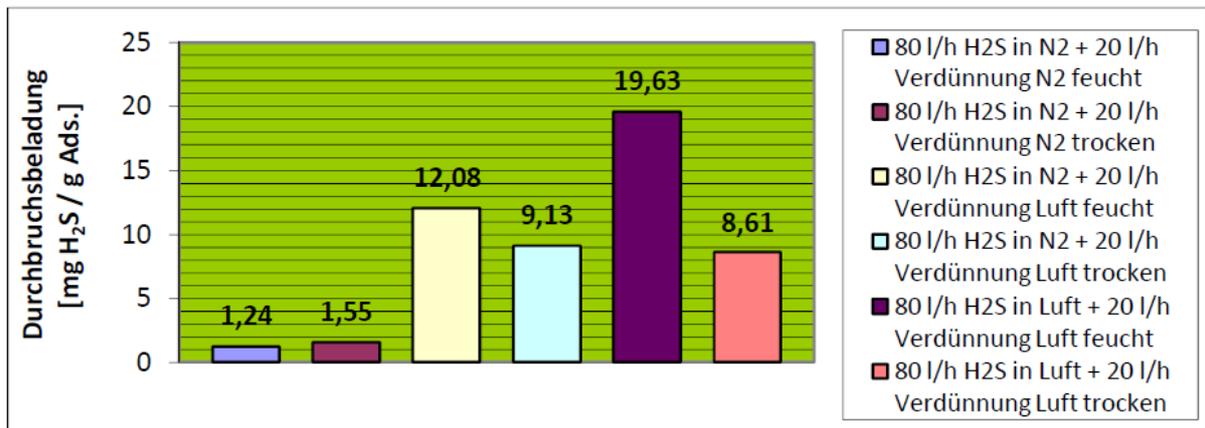


Abb. 3 – Durchbruchbelastungen für modifizierte Aktivkohle

Bei weiteren Versuchen wurde als Trägergas für den Schwefelwasserstoff, synthetische Luft verwendet und weiterhin auch Luft für den Verdünnungsstrom. Somit entspricht der Sauerstoffgehalt des Rohgases dem von Luft und liegt bei ca. 21 Vol.-%. Hier nun erhöhte sich die Beladung der Aktivkohle bei befeuchtetem Verdünnungsluftstrom um das 2,3-fache gegenüber der Versuchsvariante mit trockenem Gas. Gegenüber den Versuchen mit N₂ als Prüfgassträgermedium und feuchtem Verdünnungsgasstrom konnte ca. die 16-fache Beladung erreicht werden.

4.2. Ergebnisse der Versuche mit dem eisenhaltigen Adsorbens A

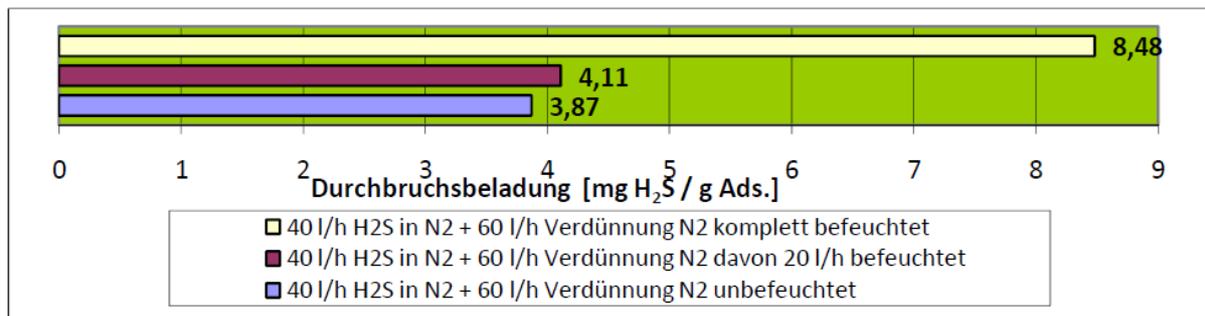


Abb. 4 – Durchbruchbelastungen für eisenhaltiges Adsorbens A

Im Unterschied zu den vorangegangenen Versuchen mit modifizierter Aktivkohle wird nachstehend für das eisenhaltige Adsorbens A nur der Einfluss der Gasfeuchte diskutiert. Als Trägergas für den Schwefelwasserstoff sowie zur Verdünnung wurde Stickstoff verwendet. Die Abbildung 4 zeigt, dass sich ein befeuchteter Verdünnungsgasvolumenstrom von nominell 60 l/h, d. h. eine sich einstellende Rohgasfeuchte von über ca. 60 % (r. F.), positiv auf die Schwefelwasserstoffadsorption auswirkt und sich die Beladung im Vergleich mit einem unbefeuchteten Gasstrom um das 2,2-fache erhöht.

4.3. Ergebnisse der Versuche mit dem eisenhaltigen Adsorbens B

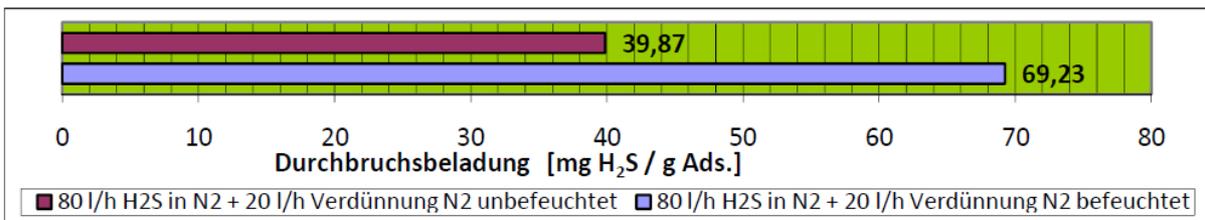


Abb. 5 – Durchbruchbelastungen für eisenhaltiges Adsorbens B

Auch bei den Versuchen mit dem ebenfalls eisenhaltigen Adsorbens B konnte, wie in der Abbildung 5 zu sehen ist, eine um den Faktor 1,7 höhere Beladung bei befeuchtetem Gasstrom festgestellt werden.

Hier jedoch schon bei einem befeuchteten Verdünnungsgasvolumenstrom von nominell 20 l/h, also einer sich einstellenden Rohgasfeuchte von ca. 20 % (r. F.)

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Ergebnisse der durchgeführten Laborversuche zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Prüfgasgemischen unter Nutzung verschiedener Adsorbentien zeigen, dass sich höhere Feuchte- und Sauerstoffgehalte des Gasstromes positiv auf den Sorptionsprozess auswirken. Es kommt durchweg zu einer merklichen Erhöhung der Sorptionskapazität (ausgedrückt durch eine Steigerung der Durchbruchbelastung um das 1,3- bis 16-fache), somit zu einer Verlängerung der Standzeiten der Adsorbentmassen und damit perspektivisch zu einem geringeren Verbrauch an Adsorbentmaterial.

Weitere Versuche zur Verifikation der bisher erlangten Ergebnisse sind in Planung bzw. wurden und werden bereits durchgeführt. Die Maßstabsübertragung ist abgeschlossen und der Aufbau einer größeren Versuchsanlage ist in Vorbereitung. Des Weiteren werden Versuche mit realen Gasproben durchgeführt.

LITERATUR

- [1] *Hohenwater, U.; Renetzeder, P.; Timmerer, H.:* Zwischenbericht des Projektes Brennstoffzellen-BHKW, Technische Universität Graz - Erzherzog-Johann-Universität, 2003, URL: www.noest.or.at/intern/dokumente/02-12erZb_Brennstoffzellen_Blockheizkraftwerk.pdf
- [2] *Schönbacher A.:* Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse. Berlin, Heidelberg: Springer, 2002 (ISBN 3-54-42005-3)

DANKSAGUNG

Die vorgestellten Versuche schließen an die im Vorhaben „Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) mit Biogas“ (Aktenzeichen 4-7531.60-02-5160-07/1), gefördert durch Mittel des Sächsischen Staatsministeriums für Wissenschaft und Kunst (SMWK), durchgeführten Arbeiten an. Besonderer Dank gilt den Kooperationspartnern sowie den Herstellern der Adsorbentien für die Bereitstellung von diversen Proben und Versuchsmustern.

Autoren:

Dipl.-Ing. (FH) Thomas Mehlhorn
Dipl.-Ing. (FH) Anja Gerbeth
Prof. Dr.-Ing. Bernhard Gemende
Fakultät Physikalische Technik/Informatik
Westfälische Hochschule Zwickau
Postfach 201037, D-08012 Zwickau
Telefon: +49-375/536-1478 (1501); Fax: 1503
E-Mail: Thomas.Mehlhorn@fh-zwickau.de