Aus dem Institut für Nutztierwissenschaft und Technologie

Professur für Agrartechnologie und Verfahrenstechnik

der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

# Entwicklung einer speziellen Aktivkohle für den Einsatz zur Biogasentschwefelung und Untersuchung der Leistungsfähigkeit im Labor und im praktischen Einsatz

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades :

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

Vorgelegt von Dipl.-Ing. Silvana Rossow (geb. Polzin)

Groß Wokern

Rostock, den 30.06.2009

urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0090-4

**Gutachter:**

Prof. Dr. Michael Nelles
Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock
Institut für Umweltingenieurwesen
Fachgebiet Abfall- und Stoffstromwirtschaft

Prof. Dr. agr. Norbert Kanswohl
Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock
Institut für Nutztierwissenschaft und Technologie
Fachgebiet Agrotechnologie und Verfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner
Ruhr-Universität Bochum
Lehrstuhl für Verfahrenstechnische Transportprozesse

Dr.- Ing. Görge Deerberg
stellvertretender Institutsdirektor Fraunhofer Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT

Verteidigungsdatum: 30.04.2010

# Inhalt


**1 Einleitung 1**

1.1 Problemstellung 1

1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung 2

1.3 Hypothesen 3

**2 Stand des Wissens 4**

2.1 Aktivkohle 4
2.1.1 Struktur der Aktivkohle und ihrer Oberfläche 4
2.1.2 Herstellung 5
2.1.3 Formen der Aktivkohle 6
2.1.4 Funktionsweise 9

2.2 Schwefelhaltige Emissionen von Biogasanlagen 11
2.2.1 Schwefelwasserstoff 11
2.2.2 Schwefeldioxid 13

2.3 Biogas 14
2.3.1 Biogasprozess 14
2.3.2 Schwefelwasserstoff im Biogas 16
2.3.3 Verwertung des Biogases 17
2.3.4 Aufbereitung des Biogases 18

2.4 Entschwefelung biogener Gase 19
2.4.1 Biologische Entschwefelungsverfahren 19
2.4.2 Physikalisch-chemische Entschwefelungsverfahren 20

2.5 Aktivkohlen zur Bindung von Schwefelwasserstoff 21
2.5.1 Mögliche Reaktionsmechanismen der Adsorptionskatalyse 22
2.5.2 Unbehandelte Aktivkohle 23
2.5.3 Imprägnierte Aktivkohle 24
2.5.4 Dotierte Aktivkohle 26
2.5.5 Einflussfaktoren der aktivkohlebasierten Entschwefelung 27
2.5.5.1 Faktoren der Beladung – reaktante Faktoren 27
2.5.5.2 Faktoren der Aktivkohle – intrinsische Faktoren 31

**3 Material und Methoden 37**

3.1 Herstellung der Aktivkohlen 37

3.2 Aktivkohlecharakterisierung 38

3.3 Ermittlung der Entschwefelungsleistung 41

3.4 Durchbruchskurven 44

**4 Screening der dotierten Aktivkohlen zur Feinentschwefelung von Gasen 46**

4.1 Ziel der Weiterentwicklung dotierter Aktivkohlen 46

4.2 Material und Methoden 46

4.2.1 Umrechnung der Analysenwerte 47
4.2.2 Kohlenstoffträger 47
4.2.3 Bindemittel 47

4.3 Ergebnisse 48
4.3.1 Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohlen 48
4.3.2 1. Versuchsreihe: keine Dotierungs- oder Imprägnierungsstoffe 50
4.3.3 2. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kaliumverbindung 51
4.3.4 3. Versuchsreihe Dotierung mit zwei Dotierungsstoffen 53
4.3.5 4. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kalium- und einer Calciumverbindung 55
4.3.6 5. Versuchsreihe: Pelletdurchmesser und Aktivierungsgrad 57

4.4 Auswertung/ Diskussion 59
4.4.1 Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohle 59
4.4.2 1. Versuchsreihe: keine Dotierungs- bzw. Imprägnierungsstoffe 60
4.4.3 2. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kaliumverbindung 62
4.4.4 3. Versuchsreihe: Dotierung mit 2 Dotierungsstoffen 63
4.4.5 4. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kalium- und einer Calciumverbindung 65
4.4.6 5. Versuchsreihe: Pelletdurchmesser und Aktivierungsgrad 66

4.5 Zusammenfassung 67

**5 Labortechnische Ermittlung der Entschwefelungsleistung 69**

5.1 Ziel der Laboruntersuchungen 69

5.2 Material und Methoden 69
5.2.1 Rahmenbedingungen 69
5.2.1.1 Schwefelwasserstoffkonzentration 69
5.2.1.2 Sauerstoffkonzentration 70
5.2.1.3 Temperatur 70
5.2.1.4 Gasfeuchte 70
5.2.1.5 Verweilzeit 71
5.2.2 Aktivkohlecharakterisierung 72

5.3 Ergebnisse 72
5.3.1 Gasfeuchte 72
5.3.2 Schwefelwasserstoffkonzentration 75
5.3.3 Sauerstoffkonzentration; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 76
5.3.4 Innere Oberfläche 77
5.3.5 pH-Wert 78
5.3.6 Temperatur 80
5.3.7 Verweilzeit 81
5.3.8 Ergebnisse der Beladungsversuche der Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohle 82

5.4 Auswertung/ Diskussion 86
5.4.1 Gasfeuchte 86
5.4.2 Schwefelwasserstoffkonzentration 87
5.4.3 Sauerstoffkonzentration; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 87
5.4.4 Innere Oberfläche 88
5.4.5 Temperatur 88
5.4.6 pH-Wert 89
5.4.7 Verweilzeit 90
5.4.8 Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohle 90
5.4.9 Zusammenfassung der Ergebnisse 92

**6 Großtechnischer Einsatz dotierter Aktivkohle zur Biogasentschwefelung 95**

6.1 Ziel des Praxiseinsatzes 95

6.2 Material und Methoden 95
6.2.1 Einsatzort 95
6.2.2 Entschwefelungssystem 96
6.2.3 Ermittlung der Entschwefelungsleistung und der Beladung 98
6.2.4 Untersuchung der beladenen Aktivkohle 99

6.3 Ergebnisse 100
6.3.1 Betrieb der Entschwefelung 100
6.3.2 Analyse der beladenen Aktivkohlen 103

6.4 Auswertung/ Diskussion 109

**7 Zusammenfassung und Ausblick 114**

**8 Literatur 123**

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessschritte für die Herstellung von Aktivkohlen (Gasaktivierung) ..... 6
Abbildung 2: Schematische Ansicht des Porensystems unterschiedlicher Aktivkohlen im Vergleich ..... 9
Abbildung 3: Vier Phasen des Biogasprozesses ..... 15
Abbildung 4: Dissoziationsgleichgewicht Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert ..... 16
Abbildung 5: Verwertungsmöglichkeiten von Biogas mit dazugehörigen Gasaufbereitungsschritten ..... 18
Abbildung 6: Mechanismus der $H_2S$-Oxidation an Aktivkohle im Wasserfilm ..... 22
Abbildung 7: Einflussfaktoren der Schwefelwasserstoffbindung an Aktivkohlen ..... 27
Abbildung 8: Einfluss der Verweilzeit auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen ..... 28
Abbildung 9: Einfluss der Gasfeuchte auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen ..... 29
Abbildung 10: Einfluss der Gastemperatur auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen ..... 30
Abbildung 11: Einfluss der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen ..... 31
Abbildung 12: Einfluss der Inneren Oberfläche auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen ..... 32
Abbildung 13: Einfluss des Mikroporenanteils auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen ..... 33
Abbildung 14: Einfluss der Oberflächenchemie der Aktivkohle auf die Entschwefelungsleistung ..... 34
Abbildung 15: Einfluss des pH-Wertes der Aktivkohle auf die Entschwefelungsleistung ..... 35
Abbildung 16: Einfluss von Reaktionspartnern/ aktiven Stoffen der Aktivkohle auf die Entschwefelungsleistung ..... 36
Abbildung 17: Versuchsadsorber ..... 41
Abbildung 18: Fließbild des Versuchsaufbaus ..... 43
Abbildung 19: $H_2S$ Durchbruchskurven ..... 44
Abbildung 20: $H_2S$-Beladung der Versuchsreihe K ..... 49
Abbildung 21: Benzolbeladung 1. Versuchsreihe ..... 50
Abbildung 22: $H_2S$-Beladung der 1. Versuchsreihe ..... 51
Abbildung 23: Benzolbeladung 2. Versuchsreihe ..... 52
Abbildung 24: $H_2S$-Beladung der 2. Versuchsreihe ..... 52
Abbildung 25: $H_2S$-Beladung der 3. Versuchsreihe ..... 54
Abbildung 26: Benzolbeladung 3. Versuchsreihe ..... 54
Abbildung 27: Benzolbeladung 4. Versuchsreihe ..... 55
Abbildung 28: $H_2S$-Beladung der 4. Versuchsreihe ..... 56
Abbildung 29: Ergebnisse der Benzolbeladung der fünften Versuchsreihe ..... 57
Abbildung 30: $H_2S$-Beladung der 5. Versuchsreihe ..... 58
Abbildung 31: Druckverlustdiagramm für 2 und 4 mm Formlinge ..... 59
Abbildung 32: vergleichende Darstellung der Durchbruchskurven Probe K4 und 4.1 ..... 60
Abbildung 33: Mineralanteile einer mit Hilfe von Zuckerrübenmelasse erzeugten Aktivkohle ..... 62
Abbildung 34: Porenverteilung und Porenvolumen verschiedener Aktivkohlen im Vergleich ..... 68
Abbildung 35: Summenkurve des Porenvolumens verschiedener Aktivkohlen im Vergleich ..... 68

Abbildung 36: Sättigungsmenge von Wasserdampf in Luft und Biogas ..... 71
Abbildung 37: Wasseradsorption der eingesetzten dotierten Aktivkohle bei unterschiedlichen rel. Gasfeuchten ..... 73
Abbildung 38: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlicher rel. Gasfeuchte und 5 °C Gastemperatur (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C) ..... 75
Abbildung 39: Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Beladungshöhe und der rel. Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C) ..... 75
Abbildung 40: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlicher $H_2S$-Konzentration (2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) ..... 76
Abbildung 41: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis (2.000 ppm $H_2S$, 2s; 23 °C) ..... 77
Abbildung 42: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlicher innerer Oberfläche (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C) ..... 78
Abbildung 43: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichen pH-Werten der Aktivkohle (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2s, 23 °C 100 % rel. Gasfeuchte) ..... 79
Abbildung 44: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichen Gastemperaturen (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C) ..... 81
Abbildung 45: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichen Verweilzeiten (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) ..... 81
Abbildung 46: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation der Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; 2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) ..... 82
Abbildung 47: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation der Gastemperatur (2000 ppm; 2 sec; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1) ..... 84
Abbildung 48: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation der Verweilzeit (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 0, 100 % rel. Gasfeuchte, 23 °C) ..... 84
Abbildung 49: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation des $O_2$:$H_2S$-Verhältnisses (2.000 ppm $H_2S$; 2s, 23 °C 0, 100 % rel. Gasfeuchte) ..... 85
Abbildung 50: Entschweflungsleistung bei unterschiedlichen rel. Gasfeuchten und Gastemperaturen (2.000 ppm $H_2S$; 2s; $O_2$-$H_2S$-Verhältnis 2:1) ..... 89
Abbildung 51: Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Beladungshöhe und der rel. Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; 2s; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) ..... 91
Abbildung 52: Verfahrensschema der Testbiogasanlage ..... 95
Abbildung 53: Schematische Darstellung der Biogasanlage 96
Abbildung 54: Schematische Darstellung der Adsorberaufstellung und Gasverteilung ..... 97
Abbildung 55: Entschwefelungsadsorber an der Testbiogasanlage ..... 97
Abbildung 56: Biogasmange und Schwefelwasserstoffkonzentration der Testanlage ..... 100
Abbildung 57: Biogasmange und Gastemperatur der Testanlage ..... 101
Abbildung 58: Tägliche Schwefelwasserstofffracht der Testanlage ..... 102
Abbildung 59: Schwefelwasserstofffracht der Testanlage ..... 102
Abbildung 60: Schwefelwasserstoffkonzentration am Ausgang der einzelnen Adsorber 2007 ..... 103
Abbildung 61: Probenamestellen eines teilbeladenen Adsorbers ..... 103
Abbildung 62: Oberste Aktivkohleschicht des Adsorbers direkt unter dem Deckel ..... 104
Abbildung 63: Ansicht Aktivkohle Segment 1 (oberste Schicht) ..... 104
Abbildung 64: Ansicht Aktivkohle Segment 4 (unterste Schicht) ..... 105

Abbildung 65: Aktivkohleproben aus dem Testadsorber mit unterschiedlich hoher Beladung ..... 105
Abbildung 66: Rütteldichte der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) ..... 106
Abbildung 67: Jodzahl der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) ..... 106
Abbildung 68: Aschegehalt der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) ..... 106
Abbildung 69: Gehalt flüchtiger Verbindungen der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber)..... 107
Abbildung 70: Benzolbeladung der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) Segment 1 und 2 107
Abbildung 71: Benzolbeladung der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) Segment 3 und 4 107
Abbildung 72: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 1..... 108
Abbildung 73: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 2..... 108
Abbildung 74: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 3..... 109
Abbildung 75: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 4..... 109
Abbildung 76: Veränderung der Benzolbeladung in Abhängigkeit der Dichtezunahme im Praxistest ... 111
Abbildung 77: Veränderung der Benzolbeladung in Abhängigkeit der $H_2S$ Beladung im Laborversuch 112
Abbildung 78: Doppelkreislauf dotierter Aktivkohle aus der Biogasentschwefelung 115

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Porenklassen nach IUPAC 4
Tabelle 2: Gegenüberstellung der physikalischen Adsorption und der Chemisorption 9
Tabelle 3: Vergleich der Eigenschaften unterschiedlciher Aktivkohlen im Vergleich 11
Tabelle 4: Chem.-physikalische Eigenschaften von Schwefelwasserstoff 12
Tabelle 5: Wirkung auf den menschlichen Organismus 13
Tabelle 6: Chem.-physikalische Eigenschaften von Schwefeldioxid 13
Tabelle 7: Grenzwerte für Schwefeldioxid laut 22. BImschG 14
Tabelle 8: Zusammensetzung Biogas allgemein 15
Tabelle 9: Zusammensetzung der Biogase 16
Tabelle 10: Schwefelwasserstoffgrenzwerte für verschiedene Anwendungen] 17
Tabelle 11: Entschwefelungsverfahren im Vergleich 19
Tabelle 12: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Aktivkohlen bei der Entschwefelung von Gasen 26
Tabelle 13: pH-Wert abhängige Oberflächenreaktion/ Reaktionsprodukte 35
Tabelle 14: Benzoldampfpartialdrücke und Porendurchmesser 40
Tabelle 15: Randbedingungen der Beladungsversuche 46
Tabelle 16: Eingesetzte Kaliumiodid-imprägnierte Aktivkohle 46
Tabelle 17: Analysedaten der untersuchten KI-imprägnierten Aktivkohlen 49
Tabelle 18: Entschwefelungsleistung der KI-imprägnierten Aktivkohlen 49
Tabelle 19: Analysedaten der beladenen KI-imprägnierten Aktivkohlen 49
Tabelle 20: Analysedaten der ersten Versuchsreihe 50
Tabelle 21: Entschwefelungsleistung der Proben der ersten Versuchsreihe 50
Tabelle 22: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der ersten Versuchsreihe 51
Tabelle 23: Analysedaten der zweiten Versuchsreihe 51
Tabelle 24: Entschwefelungsleistung der Proben der zweiten Versuchsreihe 52
Tabelle 25: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der ersten Versuchsreihe 52
Tabelle 26: Analysedaten der zweiten Versuchsreihe 53
Tabelle 27: Entschwefelungsleistung der Proben der zweiten Versuchsreihe 53
Tabelle 28: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der zweiten Versuchsreihe 54
Tabelle 29: Analysedaten der vierten Versuchsreihe 55
Tabelle 30: Entschwefelungsleistung der Proben der vierten Versuchsreihe 56
Tabelle 31: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der vierten Versuchsreihe 56
Tabelle 32: Analysedaten der fünften Versuchsreihe 57
Tabelle 33: Entschwefelungsleistung der Proben der fünften Versuchsreihe 58
Tabelle 34: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der fünften Versuchsreihe 58
Tabelle 35: Mischungsverhältnis der Einzelgase zur Einstellung der Schwefelwasserstoffkonzentration 69
Tabelle 36: Mischungsverhältnis der Gasströme zur Regulierung des Sauerstoffanteils 70

Tabelle 37: Versuchseinstellungen zur Regelung der Verweilzeit 72

Tabelle 38: Analysenwerte der eingesetzten Aktivkohlen 72

Tabelle 39: Absolute Gasfeuchte bei unterschiedlichen Gastemperaturen und relativen Gasfeuchten 73

Tabelle 40: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlichen Gastemperaturen und relativen Gasfeuchten (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$ 2:1; 2s; 23 °C) 74

Tabelle 41: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei Schwefelwasserstoffkonzentrationen (2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) 76

Tabelle 42: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlichem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis innerer Oberfläche (2.000 ppm $H_2S$, 2s, 23 °C) 77

Tabelle 43: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlicher innerer Oberfläche (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C) 78

Tabelle 44: Analyseergebnisse der Teilproben vor der $H_2S$-Beladung 79

Tabelle 45: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlichen pH-Werten (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2s, 23 °C 100 % rel. Gasfeuchte) 79

Tabelle 46: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlicher Gastemperatur und Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C) 80

Tabelle 47: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlicher Verweilzeit und Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) 82

Tabelle 48: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen Gasfeuchten beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2.000 ppm $H_2S$; 2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C) 83

Tabelle 49: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen Gastemperaturen beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2.000 ppm; 2 s; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1) 83

Tabelle 50: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen Verweilzeiten beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 0, 100 % rel. Gasfeuchte, 23 °C) 85

Tabelle 51: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen $O_2$-$H_2S$-Verhältnissen beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2.000 ppm $H_2S$; 2s, 23 °C 0, 100 % rel. Gasfeuchte) 86

Tabelle 52: Auslegung und Strömungsdaten der Entschwefelung 98

Tabelle 53: Auslegungsdaten der Entschwefelung und Analysedaten der eingesetzten Aktivkohle 98

Tabelle 54: Temperaturstufen der Temperversuche 100

Tabelle 55: Betriebsdaten der Entschwefelung während der Testphase 101

Tabelle 56: Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) 105

# Abkürzungen und Formelzeichen

| | | |
|---|---|---|
| $A_{(g)}$ | Adsorbergrundfläche | [mm²] |
| $A_{(D)}$ | durchströmte Fläche | [mm²] |
| $A_{AK}$ | Aschegehalt | [%] |
| $A_{ber}$ | berechneter Aschegehalt | [g/ 100g org. AK] |
| $A_{bel}$ | Aschegehalt der beladene AK | [g/100 g bel. AK] |
| $A_{abs}$ | absolute Aschezunahme durch Beladung | [g/100 g org. AK] |
| $A_{org}$ | Aschegehalt der originalen Aktivkohle | [g/ 100 g org. AK] |
| $B_{AK}$ | Beladung der Aktivkohlen (Butan, Benzol) | [Gew.-%] |
| $B_{Bu\tan}$ | Gesamtbeladung Butan | [g/100 ml] |
| $BWC$ | Butanarbeitskapazität | [g/100 ml] |
| $Bel$ | Schwefelwasserstoffbeladung | [g/100 g org. AK] |
| C | Eingangskonzentration | [ppm] |
| $C_0$ | Durchbruchskonzentration | [ppm] |
| $c_{H_2S}$ | Schwefelwasserstoffkonzentration | [ppm] |
| $c_{O_2}$ | Sauerstoffkonzentration | [ppm] |
| $cHS^-$ | Konzentration der $HS^-$ Ionen | [mol/l] |
| $cH_2S$ | Konzentration der $H_2S$ Ionen | [mol/l] |
| $d_i$ | Innendurchmesser Testadsorber | [mm] |
| $d_e$ | Porendurchmesser | [nm] |
| $E$ | Aktivkohleeinwaage | [g] |
| $F_{AK}$ | Wassergehalt der Aktivkohle | [%] |
| $F_{ber}$ | berechneter Flüchtigengehalt | [g/ 100g org. AK] |
| $F_{bel}$ | Flüchtigengehalt der beladene Aktivkohle | [g/100 g bel. AK] |
| $F_{abs}$ | absolute Zunahme des Flüchtigengehaltes durch Beladung | [g/100 g org. AK] |
| $F_{org}$ | Flüchtigengehalt der originalen Aktivkohle | [g/ 100 g org. AK] |
| $Heel$ | nicht desorbierbare Butanmenge | [g/100 ml] |

| | | |
|---|---|---|
| $h_{(S)}$ | Schütthöhe | [cm] |
| $h_{ads}$ | Schichtdicke der Adsorption | [nm] |
| $IZ$ | Iodzahl | [mg/g] |
| $M$ | Molare Masse des Gases | [g/mol] |
| $m_{AK}$ | Masse Aktivkohle | [g] |
| $m_{AKf}$ | Masse Aktivkohle feucht | [g] |
| $m_{AKtr}$ | Masse Aktivkohle trocken | [g] |
| $m_{AKbel}$ | Masse der beladenen Aktivkohle | [g] |
| $m_{AKdes}$ | Masse der Aktivkohle nach Desorption | [g] |
| $m_{RAK}$ | Aktivkohlerückstand | [g] |
| $m_{H_2S}$ | Masse Schwefelwasserstoff | [g] |
| $m_{H_2S30\,\mathrm{sec}}$ | Masse $H_2S$ je 30 sec | [g $H_2S$/30 s] |
| $m_{AK}$ | Masse der Aktivkohle | [g] |
| $m_{H_2O\,\max}$ | Wassermenge bei Sättigung | [g/m³] |
| $m_{H_2O_akt}$ | Wassermenge bei rel. Gasfeuchte in aktuellem Gasstrom | [g/h] |
| $N_{Iod}$ | Normalität Iodlösung | |
| $N_{Thio}$ | Normalität Natriumthiosulfat | |
| $p$ | Druck | [mbar] |
| $p_L$ | Luftdruck (101325) | [Pa] |
| $p / p_0$ | Partialdruck | [mbar] |
| $p_i$ | Dampfdruck (Partialdampfdruck) des Adsorpts in der Pore | [mbar] |
| $p_s$ | Sättigungsdampfdruck des Adsorpts bei der Temperatur T | [mbar] |
| $pH$ | pH-Wert | |
| $pK_S$ | Säurekonstante | |

| | | |
|---|---|---|
| $R$ | allgemeine Gaskonstante | |
| | (R= 8,3143 J · $mol^{-1}$ · $K^{-1}$) | [J/K*mol] |
| $RD$ | Rütteldichte | [g/l] |
| $R_{AK}$ | Akivkohlerückstand | [g] |
| $R_G$ | spezifische Gaskonstante (Luft 287,1 | [Nm/kg K] |
| | Biogas 360,29) | |
| $R_D$ | spezifische Gaskonstante Wasserdampf (461,5) | [Nm/kg K] |
| $r_K$ | Kelvinradius | [nm] |
| $rF$ | relative Gasfeuchte | [%] |
| $SD$ | Schüttdichte | [g/l] |
| $Sth$ | Stoßhärte | [%] |
| $T$ | Gastemperatur | [°C] |
| $t_{(L)}$ | Aufenthaltszeit Leerrohr | [s] |
| $t_{(S)}$ | Aufenthaltszeit in der Schüttung | [s] |
| $V_{(L)}$ | Leervolumen | [l] |
| $V_{(D)}$ | durchströmtes Volumen | [l] |
| $V_{AK}$ | Aktivkohlevolumen | [l] |
| $V_{Thio}$ | Volumen Natriumthiosulfat | [ml] |
| $V_P$ | Volumen der Pellets | [ml] |
| $V_S$ | Volumen der Schüttung | [ml] |
| $V_{Gas}$ | Gasvolumenstrom | [m³/h] |
| $V_{H_2S}$ | Schwefelwasserstoffvolumen | [ml] |
| $v_{(L)}$ | Leerrohrgeschwindigkeit | [mm/s] |
| $v_{(S)}$ | Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung | [mm/s] |
| $v_{H_2S30\sec}$ | Volumen $H_2S$ je 30 Sekunden | [ml $H_2S$/30s] |
| $\dot{V}_{30\sec}$ | Volumenstrom je 30 Sekunden | [l/30s] |
| $\dot{V}$ | Volumenstrom | [l/h] |
| $\dot{V}_{H_2S/N_2}$ | Volumenstrom $H_2S$/ $N_2$ Gemisch | [l/h] |

| | | |
|---|---|---|
| $\dot{V}_{H_2S}$ | Volumenstrom Schwefelwasserstoff | [l/h] |
| $\dot{V}_{Luft}$ | Volumenstrom Luft | [l/h] |
| $\dot{V}_{O_2}$ | Volumenstrom Sauerstoff | [l/h] |
| $\dot{V}_{N_2}$ | Volumenstrom Stickstoff | [l/h] |
| $\dot{V}_{ges}$ | Gesamtvolumenstrom | [l/h] |
| $\dot{V}_{ges}$ | Gesamtvolumenstrom | [l/h] |
| $\dot{V}_{ges}$ | Gesamtvolumenstrom | [l/h] |
| $X$ | Korrekturfaktor | |
| $x$ | Beladung | [g $H_2S$/100 g AK] |
| $y$ | Durchbruch | |
| $\gamma$ | Oberflächenspannung des Adsorptivs | [N/m] |
| $\varepsilon$ | Porosität der Schüttung | |
| $\Theta$ | Benetzungswinkel der Kohleoberfläche gegenüber der Flüssigkeit, vollständige Benetzung bei $\cos(\Theta)$ =1 | |
| $\rho$ | Dichte des Adsorptivs | [g/l] |
| $\rho_{H_2S}$ | Dichte des Schwefelwasserstoffes (20°C) | [g/l] |
| $\rho_{H_2S(Temp)}$ | Dichte Schwefelwasserstoff bei Temperatur x | [g/l] |
| $\rho_{(T;p)}$ | Gasdichte bei Temperatur T und Druck p | [g/l] |
| $\rho_{H_2S20°C}$ | Dichte $H_2S$ bei 20 °C | [g/l] |
| $\rho_{fl}$ | Dichte im flüssigen Zustand | [g/l] |

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Regenerative Energien nehmen einen immer größeren Stellenwert in unserer Gesellschaft ein. Nach dem Inkrafttreten des Kyoto-Protokolls werden die darin festgelegten Ziele auch in der Politik verankert. Deutschland hat sich beispielsweise das Ziel gesetzt, bis 2020 20% der Strombereitstellung aus regenerativen Energien zu gewährleisten. Bis Mitte dieses Jahrhunderts soll sogar rund die Hälfte des gesamten Energieverbrauchs aus regenerativen Quellen stammen. Bisher werden 14,2% des deutschen Stromverbrauches aus erneuerbaren Energien bereitgestellt. Dabei nimmt die Energieerzeugung aus Biomasse nach der Windenergie den zweitgrößten Bereich ein *[1].*

Die Erzeugung und Nutzung von Biogas hat als Teil der Bioenergieerzeugung aus Biomasse in den letzten Jahren ein starkes Wachstum gezeigt. Im Jahr 2000 waren in Deutschland rund 1.000 Biogasanlagen in Betrieb. Ende 2008 waren es deutschlandweit bereits rund 4.000 Anlagen, von denen sich 188 in Mecklenburg Vorpommern befinden. Auch die Novellierung des EEG 2009 trägt mit den darin verankerten Anreizen dazu bei, dass der Bereich der Biogasgewinnung und –nutzung auch weiterhin ein Wachstumsmarkt bleibt *[2] [3].*

Damit die bestehenden und die neu zu errichtenden Anlagen wirtschaftlich ein Erfolg werden, darf nicht nur auf die staatliche Förderung gebaut werden. Die Qualität der eingesetzten Substrate, die richtige Handhabung der biologischen und technischen Prozesse und vor allen Dingen die Schulung des Personals tragen maßgeblich zum Betriebsergebnis bei. Aber auch angegliederte Bereiche, wie beispielsweise die Gasaufbereitung und –nutzung dürfen bei der Betrachtung des Gesamtergebnisses nicht außer Acht gelassen werden.

Die Verstromung des Biogases in BHKW ist Stand der Technik, weist aber vor allem in der vorgeschalteten Gasaufbereitung und der effizienten Gasnutzung noch starkes Verbesserungspotential auf. Neben dem Methananteil ist für die Gasqualität auch der Anteil an unerwünschten Spurengasen wie beispielsweise Schwefelwasserstoff von Bedeutung. Auch bei geringen Schwefelwasserstoffkonzentrationen kommt es durch die korrosiven Eigenschaften, die der Schwefelwasserstoff zusammen mit Feuchtigkeit hat, zur Beeinträchtigungen in den nachgeschalteten Prozessen. Dabei kommt es von einfach zu behebenden Störungen, wie der Versäuerung des Motoröls, bis hin zu schwerwiegenden und kostenintensiven Störungen, wie dem Ersatz von BHKW-Modulen.

Die bisher übliche Grobentschwefelung des Biogases vor der Verstromung schützt dabei nur unzureichend vor den genannten Schäden. Betrachtet man nur die Wartungskosten einer Biogasanlage, so entfallen von den insgesamt veranschlagten Gesamtkosten von 1-2,5 Cent/ $kWh_{el}$ ca. 0,1 – 0,4 Cent/ $kWh_{el}$ auf die durch den Schwefelwasserstoff verursachten Schäden. Bei einer 500 $KW_{el}$ Anlage entstehen so jährlich Kosten zwischen 4.000 und 16.000 EUR, die durch den im Biogas vorhandenen Schwefelwasserstoff verursacht werden. Dabei sind die Langzeitschäden, die nicht direkt sichtbar sind, noch nicht eingerechnet.

Die Mehrzahl der in Deutschland arbeitenden Biogasanlagen sind kleine, dezentrale Anlagen mit einer elektrischen Leistung unter 500 kW. Die Installation von Feinentschwefelungsverfahren ist gerade für diese Anlagen aufgrund der hohen Kosten und dem technischen Aufwand meist unwirtschaftlich. Wird es möglich mit einem kostengünstigen, einfach zu handhabenden System, bei hoher Leistungsfähigkeit und Be-

triebssicherheit die Feinentschwefelung des Biogases zu gewährleisten, kann auch diesen Anlagen ein wirtschaftlicher und technischer Vorteil entstehen.

Der Qualität des Biogases kommt dabei für das erzielbare Betriebsergebnis der gesamten Anlage große Bedeutung zu. Kommen für das erzeugte Biogas alternative Nutzungswege, wie beispielsweise der Einsatz als Biomethan in Betracht, so muss der Gasaufbereitung noch größere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Grenzwerte für das einzuspeisende Biomethan sind im DVGW Arbeitsblatt A260 genau festgelegt. Eine Feinentschwefelung ist neben der Entfeuchtung und der Methananreicherung von entscheidender Bedeutung.

Aus Umweltgesichtspunkten gravierender ist, dass BHKW, die unzureichend von Schwefelwasserstoff gereinigtes Biogas verbrennen, entsprechend viel Schwefeldioxid emittieren. Vor allem kleine dezentrale Biogasanlagen nutzen lediglich Grobentschwefelungsverfahren. Damit gelangt Biogas mit Konzentrationen von 50 – 500 ppm Schwefelwasserstoff in die Verbrennung. Dabei entsteht aus dem Schwefelwasserstoff Schwefeldioxid, das an die Umgebung abgegeben wird. Eine Biogasanlage mit 500 kW elektrischer Leistung setzt bei angenommener Schwefelwasserstoffkonzentration von 300 ppm im Biogas jährlich eine Schwefeldioxidmenge von ca. 1.800 kg frei. Bei dem in Deutschland installierten 1.400 $MWh_{el}$ ergibt sich damit eine Menge an freigesetztem Schwefeldioxid von 5.040 t pro Jahr *[4].*

Mit Hilfe einer effizient arbeitenden Feinentschwefelung von Biogas kann also für verschiedene Nutzungswege ein wirtschaftlicher Vorteil erzielt und ein Beitrag zur Minderung schädlicher Emissionen geleistet werden.

## 1.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Die in ersten Voruntersuchungen ermittelte Entschwefelungsleistung dotierter Aktivkohle wies auf wesentliche Vorteile gegenüber herkömmlich eingesetzten imprägnierten Aktivkohlen hin. Ziel war es daher, auf Grundlage der patentierten Grundrezeptur eine dotierte Aktivkohle zu entwickeln, die vorzugsweise im Bereich der Biogasfeinentschwefelung eingesetzt werden kann. Dazu musste zunächst die Funktionsweise der Entschwefelung an dotierten Aktivkohlen untersucht werden. Es galt dabei die Unterschiede und Vorteile gegenüber imprägnierten Aktivkohlen herauszuarbeiten. Des Weiteren sollte durch die Optimierung der Aktivkohlerezeptur und der Herstellungsbedingungen die Leistungsfähigkeit der dotierten Aktivkohle zur Feinentschwefelung weiter optimiert werden. In den anschließenden Laboruntersuchungen zum Entschwefelungsverhalten sollte durch die Variation einzelner Randbedingungen deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung ermittelt werden. Im Ergebnis sollten optimale Randbedingungen für den praktischen Einsatz der dotierten Aktivkohle definiert werden.

Abschließend sollten die im Labor gefundenen Zusammenhänge und die Funktionstüchtigkeit der dotierten Aktivkohle zur Feinentschwefelung von Biogas in einem realen Biogasstrom nachgewiesen werden.

Zur Entwicklung einer leistungsstarken dotierten Aktivkohle für die Feinentschwefelung von Biogas, waren folgende Teilziele zu erreichen:

- Weiterentwicklung der dotierten Aktivkohle zur Feinentschwefelung von Biogas
  - Optimierung der Aktivkohlerezeptur
  - Identifizierung möglicher Dotierungsstoffe und Dotierungsmengen
  - Optimierung der allgemeinen physikalischen und adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle
  - Optimierung der Entschwefelungsleistung

- Quantifizierung der Entschwefelungsleistung im Labormaßstab
  - Ermittlung des Einflusses verschiedener relevanter Randbedingungen auf die Entschwefelungsleistung
  - Ermittlung der maximalen Entschwefelungsleistung und der dafür notwendigen Randbedingungen
  - Vergleich der Entschwefelungsleistung und der Beeinflussung durch Randbedingungen mit einer handelsüblichen imprägnierten Aktivkohle
- Test der Entschwefelungsleistung im realen Biogasstrom
  - Ermittlung der Entschwefelungsleistung unter realen Bedingungen
  - Nachweis der Funktionstüchtigkeit des eingesetzten Entschwefelungssystems
  - Sicherung der vollständigen Entschwefelung
  - Optimierung der Randbedingungen zur Entschwefelung
  - Vergleich der Leistungsfähigkeit im praktischen Einsatz mit den ermittelten Laborergebnissen

## 1.3 Hypothesen

- Dotierte Aktivkohle ist in der Lage, Schwefelwasserstoff durch ein Zusammenspiel verschiedener physikalischer und chemischer Vorgänge zu binden. Dabei ist eine vollständige Entschwefelung auf unter 1 ppm Restkonzentration möglich.
- Dotierte Aktivkohle hat aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, die durch den Herstellungsprozess und die Ausgangsstoffe bedingt werden, eine große Leistungsfähigkeit im Bereich der Schwefelwasserstoffelimination. Ihr Entschwefelungsverhalten weist dabei Unterschiede zu den bisher eingesetzten imprägnierten Aktivkohlen auf.
- Durch die Optimierung der Rezeptur und des Herstellungsverfahrens kann die Entschwefelungsleistung weiter verbessert werden.
- Dotierte Aktivkohle weist unter Einhaltung gleicher Randbedingungen eine höhere Entschwefelungsleistung als imprägnierte Aktivkohle auf.
- Die Veränderung äußerer Bedingungen während der Beladung beeinflusst die Entschwefelungsleistung dotierter Aktivkohle weniger als die imprägnierter Aktivkohle. Die erzielbare Entschwefelungsleistung ist bei dotierten Aktivkohlen höher als bei imprägnierten Aktivkohlen.
- Die Entschwefelung ist auch im realen Biogasstrom möglich, wobei eine Beeinträchtigung durch andere Gasbestandteile möglich ist.

# 2 Stand des Wissens

## 2.1 Aktivkohle

Bereits am Ende des 18. Jahrhunderts wurde über die Adsorptionsleistung von Holz- und Knochenkohle berichtet. Nach dem ersten industriellen Einsatz von Holzkohle in einer englischen Zuckerraffinerie im Jahre 1794 begann erst im Jahre 1900 nach der Veröffentlichung zweier Patente zur Herstellung von Aktivkohlen deren industrielle Produktion *[5].*

Aktivkohle besitzt die Eigenschaft, eine Vielzahl von Verbindungen aus wässrigen Lösungen oder aus der Gasphase zu adsorbieren, wobei der Grad der Adsorbierbarkeit in starkem Maße von der Molekülgröße und Struktur der zu adsorbierenden Stoffe abhängt *[6].* Aktivkohlen werden heutzutage hauptsächlich zur Luft- und Gasreinigung (z.B. Lösemittelrückgewinnung, Benzindampfrückhaltung, Entschwefelung, Abluftreinigung), zur Gastrennung (z.B. Luftzerleger), zur Entfärbung und Reinigung von Flüssigkeiten und Lösungen (z.B. zur Entfärbung von Zuckerlösungen, Schönen von Weinen), zur Wasserreinigung (z.B. Trinkwasseraufbereitung, Abwasserbehandlung) oder als Katalysator oder Katalysatorträger eingesetzt *[5].*

### 2.1.1 Struktur der Aktivkohle und ihrer Oberfläche

Aktivkohlen werden der Gruppe der mikrokristallinen Kohlenstoffe zugeordnet, deren Struktur sich während des Verkohlungsprozesses ausbildet. Die Graphitkristalle der Aktivkohle bestehen aus Kohlenstoff-Sechsring-Flächen von 20-30 Å Flächenausdehnung (1 Å entspricht 0,1 nm) *[5].* Aufgrund der Anordnung der Gitterebenen ergeben sich Unterschiede zum Graphit. Während die einzelnen Schichten bei der Aktivkohle wahllos zueinander angeordnet sind, sind sie beim Graphit senkrecht zueinander ausgerichtet. Diese Unordnung der Schichten zueinander wird durch die Anwesenheit von Heteroatomen wie Sauerstoff und Wasserstoff sowie durch Defekte an freien Gitterstellen hervorgerufen *[7].*

Aktivkohlen weisen neben einem Anteil an Graphitkristallen und Heteroatomen (z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff) auch ein bis zwei Drittel amorphen Kohlenstoff auf *[8].*

Bedingt durch die zufällige Anordnung der Mikrokristalle und deren starker Quervernetzung untereinander hat Aktivkohle eine sehr gut entwickelte poröse Struktur. Diese poröse Struktur bildet sich durch die selektive Verkohlung von Kohlenstoff während der Aktivierung *[9].* Dabei werden die natürlichen Poren der Ausgangsmaterialien aufgeweitet und das Porensystem vergrößert. Die Größe der als Spalten und Klüfte ausgebildeten Poren variiert zwischen wenigen und hundert Nanometer. Die Struktur der Poren und deren Größenverteilung werden größtenteils durch das verwendete Ausgangsmaterial und den Verlauf der Verkohlung und der anschließenden Aktivierung bestimmt *[8].*

Gebräuchlich ist eine Einteilung der Porengröße nach IUPAC-Normen in Mikro-, Meso- und Makroporen (Tabelle 1). Das Porenvolumen von Aktivkohlen ist im Allgemeinen größer als 0,2 ml/g, die innere Oberfläche größer als 400 m²/g *[10].*

Tabelle 1: Einteilung der Porenklassen nach IUPAC *[11]*

| Lichte Weite der Poren | Einteilung |
|---|---|
| d < 2 nm | Mikroporen |
| 2 nm < d < 50 nm | Mesoporen |
| 50 nm < d | Makroporen |

Als **Mikroporen** werden Poren bezeichnet, die lichte Weiten von unter 2 nm aufweisen. Die Adsorption in diesen Poren führt zur Volumenfüllung und es findet keine kapillare Kondensation statt. Die Adsorptionsenergie ist im Vergleich zu den größeren Mesoporen größer. Dies ist mit der Überlagerung der Adsorptionskräfte der gegenüberliegenden Seite begründet. Generell haben die Mikroporen ein Porenvolumen von 0,15 bis 0,70 $cm^3/g$. Ihr Anteil an der gesamten inneren Oberfläche beträgt, je nach Aktivierungsgrad bis zu 95 % *[5].*

Poren mit Durchmessern von 2 bis 50 nm werden definitionsgemäß als **Mesoporen** bezeichnet. Ihr Volumen liegt in der Regel zwischen 0,1 und 0,2 $cm^3/g$ und die Oberfläche dieser Poren beträgt weniger als 5 % der gesamten inneren Oberfläche der Aktivkohle. Weisen Poren einen größeren Durchmesser von mehr als 50 nm auf, werden sie als **Makroporen** bezeichnet. Sie haben keine weitere Bedeutung für die Adsorption in der Aktivkohle, da ihr Anteil an der adsorbierenden Oberfläche sehr gering ist und 0,5 $m^2/g$ nicht überschreitet. Trotzdem sind sie für die Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der Aktivkohle von entscheidender Bedeutung, da sie als Transportkanäle für die Adsorption in die Mikro- und Mesoporen fungieren. Das Porenvolumen der Makroporen liegt zwischen 0,2 und 0,4 $cm^3/g$ *[5].*

Jede der drei Porenklassen (Mikro-, Meso- und Makroporen) spielt für den Adsorptionsvorgang eine entscheidende Rolle *[8].* Die Mikroporen erreichen eine hohe Oberfläche und ein hohes Porenvolumen, demzufolge bestimmen sie zum großen Anteil die Adsorptionskapazität der jeweiligen Aktivkohle. Mikroporen werden bei niedrigem Dampfdruck gefüllt bevor die kapillare Kondensation beginnt. Auf der anderen Seite werden Mesoporen bei relativ hohem Druck mit Hilfe der kapillaren Kondensation gefüllt. Die Makroporen können nur in geringem Umfang Moleküle adsorbieren, sind aber für den raschen Transport zu kleineren Poren, die tiefer in der Aktivkohle liegen, verantwortlich. Deshalb werden sie auch häufig als Transportporen bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der Poren wurde die Einteilung in Klassen wie in Tabelle 1 beschrieben vorgenommen *[9].*

Die Poren der Aktivkohle können zylindrisch, V-förmig, schlitzartige oder als unregelmäßige Ausbildungen in der Aktivkohle vorkommen. Dabei liegen im Regelfall unterschiedliche Porenformen nebeneinander vor. Neben den genannten offenen Porenformen konnten auch so genannte „Flaschenhalsporen“ nachgewiesen werden, in denen nur ein beschränkten Zugang zum Inneren der Pore vorliegt *[12].*

Die Verteilung der Porenradien kann bei einzelnen Aktivkohlen sehr unterschiedlich sein. Man unterscheidet zwischen grobporigen Aktivaten, die immer auch feine Poren enthalten, und feinporigen Aktivaten, die außer Mikroporen auch Grobporen aufweisen können. Bedingt durch die spezielle Verteilung der Porenradien einer Aktivkohle kann diese Stoffe unterschiedlicher Molekülgröße aufnehmen und adsorbieren *[5] [13].*

### 2.1.2 Herstellung

Für die Herstellung von Aktivkohlen lassen sich verschiedene Ausgangsstoffe verwenden, die in verkohlter oder unverkohlter Form eingesetzt werden. Die Verkohlung der Naturstoffe stellt, egal ob sie vor oder während der Aktivkohleherstellung vorgenommen wird, die Umwandlung der Organik in reinen Kohlenstoff dar. Endprodukt ist dabei ein Material, das neben Kohlenstoff auch Mineralien und flüchtige Verbindungen enthält. Deren Anteil liegt im verkohlten Material je nach Ausgangsstoff zwischen 2 und 30 Gew.-% *[14].*

Die Auswahl der Rohstoffe erfolgt je nach verwendetem Aktivierungsverfahren und der herzustellenden Aktivkohle. Bei der Aktivierung wird der Kohlenstoff der Aus-

gangsmaterialien teilweise vergast *[5].* Dadurch entstehen Poren, Risse und Spalten, die die besonderen Eigenschaften der Aktivkohle hervorrufen. Bei der Aktivierung kann zwischen der chemischen Aktivierung und der Gasaktivierung unterschieden werden.

Bei der chemischen Aktivierung werden hauptsächlich unverkohlte Rohstoffe eingesetzt. Diese Rohstoffe (z.B. Torf, Holzmehl) werden mit entwässernden Chemikalien (z.B. Zinkchlorid oder Phosphorsäure) versetzt und in einem Hochtemperaturprozess gleichzeitig karbonisiert und aktiviert. Das heißt, es wird der Rohstoff gleichzeitig verkohlt und die innere Oberfläche ausgebildet. Bei der chemischen Aktivierung werden meist pulverförmige, mesoporöse Aktivkohlen hergestellt *[5].*

Für die Gasaktivierung werden verkohlte Rohstoffe, wie Holz-, Stein- oder Braunkohle oder z. B. verkohlte Nussschalen verwendet. Die Rohstoffe werden bei Temperaturen zwischen 800 und 1.000°C mit einem Aktivierungsgas in Kontakt gebracht. Übliche Aktivierungsgase sind Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf. Durch das Einwirken der Aktivierungsgase wird ein Teil des Kohlenstoffes zu gasförmigem CO und $CO_2$ umgewandelt, was zur Ausbildung des Porensystems der Aktivkohle führt. Bei der Gasaktivierung können neben pulverförmigen Aktivkohlen und Granulaten auch zylindrische Formlinge erzeugt werden. Eine gleichmäßige geometrische Form der Formlinge bringt in einigen Anwendungsbereichen Vorteile in der Handhabung und auch in den strömungstechnischen Eigenschaften mit sich *[5].*

### 2.1.3 Formen der Aktivkohle

Außer in der äußeren Erscheinungsform können Aktivkohlen auch unterschieden werden in unbehandelte, nachträglich imprägnierte und dotierte Aktivkohlen. In Abbildung 1 sind die Prozessschritte der Aktivkohleherstellung (Gasaktivierung) dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Herstellung der Aktivkohlearten voneinander unterscheiden. Die Verfahrensschritte zur Erzeugung einer herkömmlichen, unbehandelten Aktivkohle werden bei allen drei Formen der Herstellung durchlaufen. Im Folgenden werden die unbehandelte, die imprägnierte und die dotierte Aktivkohle näher beschrieben.

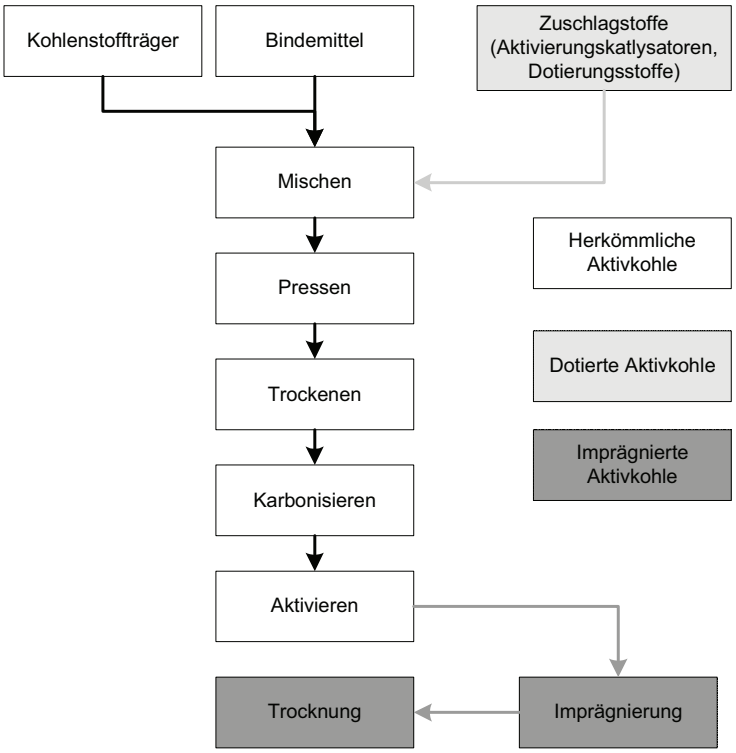


Abbildung 1: Prozessschritte für die Herstellung von Aktivkohlen (Gasaktivierung)

**Unbehandelte Aktivkohle**

Unbehandelte Aktivkohlen werden nach einem der oben dargestellten Verfahren hergestellt und keiner weiteren Nachbehandlung unterzogen. Die im Hochtemperaturprozess erzeugten Aktivkohlen können pulverförmig (<0,1mm), als Granulat (>0,1 mm, unregelmäßig geformt) oder als zylindrische Formlinge vorliegen *[15] [16].* Je nach Ausgangsstoffen und Herstellungsbedingungen weisen sie eine große innere Oberfläche, eine hohe katalytische Aktivität und eine hohe adsorptive Leistungsfähigkeit auf.

Die Einsatzgebiete unbehandelter Aktivkohle lassen sich in die Anwendung in Gasen und Flüssigkeiten einteilen. In beiden Einssatzgebieten wird die Adsorptionskraft der Aktivkohlen genutzt, um bestimmte Bestandteile zurückzuhalten bzw. abzutrennen. Bei der Anwendung in der Flüssigkeitsphase ist beispielsweise die Entfärbung von Flüssigkeiten oder die Abtrennung einzelner Inhaltsstoffe in der Wasser- und Abwasseraufbereitung zu nennen. Beispiele für die Gasphasenanwendung sind die Gastrennung (z.B. $CO_2$-Abtrennung) oder die Rückhaltung von Lösemitteln *[17].*

Bei der Anwendung unbehandelter Aktivkohle ist jedoch zu beachten, dass die Adsorptionsleistung unspezifisch ist *[5].* Es wird nicht speziell ein Stoff von der Aktivkohle adsorbiert, sondern es findet gleichzeitig die Adsorption aller adsorbierbarer Substanzen statt. Für die Höhe und die Stärke der Adsorption der Einzelkomponenten sind deren Moleküleigenschaften und ihre Konzentration genauso von Bedeutung wie das Porensystem und die Adsorptionskraft der Aktivkohle.

Neben dem Adsorptionsvermögen der Aktivkohle ist die katalytische Aktivität von Bedeutung, durch die die Aktivkohle als Katalysator für verschiedene chemische Reaktionen fungieren kann. Ein Beispiel hierfür ist die Oxidation von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid *[16].*

**Imprägnierte Aktivkohle**

Imprägnierte Aktivkohlen unterscheiden sich durch ihre Wirkungsweise und die daraus resultierenden Anwendungsgebiete von den unbehandelten Aktivkohlen. Sie sind durch die nachträglich aufgebrachten Imprägnate in der Lage, Stoffe mit Hilfe von Chemisorptionsprozessen zu binden *[17].* Ausgangsmaterial für imprägnierte Aktivkohlen sind hochaktive unbehandelte Aktivkohlen in Form von Granulaten oder zylindrischen Formlingen, die in einem gesonderten Prozessschritt nachbehandelt werden. Die aufzubringenden Imprägnate werden dazu in wässriger Lösung durch sprühen oder tränken auf die Aktivkohle aufgebracht und dort durch eine Trocknung oder Hochtemperatur-Nachbehandlung fixiert. Größtenteils können für die Imprägnierung nur wasserlösliche Reagenzien verwendet werden, da in der Regel Wasser das Trägermedium für den Prozess der Imprägnierung dient.

Daneben kann durch die reduzierende Wirkung der Aktivkohle eine chemische Veränderung der Imprägnierungsstoffe erfolgen. So kann beispielsweise eine mit nicht wasserlöslichem Manganoxid imprägnierte Aktivkohle entstehen, wenn als Imprägnierungsreagenz eine Kaliumpermanganatlösung verwendet wird. Beim Kontakt mit der Aktivkohleoberfläche vollzieht sich die Umwandlung in Manganoxid, das auf der Oberfläche verbleibt *[5].*

Die Imprägnierungsstoffe gelangen in gelöster Form in das Porensystem der Aktivkohle. Im anschließenden Trocknungsprozess wird das Wasser aus der Aktivkohle entfernt und die Imprägnate verbleiben im Inneren der Aktivkohle. Bedingt durch die Ablagerung der Stoffe und deren Molekülgröße wird der Zugang zu einem Teil des Porensystems verschlossen. Dieser steht im Anschluss nicht mehr für Adsorptionsprozesse zur Verfügung. Dadurch bedingt weist imprägnierte Aktivkohle gegenüber der zu ihrer Herstellung eingesetzten Aktivkohle eine geringere innere Oberfläche,

eine veränderte Porenradienverteilung, eine geringere Adsorptionskraft und eine verringerte katalytische Leistungsfähigkeit auf.

Bei der Imprägnierung muss somit immer ein Kompromiss zwischen der Intensität der Imprägnierung und der Verminderung der adsorptiven und katalytischen Leistungsfähigkeit der Aktivkohle gefunden werden. Um bestmögliche Ergebnisse zu erzielen, sollten nur hochwertige Aktivkohlen (z.B. hohe innere Oberfläche, hohe Adsorptionskraft und katalytische Leistungsfähigkeit) zur Herstellung imprägnierter Aktivkohlen genutzt werden *[16].*

Imprägnierte Aktivkohlen werden größtenteils für die Gasphasenanwendung genutzt, da die Imprägnierungsstoffe bis auf einige Ausnahmen wasserlöslich sind und sich bei einer Flüssigkeitsanwendung in wässrigem Medium wieder herauslösen würden. Je nachdem, welche Anwendung der imprägnierten Aktivkohle geplant ist, werden Substanzen aufgetragen, die katalytisch aktiv sind und spezifische Reaktionen beschleunigen, oder Substanzen, die die Eigenschaften der Aktivkohle verändern (z.B. den pH-Wert) und so bestimmte chemische Reaktionen ermöglichen.

**Dotierte Aktivkohle**

Dotierte Aktivkohlen stellen aufgrund ihrer Eigenschaften eine Kombination zwischen unbehandelten und imprägnierten Aktivkohlen dar. In der Herstellung gleichen die dotierten Aktivkohlen den unbehandelten Aktivkohlen. Der Unterschied besteht in der Zusammenstellung der Ausgangsstoffe. Es werden bei der Mischung von Kohlenstoffträger und Bindemittel die Dotierungsstoffe zugemischt, die in der späteren Anwendung der Aktivkohle die Chemisorption bestimmter Komponenten oder die Katalyse einzelner Reaktionen ermöglichen. Die Auswahl der einzusetzenden chemischen Substanzen zur Dotierung ist nicht, wie bei der Imprägnierung, auf wasserlösliche Stoffe begrenzt. Es ist bei der Dotierung der Einsatz in Wasser löslicher und unlöslicher Verbindungen möglich. Bei der Auswahl der Dotierungsstoffe ist allerdings die mögliche chemische Veränderung während des Hochtemperaturprozesses der Herstellung zu beachten. Der Einsatz dotierter Aktivkohlen ist sowohl in der Gasphase, als auch in Flüssigkeiten möglich.

Die Beimischung der Dotierungsstoffe zu Beginn des Herstellungsprozesses ermöglicht die gleichmäßige Verteilung im Aktivkohleformling. Die mit Dotierungsstoffen versehenen Formlinge durchlaufen im Anschluss die gleichen Herstellungsschritte, wie unbehandelte Aktivkohlen.

Das im Zuge des Aktivierungsvorganges erzeugte Porensystem der Aktivkohle bleibt bei den dotierten Aktivkohlen unverändert, da keine nachträgliche Behandlung nötig ist. Zu beachten ist jedoch, dass nicht die gesamte Menge der eingebrachten Dotierungsstoffe über das Porensystem der Aktivkohle erreicht werden kann (siehe Abbildung 2).

Aufgrund der heterogenen Porenradienverteilung ohne Verschluss bestimmter Porengrößen weist dotierte Aktivkohle, genau wie unbehandelte Aktivkohle, eine hohe Adsorptionskraft und katalytische Leistungsfähigkeit auf. Daneben wird durch die eingebrachten Dotierungsstoffe die Chemisorption ausgewählter Substanzen und die Katalyse bestimmter Reaktionen begünstigt. Diese Kombination der Eigenschaften ermöglicht, im Vergleich zu unbehandelten und imprägnierten Aktivkohlen, einen effizienteren Einsatz.

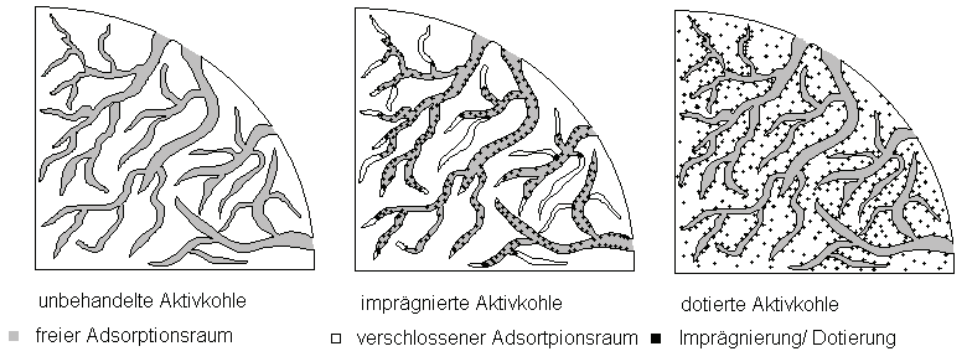


Abbildung 2: Schematische Ansicht des Porensystems unterschiedlicher Aktivkohlen im Vergleich

### 2.1.4 Funktionsweise

Aktivkohlen können je nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit unterschiedlichem Ziel eingesetzt werden. Es können dabei die Prozesse der physikalischen Adsorption, der Chemisorption oder der Katalyse genutzt werden. Auch eine Kombination der einzelnen Funktionen ist möglich.

Aktivkohlen sind aufgrund ihrer inneren Oberfläche dazu in der Lage, Gase und Flüssigkeiten physikalisch zu binden. Dieser Vorgang wird als physikalische Adsorption bezeichnet. Durch die van der Waals-Kräfte[1] werden die adsorbierten Substanzen in unveränderter Form in der Aktivkohle gebunden. Die van der Waals-Kräfte haben eine sehr kurze Reichweite und sind daher stark vom Abstand zwischen den Aktivkohleoberflächen und dem zu adsorbierenden Molekül abhängig. Die gesamte Adsorptionskraft einer Aktivkohle ergibt sich aus der Summe aller zwischenmolekularen Anziehungskräfte (additiv wirkende Kraft). Durch die kurze Reichweite und die additiv wirkenden Kräfte bildet Aktivkohle das Adsorptiv mit den stärksten physikalischen Adsorptionskräften *[18] [19].*

Tabelle 2: Gegenüberstellung der physikalischen Adsorption und der Chemisorption *[20]*

| Parameter | physikalische Adsorption | Chemisorption |
|---|---|---|
| Adsorbens | alle Aktivkohlen | nur spezifische Aktivkohlen |
| Adsorbat | unpolare Substanzen | polare Substanzen |
| Temperaturbereich | tiefe Temperatur | hohe Temperaturen |
| Adsorptionswärme | klein | hoch (entspricht etwa Reaktionswärme oder Dissoziationsenergie) |
| Belegung | Mehrfachschichten möglich | Monoschicht |
| Reversibilität | vollständig reversibel | oft ireversibel |

Im Grunde können alle Verbindungen in gewissem Maße adsorbiert werden. Das Maß der Adsorbierbarkeit hängt dabei von den Stoffeigenschaften und dem Verhältnis zwischen dem Partialdruck und dem Dampfdruck des zu adsorbierenden gasförmigen Stoffes ab *[19].* Generell steigt die Adsorbierbarkeit mit steigendem Partialdruck, steigendem Molekülgewicht, mit der Anzahl der funktionellen Gruppen und steigender Polarisierbarkeit der Moleküle *[19].* In der Praxis wird Aktivkohle nur zur Adsorption unpolarer Stoffe eingesetzt. Polare Verbindungen werden mit Hilfe modifizierter Aktivkohlen über den Prozess der Chemisorption gebunden. Dabei entsteht

[1] Bindungskräfte aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Molekülen *[21]*

eine „echte“ Bindung zwischen Adsorptiv[2] und Adsorbat[3], wodurch das Adsorbat in seiner chemischen Natur verändert wird. Eine einfache Desorption, wie sie bei physikalisch Adsorption möglich ist, kann nicht stattfinden. Für die Gewährleistung der effizienten Chemisorption wird eine Aktivierungsenergie benötigt. Dies bedingt in den meisten Fällen eine Erhöhung der Temperaturen *[5] [41].* Für Chemisorptionsprozesse werden imprägnierte und dotierte Aktivkohlen eingesetzt.

Zu diesen klassischen Adsorptionsmechanismen kommt bei der Gasphasenadsorption noch die Kapillarkondensation hinzu, die parallel zu den beschriebenen Adsorptionsmechanismen abläuft. Dabei kommt es vor allem in den Mesoporen zu einem Phasenübergang von gasförmig zu flüssig. Die Gasmoleküle werden durch die Adsorptionskräfte an den Aktivkohleoberflächen auskondensiert *[19].* Dabei werden sowohl die physikalische Adsorptionskraft, als auch die Effizienz der Chemisorption positiv beeinflusst.

Die für das Ablaufen und die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen verantwortlichen Faktoren können beim Einsatz von Aktivkohle in zwei Bereiche eingeteilt werden: die intrinsischen Eigenschaften und Faktoren der Aktivkohle selbst und die reaktanten Faktoren. Zu den intrinsischen Eigenschaften der Aktivkohle zählen die hohe innere Oberfläche, die die katalytische Leistungsfähigkeit der Aktivkohle und ihr Adsorptionsvermögen bestimmen und das Vorhandensein von aktiven Zentren in der Aktivkohlematrix. Beispiele für die reaktanten Faktoren sind äußere Bedingungen während des Adsorptionsprozesses, wie beispielsweise die Konzentration der zu adsorbierenden Gase oder die Gastemperatur.

Zudem kann die Aktivkohle durch die beschrieben Eigenschaften selbst als Katalysator wirken oder als Katalysatorträger (imprägnierte/ dotierte Aktivkohlen) fungieren. Durch die katalytische Leistungsfähigkeit der Aktivkohle bzw. der aufgebrachten katalytisch wirkenden Substanzen werden bestimmte Reaktionen möglich.

Bei den verschiedenen Formen der Aktivkohle kommen die beschriebenen Funktionsweisen wie Folgt zum Tragen:

**Unbehandelte Aktivkohle**

Bei herkömmlichen, unbehandelten Aktivkohlen bewirkt die große innere Oberfläche eine hohe adsorptive und katalytische Leistungsfähigkeit. Es können die Prozesse der unspezifischen physikalischen Adsorption polarer Substanzen und die Katalyse verschiedener Reaktionen (z.B. katalytische Oxidations- oder Reduktionsprozesse) hervorgerufen werden.

**Imprägnierte Aktivkohle**

Aufgrund der vorhandenen Imprägnate ist neben der eingeschränkten physikalischen Adsorption auch die Chemisorption oder die spezifische Katalyse einzelner Reaktionen möglich. Zwar werden die Eigenschaften der Aktivkohle durch die Imprägnierung verändert und die adsorptive und katalytische Leistungsfähigkeit herabgesetzt, dennoch erhöhen *[23]* die große innere Oberfläche und die hohe Dispersität der aufgebrachten Stoffe die katalytische Aktivität.

**Dotierte Aktivkohle**

Bedingt durch den Herstellungsprozess haben dotierte Aktivkohlen die gleichen adsorptiven und katalytischen Eigenschaften, wie unbehandelte Aktivkohlen. Es

[2] Adsorptiv ist des adsorbierende Medium, in diesem Fall die Aktivkohle
[3] Adsorbat ist der adsorbierte Stoff

können dadurch, wie bei unbehandelten Aktivkohlen die Prozesse der unspezifischen physikalischen Adsorption polarer Substanzen und die Katalyse verschiedener Reaktionen (z.B. katalytische Oxidations- oder Reduktionsprozesse) hervorgerufen werden.

Zusätzlich ist auch die Bereitstellung von Katalysatoren für spezifische Reaktionen oder von Reaktionspartnern für die Chemisorption gegeben. Die während des Herstellungsprozesses eingebrachten Substanzen liegen dabei mit einer hohen Dispersität, gleichmäßig verteilt in der Aktivkohlematrix vor und sind größtenteils durch das Porensystem der Aktivkohle erreichbar.

Die Unterschiede der einzelnen Kohlen und die Vorteile der dotierten Aktivkohle gegenüber imprägnierten und unbehandelten Aktivkohlen sind in Abbildung 2 und Tabelle 3 zusammengestellt. Dabei stellen in Tabelle 3 die mit + gekennzeichneten Punkte Vorteile und die mit - gekennzeichneten Punkte Nachteile der jeweiligen Aktivkohlen dar.

Tabelle 3: Vergleich der Eigenschaften unterschiedlciher Aktivkohlen im Vergleich

| unbehandelte Aktivkohle | imprägnierte Aktivkohle | dotierte Aktivkohle |
|---|---|---|
| + Herstellung in einem Prozess | - Herstellung in mehreren aufeinanderfolgenden Prozessen | + Herstellung in einem Prozess |
| | - vorwiegend wasserlösliche Stoffe nutzbar | + wasserlösliche und unlösliche Stoffe nutzbar |
| | | - Dotierungsstoffe können durch Hochtemperatur-Herstellungsprozess 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 | | + Katalyse von Umwandlungsreaktionen durch die Aktivkohle selbst |
| | + Katalyse durch Imprägnierungsstoffe | + Katalyse durch Dotierungsstoffe |
| | - Kompromiss zwischen Imprägnierungsmenge und verbleibender innerer | + keine Beeinträchtigung der inneren Oberfläche durch Dotierungsstoff |
| | | - nicht 100% der zugegebenen Dotierungsmenge sind durch das Porensystem erreichbar |
| | | - physikalische Eigenschaften der Aktivkohle können durch die Menge der Dotierungsstoffe beeinträchtigt werden |

## 2.2 Schwefelhaltige Emissionen von Biogasanlagen

### 2.2.1 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein giftiges, nach faulen Eiern riechendes Gas. Es ist hochentzündlich und bildet mit Luft expolsionsfähige Gemische. Bei Kontakt mit starken Oxidationsmitteln ist es entzündlich und explosiv. Es ist ein starkes Reduktionsmittel, das bei Lösung in Wasser schwach sauer reagiert, bei Erhitzen zu Wasserstoff und Schwefel zerfällt und bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid oxidiert wird.

Schwefelwasserstoff wird aus anthropogenen und natürlichen Quellen freigesetzt. Zu den anthropogenen Quellen zählen die industriellen Prozesse, in denen Schwefelwasserstoff eingesetzt wird. Es wird beispielsweise zur Herstellung von Salz- und Schwefelsäure und für die Herstellung von Sulfiden (z.B. Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid, organischen Schwefelverbindungen, u.v.a.), Schwefelkohlenstoffen und Schwefelfarben verwendet *[24].* Auch bei der Aufbereitung (Entschwefelung) von Erdöl fällt es in großen Mengen an. Zu den Quellen, die durch anthropogene Tätigkeit verursacht werden, zählen weiterhin die Freisetzung von Gruben-, Klär-, Bio- und Deponiegas und die Freisetzung im landwirtschaftlichen Bereich (Stallungen, Fest- und Flüssigmistlagerung). Außerdem kommt es zur Freisetzung an Abwasseranlagen und Kanalsystemen, an Hochöfen, Erdölraffinerien, Gaswerken und Kokereinen. Zu den natürlichen Quellen zählen Abbauprozesse von organischem Material unter Luftabschluss, wie beispielsweise in Feuchtgebieten *[24] [25].*

Tabelle 4: Chem.-physikalische Eigenschaften von Schwefelwasserstoff *[26] [105]*

| Parameter | Einheit | Wert |
|---|---|---|
| Aussehen | | farblos |
| Geruch | | in geringen Konzentrationen nach faulen Eiern |
| Molmasse | *g/mol* | 34,08 |
| Zustand bei 20 °C | | gasförmig |
| Schmelzpunkt | *°C* | -86 |
| Siedepunkt | *°C* | -60,2 |
| krit. Temperatur | *°C* | 100,1 |
| krit. Druck | *bar* | 89,4 |
| Explosionsgrenze in Luft | *%* | 4,3 – 45,5 |
| Zündtemperatur | *°C* | 270 |
| Dichte bei 15 °C, 1 bar | *kg/m³* | 1,44 |
| rel. Dichte | | 1,19 |
| Dampfdruck bei 21 °C | *bar* | 18,2 |
| Löslichkeit in Wasser (20 °C, 1 bar) | *ml $H_2S$/ ml $H_2O$* | 2,58 |

In der Atmosphäre wird Schwefelwasserstoff durch Oxidation in Schwefeldioxid umgewandelt oder durch den Regen ausgewaschen. Dadurch kommt es nicht zu Transporten und langen Verweilzeiten des Schwefelwasserstoffes in der Atmosphäre. Aus diesen Gründen liegen keine Immissionsdaten oder konkrete Grenzwerte für Schwefelwasserstoff vor. Die WHO (World Health Organisation) legte einen Leitwert für den halbstündlichen Mittelwert der Schwefelwasserstoffbelastung von 7 µg/m³ fest *[27].*

Neben den Schäden, die die Oxidationsprodukte des Schwefelwasserstoffes verursachen, hat auch der Schwefelwasserstoff selbst ein hohes Gefährdungspotential. Er kann schon ab einer Konzentration von 0,1 ppm wahrgenommen werden. In höheren Konzentrationen (ab ca. 150 ppm) ist es mit dem menschlichen Geruchssinn nicht mehr wahrnehmbar. Außerdem kommt es, wie bei vielen geruchsintensiven Stoffen, zum Gewöhnungseffekt, das heißt, dass das Gas nach kurzer Kontaktzeit nicht mehr wahrgenommen wird *[28].*

Die schädliche Wirkung des Schwefelwasserstoffes beruht auf der Umwandlung des Hämoglobins zu Sulfhämoglobin und dadurch der Lähmung des Atemzentrums, sowie der Schädigung des Herzens. Die hauptsächliche Aufnahme in den Körper findet über die Atmung statt. In geringem Maße ist aber auch die Aufnahme über die Haut möglich.

In Tabelle 5 ist die Wirkung unterschiedlich hoher Schwefelwasserstoffkonzentrationen auf den Menschen zusammengestellt.

Tabelle 5: Wirkung auf den menschlichen Organismus *[28] [105]*

| **Konzentration** | |
|---|---|
| *ppm* | |
| 0,002 - 0,15 | Geruchsschwelle |
| 0,1 | MIK[4] Wert |
| 10 | MAK[5]-Wert |
| 20 | bei längerem Einwirken Hornhautschädigung |
| 100 | Reizung der Augen und der Atemwege |
| 150 | Ausfall des Geruchssinnes |
| 250 | Auftreten von Lungenödemen |
| 300 - 700 | subakute Vergiftung nach 10 - 30 min |
| 1.000 – 1.500 | Bewusstlosigkeit, Krämpfe, Lähmung des Atemzentrums, nach wenigen Minuten Eintritt des Todes |

Schwefelwasserstoff ist der Wassergefährdungsklasse 2 zugeordnet. Beim Freisetzen größerer Mengen und dem Eindringen in den Untergrund oder ein Gewässer kommt es zur Gefährdung des Trinkwassers. Es ist giftig für Fische und Fischnährtiere, hat also negative Auswirkungen auf aquatische Ökosysteme.

### 2.2.2 Schwefeldioxid

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas, mit stechendem Geruch, das unter Anderem bei der Verbrennung von Schwefelverbindungen entsteht. Es ist giftig, ätzend und wirkt korrosiv. Schwefeldioxid ist das Anhydrid der schwefeligen Säure, das beim Einleiten in Wasser Schwefelsäure bildet *[29].*

Tabelle 6: Chem.-physikalische Eigenschaften von Schwefeldioxid *[30]*

| Parameter | Einheit | Wert |
|---|---|---|
| Aussehen | | farblos |
| Geruch | | stechend |
| Molmasse | *g/mol* | 64,06 |
| Zustand bei 20 °C | | gasförmig |
| Schmelzpunkt | *°C* | -76 |
| Siedepunkt | *°C* | -10 |
| krit. Temperatur | *°C* | 157,5 |
| krit. Druck | *bar* | 78,8 |
| Dichte bei 15 °C, 1 bar | *kg/m³* | 2,73 |
| rel. Dichte | | 2,27 |
| Dampfdruck bei 21 °C | *bar* | 3,44 |
| Löslichkeit in Wasser (20 °C, 1 bar) | *ml $SO_2$/ ml $H_2O$* | 40,7 |

Für Schwefeldioxid sind im Bundesimmissionsschutzgesetz und in der TA Luft Grenz- und Leitwerte zum Schutz der menschlichen Gesundheit und zum Schutz der Umwelt festgelegt. In Tabelle 6 sind die Grenzwerte des 22. BImschG zusammengefasst.

[4] MIK: maximale Immissions-Konzentration
[5] MAK: maximale Arbeitsplatz-Konzentration

Tabelle 7: Grenzwerte für Schwefeldioxid laut 22. BImschG *[31]*

| Immissionswert µg/m³ | Bezug | Mittlungszeit-raum |
|---|---|---|
| 20 | Grenzwert für den Schutz des Ökosytems | Kalenderjahr |
| 125 | Tagesgrenzwert für den Schutz der menschlichen Gesundheit, darf nicht öfter als 3 mal im Jahr überschritten werden | 24 Stunden |
| 350 | Stunden-Grenzwert für den Schutz der menschlichen Gesundheit, darf nicht öfter als 24 mal im Kalenderjahr überschritten werden | 1 Stunde |
| 500 | Alarmschwelle; Mittelwert über 1 Stunde, gemessen an 3 aufeinander folgenden Stunden | 1 Stunde |

Durch die Bildung von Schwefelsäure beim Kontakt mit Wasser kommt es beim Kontakt mit den menschlichen Schleimhäuten zu Reizungen. Schon ab einer Konzentration von 3-5 ppm ist Schwefeldioxid wahrnehmbar. Der Arbeitsschutzgrenzwert liegt bei 2 ppm. Zwischen 8 und 100 ppm treten Schleimhautreizungen in unterschiedlicher Stärke auf. Konzentrationen von 400 bis 500 ppm sind bereits nach einer Kontaktzeit von einer Minute tödlich *[32] [33].*

Nach der Freisetzung ist Schwefeldioxid in der Atmosphäre verschiedenen Umwandlungen unterworfen. Es können schweflige Säure, Schwefelsäure, Sulfite oder Sulfate entstehen. Diese können durch trockene oder nasse Deposition auf der Erdoberfläche abgelagert werden. Neben der Deposition in der Nähe des Emissionsortes kann es durch Ferntransporte zu Ablagerungen über mehrere hundert Kilometer kommen.

Schwefeldioxid hat bei Regenwetter eine Verweilzeit von einem Tag in der Atmosphäre und bei kaltem, trockenen Wetter von mehreren Tagen, wobei die Ferntransporte auftreten.

Nach der Deposition trägt Schwefeldioxid aufgrund seines sauren Charakters zur Versauerung von Böden und Gewässern sowie zu Korrosions- und Verwitterungsprozessen an Metallen und Gestein bei *[29].*

## 2.3 Biogas

### 2.3.1 Biogasprozess

Der Prozess der Biogasbildung läuft in vier voneinander abhängigen Phasen ab. Während des Prozesses werden die kohlenstoffhaltigen Verbindungen der Ausgangsstoffe über mehrere Zwischenschritte zu Methan und Kohlendioxid abgebaut (siehe Abbildung 3) *[34] [35] [36] [37].*

In der ersten Phase, der Hydrolyse, spalten fakultativ anaerobe Bakterien unter Verbrauch von Sauerstoff höhermolekulare organische Substanzen (Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße) in niedermolekulare Verbindungen (Einfachzucker, Fett- und Aminosäuren), die dann in gelöster Form vorliegen.

In der acidogenen Phase, der zweiten Phase der Biogasbildung, werden die gelösten Verbindungen von Mikroorganismen in organische Säuren, Alkohole, Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt.

Die Essigsäurebakterien nutzen die Produkte der acidogenen Phase, um Acetate, Kohlendioxid und Wasserstoff zu bilden. Diese Phase wird als acetogene Phase bezeichnet und bildet die dritte Phase der Biogasbildung.

In der vierten Phase werden die Acetate von obligat anaeroben Methanbakterien mit Hilfe des gebildeten Kohlendioxid und des Wasserstoffes zu Methan umgewandelt

*[38] [39].* Als Endprodukt des Gesamtprozesses liegt ein Gas vor, das zu ca. 2/3 aus Methan und 1/3 aus Kohlendioxid besteht. Neben diesen Hauptkomponenten sind auch Wasser und Spurengase, wie beispielsweise Schwefelwasserstoff enthalten.

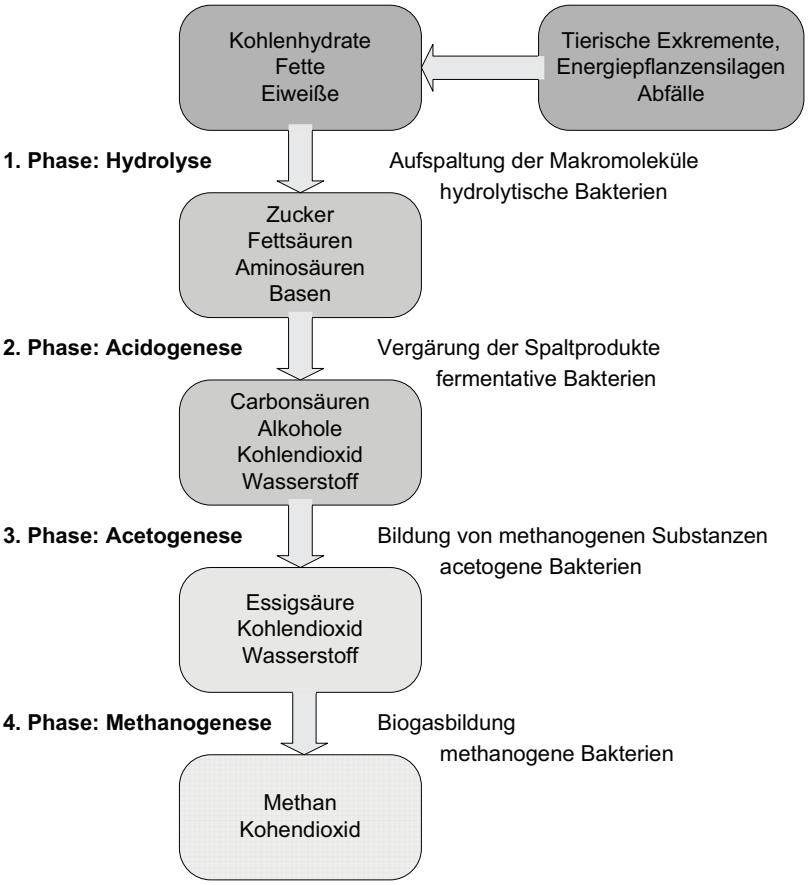


Abbildung 3: Vier Phasen des Biogasprozesses *[34] [35] [36] [37]*

Um einen möglichst hohen Biogasertrag zu erzielen, sind neben der Prozessführung auch die eingesetzten Substrate von Bedeutung. Diese bestimmen den maximal zu erzielenden Biogasertrag und auch dessen Zusammensetzung. So wird beispielsweise aus fettreichen Substraten ein höherer Methananteil generiert, als aus kohlenhydratreichen Substraten *[40].*

Tabelle 8: Zusammensetzung Biogas allgemein *[41]*

| Komponente | Anteil im Biogas Vol.% |
|---|---|
| Methan $CH_4$ | 40-75 |
| Kohlendioxid $CO_2$ | 25-55 |
| Schwefelwasserstoff $H_2S$ | 0,005-0,5 |
| Ammoniak $NH_3$ | 0-1 |
| Wasserdampf $H_2O$ | 0-10 |
| Stickstoff $N_2$ | 0-5 |
| Sauerstoff $O_2$ | 0-2 |
| Wasserstoff $H_2$ | 0-1 |

Die Zusammensetzung von Biogas kann in bestimmten Grenzen variieren. Tabelle 8 zeigt die im Allgemeinen erreichte Zusammensetzung. Je nach Prozessführung und eingesetzten Substraten treten unterschiedliche Gaszusammensetzungen auf (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Zusammensetzung der Biogase *[34] [42] [43] [44]*

| Einteilung der Biogase nach Gewinnung | $CH_4$ | $CO_2$ | $O_2$ | $H_2S$ | $H_2O$ | Temp. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Vol.-% | Vol.-% | Vol.-% | mg/m³ | | °C |
| Biogas aus landwirtschaftlichen Vergärungsanlagen | 60-80 | 20-40 | < 1 | bis ca.10.000 | wasserdampfgesättigt | 35 |
| Biogas aus Bioabfallvergärungsanlagen | 55-65 | 20-40 | <1 | bis zu 10.000 | wasserdampfgesättigt | 35 |
| Klärgas | 65-70 | 20-35 | < 1 | bis ca.10.000 | wasserdampfgesättigt | 35 |
| Deponiegas | 40-60 | 20-40 | < 2 | bis ca. 900 | wasserdampfgesättigt | 35 |

### 2.3.2 Schwefelwasserstoff im Biogas

Bei der Biogasbildung werden neben den Hauptkomponenten ($CO_2$ und $CH_4$) auch andere Gase in geringen Mengen freigesetzt. Neben dem Wasserdampfanteil von bis zu 7 Vol.-% machen die enthaltenen Spurengase (z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff) ebenfalls in Summe einen Anteil von bis zu 7 Vol-% im Biogas aus *[45].*

Eines dieser Spurengase ist der Schwefelwasserstoff. Er wird in der methanogenen Phase der anaeroben Vergärung gebildet. Einerseits durch den Abbau von schwefelhaltigen Aminosäuren und andererseits durch Reduktion anorganischer Schwefelverbindungen *[34] [46].*

Proteine bestehen im Mittel zu etwa einem Prozent aus Schwefel, der beim Biogasprozess aber nur teilweise zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wird. Die überwiegende Menge des Schwefelwasserstoffs entsteht jedoch durch die mikrobielle Reduktion von anorganischem Sulfat ($SO_4^{2-}$).

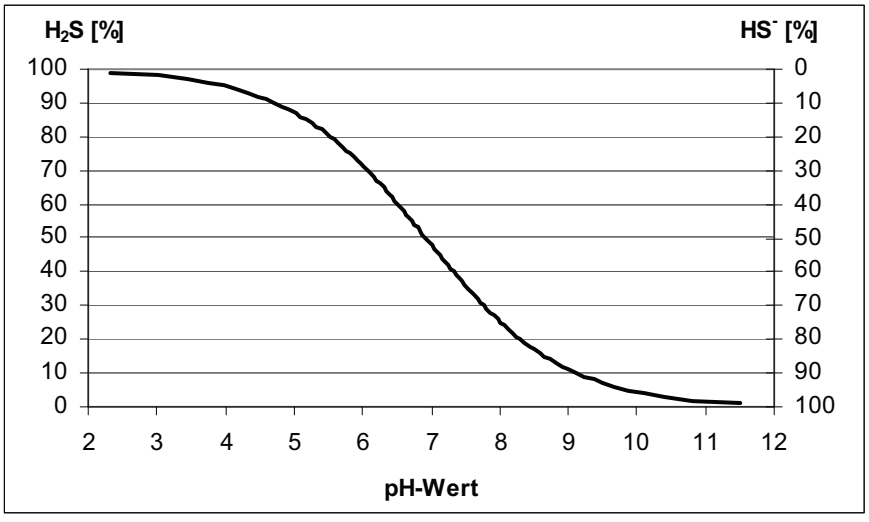


Abbildung 4: Dissoziationsgleichgewicht Schwefelwasserstoff in Abhängigkeit vom pH-Wert *[47]*

Der Gehalt von Schwefelwasserstoff im Biogas hängt stark von den verwendeten Substraten und den eingestellten Prozessparametern ab. Beispielsweise beeinflusst der pH-Wert des Gärgutes maßgeblich das Gleichgewicht zwischen dissoziiertem und gasförmigen Schwefelwasserstoff (Abbildung 4). Je tiefer der pH-Wert, desto höher der gasförmige Anteil. Daneben beeinflusst auch die Temperatur den Anteil an

Schwefelwasserstoff in der Gasphase, da die Löslichkeit von Gasen mit steigender Temperatur abnimmt *[34].*

Typische $H_2S$-Konzentrationen liegen bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Reststoffen und Klärschlamm zwischen 500 ppm und 3000 ppm (0,05 Vol.-% – 0,3 Vol.-%). Durch die Vergärung von Schweine- und Hühnerexkrementen oder stark fett- oder proteinhaltigen Substraten (z.B. Fettabscheiderinhalte, Molkerei- oder Schlachtabfälle) können besonders hohe $H_2S$-Konzentrationen im Biogas entstehen *[46].*

Dem Schwefelwasserstoff wird bei der Biogasproduktion und Verwertung trotz der relativ geringen Konzentration besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Dies liegt an seinen Eigenschaften und den durch ihn und seine Umwandlungsprodukte hervorgerufenen Schäden. Der Schwefelwasserstoff dissoziiert im Wasser. Die dabei entstehenden Hydrogensulfid-Ionen verringern den pH Wert und führen so zu Korrosionsschäden am Beton der Fermenter und an allen metallischen Anlagenteilen. Vor allem im BHKW können durch die schwefelbedingte Korrosion sehr kostenintensive Schäden entstehen. Für den Biogasprozess selbst gibt es keine Grenzwerte, die eingehalten werden müssen. Allein die nachgeschaltete Aufreinigung und Verbrennung oder die geplante Nutzung des Biogases geben teilweise Grenzwerte vor.

Tabelle 10: Schwefelwasserstoffgrenzwerte für verschiedene Anwendungen] (Quelle DVGW G260, DIN 51624, DWA-M-299)

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

Gelangt Schwefelwasserstoff mit dem Biogas in die Verbrennung, wird es zu Schwefeldioxid oxidiert. Dessen Konzentration ist durch die TA-Luft (technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) auf einen Wert von 350 mg/m³ beim Einsatz von Biogas in stationären Verbrennungsmotoranlagen begrenzt.

### 2.3.3 Verwertung des Biogases

Die bisher übliche Art der Biogasverwertung ist die einer Kraft-Wärme-Kopplung durch Verbrennung in BHKW´s. Dabei werden gleichzeitig elektrische Energie (Strom) und thermische Energie (Wärme) erzeugt. Bei den BHKW unterscheidet man nach der Art des eingesetzten Motors in Gas-Otto-Motoren und Zündstrahlmotoren. Die Gas-Otto-Motoren zeichnen sich durch ihren höheren Wirkungsgrad gegenüber den Zündstrahlmotoren aus. Allerdings müssen die höheren Kosten und der höhere benötigte Methangehalt beim Einsatz von Gas-Otto-Motoren beachtet werden. *[34]*

Die im Biogas enthaltene Energie wird bei der Nutzung in BHKW zu 80 – 90 % ausgenutzt. Dabei entfallen etwa ein Drittel auf elektrische und zwei drittel auf thermische Energie *[48].* Die elektrische Energie wird in der Regel in das öffentliche Netz eingespeist. Ein Teil der erzeugten thermischen Energie wird direkt in der Biogasanlage als Prozesswärme genutzt. Der Rest kann bei Wärmebedarf in der Umgebung der Anlage über Wärmeleitungen transportiert und verkauft werden. Sind entsprechende Wärmeabnehmer nicht vorhanden, bleibt die Wärme ungenutzt, was sich ne-

gativ auf den Gesamtwirkungsgrad und die Wirtschaftlichkeit der Biogasanlage auswirkt *[49].*

Durch die meist nur unvollständige Nutzung der erzeugten Wärme geht ein Teil der Biogasenergie ungenutzt verloren. Eine Möglichkeit den nutzbaren Anteil des Biogases zu erhöhen, ist der Einsatz des aufbereiteten Gases als Erdgasersatz oder als Treibstoff. Für diese Anwendungen sind allerdings sehr hohe Qualitätsanforderungen an die Gasreinheit einzuhalten. Soll Biogas in den genannten Bereichen eingesetzt werden, muss eine aufwändige, mehrstufige Gasreinigung installiert werden *[34] [50].*

### 2.3.4 Aufbereitung des Biogases

Die Aufbereitung des Biogases besteht je nach Gasnutzung aus verschiedenen Verfahrensstufen. Für die Nutzung in herkömmlichen Kraft-Wärme-Kopplungen ist eine Teiltrocknung und eine Grobentschwefelung vorzunehmen. Bei der Auswahl der zu verwendenden Verfahren und hinsichtlich der einzuhaltenden Grenzwerte sind jeweils die Angaben der BHKW-Hersteller zu beachten. Im Allgemeinen kann man sagen, dass Zündstrahlmotoren geringere Anforderungen an die Gasqualität stellen als Gas-Otto-Motoren *[51].* Kommt bei größeren Anlagen die Nutzung eines Abgaskatalysators hinzu, werden vor allem bei der zulässigen Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas wiederum höhere Ansprüche an die Gasqualität gestellt.

Soll das Gas als Erdgasersatz dienen, müssen die geltenden Grenzwerte für Erdgas eingehalten werden (DVGW Arbeitsblatt G260). Hier ist eine Abtrennung des Schwefelwasserstoffes, eine Gastrocknung und eine Methanaufkonzentrierung vorzunehmen. Je nach Druck des Gasnetzes ist eine entsprechende Druckerhöhung erforderlich *[34].*

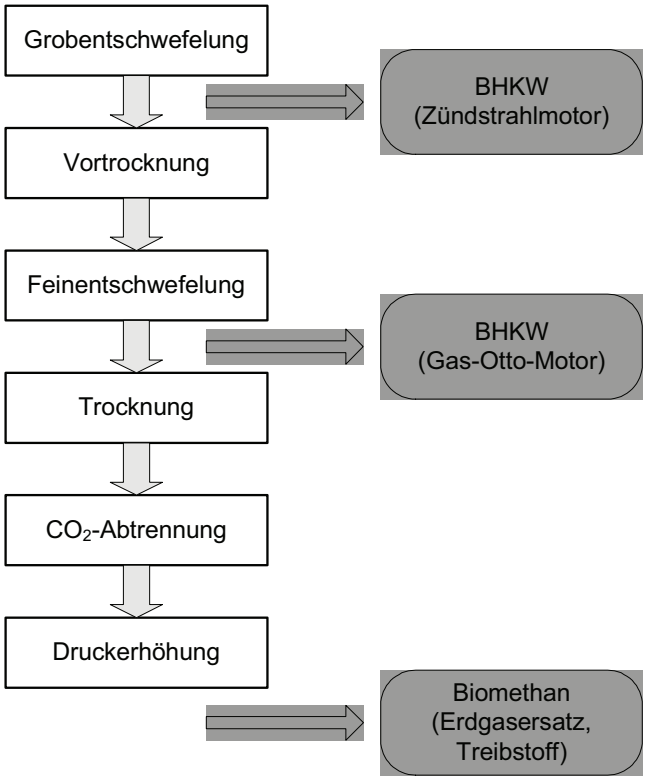


Abbildung 5: Verwertungsmöglichkeiten von Biogas mit dazugehörigen Gasaufbereitungsschritten *[52]*

Die Entschwefelung stellt den Aufbereitungsschritt dar, der bei jeder Nutzung des Biogases durchgeführt werden sollte. Neben den einzuhaltenden Grenzwerten und

den an deren Einhaltung gebundenen Garantien können korrosionsbedingte Schäden an allen mit Biogas in Kontakt kommenden Anlagenteilen vermieden werden.

## 2.4 Entschwefelung biogener Gase

Je nach den Ansprüchen der Gasnutzung kann bei der Auswahl des Entschwefelungsverfahrens aus einer Bandbreite von Verfahren ausgewählt werden. Die Verfahren unterscheiden sich nach der Art des Verfahrens in biologische und physikalisch-chemische Verfahren, nach der erreichbaren Endreinheit in Grob- und Feinentschwefelungsverfahren und nach dem Einsatzort des Verfahrens in interne und externe Entschwefelungsverfahren.

Im Folgenden werden die gängigen, in Tabelle 11 zusammengefassten Biogasentschwefelungsverfahren getrennt nach der Verfahrensart näher beschrieben.

Tabelle 11: Entschwefelungsverfahren im Vergleich

| Verfahren | Investitionskosten | Betriebskosten | Lufteintrag | Anwendung | Reingaskonzentration | sonstiges |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sulfidfällung | sehr gering | hoch | NEIN | Grobentschwefelung | 200-900 ppm | geringe Lastwechseldynamik |
| interne biol. Entschwefelung | gering | sehr gering | JA | Grobentschwefelung | 200-500 ppm | geringe Lastwechseldynamik, unzuverlässig, Korrosionsgefahr, negative Beeinflussung der Biogasausbeute |
| Tropfkörper | hoch | gering | JA | Grobentschwefelung | < 100 ppm | Lufteintrag, Verblockungsgefahr bei zu geringer Luft-Zufuhr, träger $H_2S$-Abbau |
| Biowäscher | | | NEIN | Grobentschwefelung | | für höhere $H_2S$-Beladungen geeignet, hoher apparativer Aufwand |
| Raseneisenerz ($Fe(OH)_3$) | hoch | hoch | NEIN | Grobentschwefelung | < 100 ppm | Brandgefahr, begrenzt regenerierbar, Entsorgungskosten |
| Eisenchelat | gering | gering | NEIN | Grobentschwefelung | < 500 ppm | für höhere $H_2S$-Beladungen geeignet, hoher apparativer Aufwand |
| Aktivkohle z.B. KI | sehr hoch | sehr gering | JA | Feinentschwefelung | < 1 ppm | hohe Beladungskapazitäten, Entsorgungskosten, Luft notwendig |
| Zinkoxid | hoch | hoch, | NEIN | Feinentschwefelung | < 1 ppm | höchste Endreinheit, Entsorgungskosten, keine Luft notwendig, hohe Temperaturen (200-400°C) |

### 2.4.1 Biologische Entschwefelungsverfahren

Bei der biologischen Entschwefelung wird der im Wasser gelöste Schwefelwasserstoff durch Schwefelbakterien (Thiobacillus, Sulfolobus) oxidiert. Dabei entsteht in einer ersten Stufe Schwefel, der anschließend zu Sulfat weiteroxidiert wird. Die biologische Entschwefelung kann als interne Entschwefelung im Fermenter oder als externe Entschwefelung in einem separaten Verfahrensschritt durchgeführt werden. In beiden Fällen reicht die erzielbare Endreinheit von 50 ppm nur für die Einstufung als Grobentschwefelungsverfahren aus *[50].*

Bei der internen Entschwefelung im Fermenter werden die im Gärgut vorhandenen Schwefelbakterien genutzt, um den Schwefelwasserstoff zu oxidieren. Die in den Fermenter einzudosierende Luftmenge muss dabei auf die vorhandene Schwefel-

wasserstoffkonzentration abgestimmt werden. Zu geringe Luftmengen führen zu einer unzureichenden Entschwefelungsleistung, zu hohe Mengen haben keinen weiteren positiven Effekt. Das Verfahren ist technisch einfach und relativ kostengünstig. Nachteilig ist jedoch die negative Beeinflussung des Biogasprozesses (Hemmung der Methanbildung durch den zugeführten Sauerstoff) und die Verdünnung des Biogases durch die Zuführung von Luft *[50] [53].*

Das Verfahren der biologischen Entschwefelung kann auch als externe Entschwefelung mit Hilfe von Tropfkörpern betrieben werden. Die zur Entschweflung notwendigen Bakterien liegen hier auf Füllkörpern immobilisiert in einem externen Filter vor. Der Filter wird mit einer Nährstofflösung, dem Biogas und einem zusätzlichen Luftstrom durchströmt. Der Schwefelwasserstoff wird durch die Bakterien oxidiert. Der Vorteil der externen Variante liegt darin, dass durch die Lufteindosierung keine Beeinträchtigung des Biogasprozesses hervorgerufen wird. Es bleibt jedoch der Verdünnungseffekt des Biogases durch den zugeführten Luftstrom *[50] [54].*

Durch eine Kombination der biologischen Entschwefelung mit einer vorgeschalteten Gaswäsche können die durch den ansonsten notwendigen Lufteintrag hervorgerufenen Nachteile vermieden und eine höhere Endreinheit erreicht werden. Bei richtiger Prozessführung können mit Hilfe des Biowäscher-Verfahrens Schwefelwasserstoffkonzentrationen von unter 1 ppm erreicht werden. In einer ersten Stufe wird der Schwefelwasserstoff in einer Waschflüssigkeit gelöst und in einer zweiten, separaten Stufe von Schwefelbakterien unter Zufuhr von Luftsauerstoff oxidiert. Da die Zufuhr von Luft in der zweiten Stufe erfolgt, wird weder der Biogasprozess gestört, noch kommt es zur Verdünnung des Biogases. Aus technischer Sicht ist dieses Verfahren weitaus anspruchsvoller als die zuvor beschrieben biologischen Entschwefelungsverfahren, bietet jedoch die Möglichkeit der Feinentschwefelung des Biogases *[50] [55].*

### 2.4.2 Physikalisch-chemische Entschwefelungsverfahren

Auch bei den physikalisch-chemischen Verfahren können interne und externe Verfahren unterschieden werden. Zu den internen Verfahren zählt die Eindosierung von Eisensalzen in den Fermenter. Die Eisensalze reagieren mit dem gelösten Schwefelwasserstoff und bilden schwer lösliche Salze. Dadurch kann der Schwefelwasserstoff nicht in die Gasphase übergehen. Das Verfahren ist technisch sehr einfach, erfordert jedoch zur sicheren Entschwefelung eine ständige Überwachung der einzudosierenden Salzmengen in Abhängigkeit von der vorhandenen Schwefelwasserstoffkonzentration. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann eine Restkonzentration von unter 150 ppm erreicht werden *[50].*

Die chemische Reaktion von Schwefelwasserstoff mit eisenhaltige Substraten kann auch in einem gesonderten System geregelt werden. Hier wird das Biogas über eisenoxid- oder eisenhydroxidhaltige Massen geleitet. Dabei wird in einem ersten Schritt Eisensulfid gebildet. Durch die Zufuhr von Luftsauerstoff kommt es in einem zweiten Schritt zur Bildung von elementarem Schwefel, der auf dem Material abgelagert wird. Bedingt durch die Luftzufuhr kommt es zu einer negativen Beeinflussung der Biogasqualität durch Verdünnungseffekte. Mit Hilfe dieses Verfahrens können Endreinheiten von 1-100 ppm erreicht werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Reinigungsleistung mit zunehmender Einsatzzeit abnimmt, da das Reaktionsprodukt (Schwefel) auf den eisenhaltigen Massen abgelagert wird *[50].*

Auch unter Einsatz einer eisenhaltigen Lösung (z.B. Eisenchelatlösung) ist eine Entschwefelung außerhalb des Fermenters möglich. Die in der Lösung vorhandenen Eisen(III)-ionen reagieren mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung von Eisen(II)-ionen und Schwefel. Der gebildete Schwefel kann abgetrennt werden. Mit Hilfe von Sauerstoff und Wasser können die Eisen(II)-ionen wieder zu Eisen(III)-ionen aufoxi-

diert werden und so erneut mit Schwefelwasserstoff reagieren. Aufgrund der erreichten Endreinheit kann das Verfahren allerdings nur als Grobentschwefelungsverfahren eingesetzt werden *[50] [56].*

Ähnlich wie bei der Wäsche mit einer eisenhaltigen Lösung kann eine Abtrennung von Schwefelwasserstoff auch mit Hilfe von anderen Lösungsmitteln erfolgen. Beispiele hierfür sind Natronlauge, Kaliumcarbonat- oder –hydroxidlösung. Durch den basischen pH-Wert der Waschlösung erhöht sich die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes, wodurch größere Schwefelwasserstofffrachten abgetrennt werden können. Daneben kommt es zur Reaktion des sauren Schwefelwasserstoffes mit den basischen Bestandteilen der Waschlösung, wobei der Schwefelwasserstoff chemisch gebunden wird *[57].*

Neben dem Einsatz von eisenhaltigen Massen werden auch Zinkoxid oder imprägnierte Aktivkohlen zur Entschwefelung eingesetzt. Bei beiden Materialien werden Endreinheiten von unter 1 ppm erreicht, weshalb sie als Feinentschwefelungsverfahren eingesetzt werden können. Der Einsatz von Zinkoxid bedingt aufgrund der einzuhaltenden Verfahrenstemperatur von 200 – 400 °C einen großen technologischen und finanziellen Aufwand. Da eine Regeneration des beladenen Zinkoxid nicht möglich ist, entstehen hohe Kosten für den Austausch und die Entsorgung des Materials *[50].*

Der Einsatz von imprägnierter Aktivkohle zur Feinentschwefelung von Biogas bedingt einen großen apparativen und finanziellen Aufwand. Die Oxidation des Schwefelwasserstoffes wird durch aufgebrachte Imprägnierungsstoffe katalysiert. Um die optimale Funktionsweise imprägnierter Aktivkohle zu gewährleisten, muss das Biogas vorkonditioniert werden. Es sind die Gasfeuchte, die Temperatur und der Sauerstoffanteil zu optimieren. Auch unter Einsatz imprägnierter Aktivkohle ist eine Endreinheit von unter 1 ppm möglich *[50].* Zur Minimierung der entstehenden Kosten sollten die beschrieben Feinentschwefelungsverfahren immer mit einem Grobentschwefelungsverfahren kombiniert werden.

## 2.5 Aktivkohlen zur Bindung von Schwefelwasserstoff

Aktivkohlen werden bereits in verschiedenen Bereichen zur Entschwefelung von Gasen eingesetzt. Da dies jedoch meist technologisch und finanziell aufwändig ist, werden die Verfahren nur bei großen Gasströmen angewendet. Ein Beispiel hierfür ist die Entschwefelung von Erdgas, Deponiegas oder Biogas aus großen Biogasanlagen. Die Aktivkohlen weisen aufgrund ihrer Eigenschaften unterschiedliche Funktionsweisen zur Bindung von Schwefelwasserstoff auf. Der Reaktiosablauf der Adsorptionskatalyse ist jedoch in allen Fällen gleich. Er wird durch folgende Teilprozesse gegliedert: *[58] [59] [60]*

a. Antransport der Reaktanden ($H_2S$, $O_2$) in den Gasraum
b. Diffusion zur Katalysatoroberfläche
c. Sorption eines oder mehrerer Reaktionspartner an der Katalysatoroberfläche
d. Chemische Grenzflächenreaktion der chemisorbierten Spezies
e. Adsorption des Reaktionsproduktes Schwefel an der inneren Oberfläche des Katalysators
f. Desorption des Reaktionsproduktes Wasser von der Katalysatoroberfläche
g. Diffusion des Wassers in das Zwischenkornvolumen und Abtransport im Gasstrom

Die Schritte 3 und 4 lassen sich wie folgt näher erläutern. Schwefelwasserstoff wird zunächst in den Mikroporen der Aktivkohle physikalisch adsorbiert dort stark angereichert. Des Weiteren ist bekannt, dass Aktivkohle die Tendenz aufweist, Sauerstoff

anzureichern. Dieser liegt zum größten Teil auf der inneren Oberfläche der Aktivkohle chemisorbiert vor. Die Sauerstoffatome reagieren mit Schwefelwasserstoff zu Schwefel oder zusammen mit dem Dotierungsstoff zu Sulfat *[61].*

### 2.5.1 Mögliche Reaktionsmechanismen der Adsorptionskatalyse

Für die Reaktionen von Schwefelwasserstoff an Aktivkohlen gibt es verschiedene Reaktionsmodelle. Welche davon genau ablaufen oder ob es Kombinationen gibt ist bisher noch nicht vollständig geklärt. Im Folgenden werden mögliche Reaktionswege näher beschrieben:

**Partielle Oxidation des Schwefelwasserstoffes im Wasserfilm**

Es wird bei diesem Modellansatz davon ausgegangen, dass sich bei einem feuchten Gasstrom durch physikalische Adsorption ein Wasserfilm im Inneren der Aktivkohle ausbildet. In diesem können Gasbestandteile, wie Schwefelwasserstoff und Sauerstoff gelöst werden oder dissoziieren. Im Anschluss daran reagieren der dissoziierte Schwefelwasserstoff und der radikalisierte Sauerstoff miteinander und bilden Schwefel und Wasser *[58].* Die folgende Abbildung (Abbildung 6) stellt die beschriebenen Reaktionen schematisch dar.

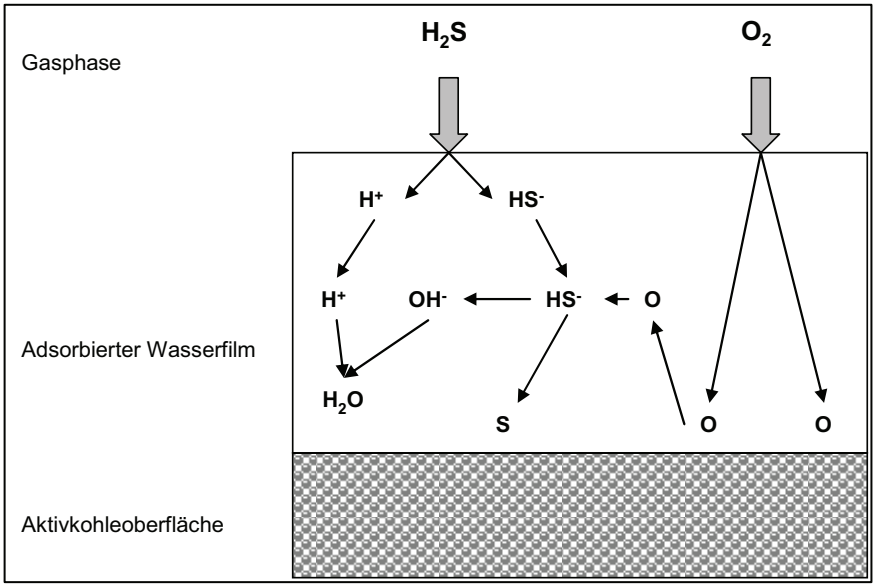


Abbildung 6: Mechanismus der $H_2S$-Oxidation an Aktivkohle im Wasserfilm *[63[*

**Partielle Oxidation des Schwefelwasserstoffes als Oxidations-Reduktionsmechanismus**

Für die Oxidation von Schwefelwasserstoff kann neben dem im Gas vorhandenen Sauerstoff auch chemisorbierter Sauerstoff genutzt werden. Dieser kann durch den Prozess der Chemisorption an die Aktivkohle gebunden werden, wo es Oberflächenoxide ausbildet. Als Reaktionsprodukt entstehen bei der Reaktion Schwefel und Wasser. Die an der Reaktion beteiligten „aktiven Zentren" (A(red), A(ox)) des Katalysators werden dabei durch Oxidation bzw. Reduktion mit in die Reaktionen eingebunden *[64].*

Oxidation $$A_{(red)} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow A_{(ox)} - O$$ Gleichung 1

Reduktion $$A_{(ox)} - O + H_2S \rightarrow \frac{1}{8} S_8 + H_2O + A_{(red)}$$ Gleichung 2

Gesamtreaktion $$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + H_2O$$ Gleichung 3

**Partielle Oxidation von Schwefelwasserstoff als elektrochemischer Prozess**

Es wird bei dieser Modellvorstellung davon ausgegangen, dass Aktivkohle bei Raumtemperatur als Elektrode dienen kann, wobei die Schichtränder als Anode und Kathode dienen. Die löslichen Aschebestandteile der Aktivkohle bildet zusammen mit Schwefelsäure und dem vorhandenen Wasser einen Elektrolytfilm auf der Aktivkohle. Der Schwefelwasserstoff dissoziiert darin unter Bildung von Protonen und Sulfid-Ionen.

$$H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{2-}$$ Gleichung 4

Im Anschluss daran laufen an der Aktivkohleoberfläche die folgenden Reaktionen ab.

Anode $$S^{2-} \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + 2e^-$$ Gleichung 5

Kathode $$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$ Gleichung 6

Gesamtreaktion $$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + H_2O$$ Gleichung 7

Die gebildeten Protonen wandern im Elektrolytfilm von der Anode zur Kathode und bilden zusammen mit den $O_2$-Ionen Wasser. Für die vollständige Reaktion ist nach diesem Modell kein direkter Kontakt zwischen Schwefelwasserstoff und Sauerstoff erforderlich *[65].* Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen kann es kommt es zur Protonisierung des Schwefelwasserstoffes unter Bildung von $H_3S^+$, wodurch die weitere elektrochemische Reaktion verhindert wird. Durch basische Substanzen kann der pH-Wert des Elektrolyts reguliert und somit der elektrochemsiche Prozess unterstützt werden *[66].*

### 2.5.2 Unbehandelte Aktivkohle

Es ist bekannt, dass herkömmliche Aktivkohle nicht in der Lage ist, große Mengen Schwefelwasserstoff physikalisch zu adsorbieren. Allerdings ist es je nach Beschaffenheit der Aktivkohle, dem Herstellungsverfahren und den vorherrschenden Randbedingungen möglich, Schwefelwasserstoff mit Hilfe einer Kombination von physikalischer Adsorption, Chemisorption und katalytische Oxidation zu binden. Dabei spielt der Prozess der katalytischen Oxidation eine große Rolle *[67] [68].*

Für die Oxidation des Schwefelwasserstoffes ist die katalytische Leistungsfähigkeit der Aktivkohle von großer Bedeutung. Es können dabei zwei Reaktionswege aufgrund der entstehenden Reaktionsprodukte unterschieden werden. In den Mikroporen kommt es durch die Oxidation des Schwefelwasserstoffes zur Bildung von elementarem Schwefel, der dort abgelagert wird. Diese Reaktion läuft relativ schnell ab, benötigt also nur kurze Gaskontaktzeiten. Der abgelagerte Schwefel kann nicht über Desorptions- oder Waschprozesse aus der Aktivkohle entfernt werden. Durch die Ablagerung des Schwefels im Porensystem kommt es zur Verminderung der inneren Oberfläche und zur Verlangsamung der Reaktionen (durch die Verlagerung der Reaktion in die größeren Poren) *[60].*

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S + H_2O$$ Gleichung 8

Im zweiten Reaktionsweg kommt es vor allem in den Mesoporen durch die Oxidation des Schwefelwasserstoffes zur Bildung von Schwefeldioxid und Schwefelsäure. Diese Reaktionen laufen langsamer ab als die Oxidation in den Mikroporen. Die Reaktionsprodukte können durch Desorptions- und Waschprozesse aus dem Porensystem der Aktivkohle entfernt werden, wodurch die Aktivkohle wechselseitig im Adsorptions- und Desorptionsprozess eingesetzt werden kann *[60].*

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$ Gleichung 9

$$H_2S + 1{,}5O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$ Gleichung 10

Je nach vorherrschenden Randbedingungen der Schwefelwasserstoffoxidation verschiebt sich das Gleichgewicht der beiden Reaktionswege. Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der Reaktionen sind die Reaktionstemperatur, die Größe der inneren Oberfläche, die Porenverteilung, der pH-Wert der Aktivkohle und die Aktivität der Aktivkohleoberfläche.

Beispielsweise sind eine hohe innere Oberfläche, steigende Temperaturen und ein hoher pH-Wert förderlich für die Bildung von elementarem Schwefel durch Oxidation in den Mikroporen der Aktivkohle *[69].* Ein niedriger pH-Wert begünstigt hingegen die Bildung von Schwefeldioxid und Schwefelsäure in den Mesoporen *[70].*

Weiterhin muss beachtet werden, dass die Gesamtkapazität zur Schwefelwasserstoffbindung durch die Möglichkeit der Oxidation des Schwefelwasserstoffes und durch die Hemmung der Prozesse durch die Zwischen- und Endprodukte der Reaktion begrenzt wird *[71.]* Die chemischen Eigenschaften der Oberfläche, beispielsweise als pH-Wert der Aktivkohle messbar, bestimmt dabei die Form der Schwefelwasserstoffumwandlung *[72].* Daneben wurde ermittelt, dass eine Aktivkohle mit einer heterogenen Porenverteilung – mit Meso- und Mikroporen - und einer chemischen Oberflächenfunktionalität eine höhere Kapazität zur Schwefelwasserstoffbindung aufweist als eine hauptsächlich mikroporöse, scheinbar neutrale Aktivkohle *[73].*

Unbehandelte Aktivkohlen, die zur Entschwefelung eingesetzt wurden, können durch eine Heißdampf-Reaktivierung bei Temperaturen zwischen 450 und 900 °C reaktiviert werden. Dabei können 80 – 100 % des gebundenen Schwefels entfernt werden. In den meisten Fällen wird allerdings von einer Regeneration aus Kostengründen abgesehen *[74].* Die Entsorgung der beladenen Aktivkohlen kann aufgrund der neuen Regelungen in der Düngemittelverordnung 2008 nicht mehr ohne Genehmigung auf landwirtschaftlichen Flächen erfolgen *[139]*. Die beladenen Aktivkohlen müssen in einer Sondermüllverbrennung entsorgt werden.

### 2.5.3 Imprägnierte Aktivkohle

Der Einsatz imprägnierter Aktivkohle zur Bindung von Schwefelwasserstoff ist seit langem Stand der Technik. Durch die Imprägnierung der Aktivkohle werden aktive Substanzen nachträglich in das Porensystem der Aktivkohle verbracht. Dadurch soll Einfluss auf die Gesamtkapazität, die Reaktionsprodukte der Schwefelwasserstoffbindung und die Eigenschaften der Aktivkohlen genommen werden.

Durch die gezielte Auswahl der Imprägnierungsreagenz können die in der Aktivkohle bevorzugt ablaufenden chemischen Reaktionen und die katalytische Aktivität verän-

dert werden. Es kann entweder die Oxidation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefeldioxid und Schwefelsäure oder die Oxidation zu elementarem Schwefel bevorzugt ablaufen *[75].*

Zur Schwefelwasserstoffbindung mit Hilfe imprägnierter Aktivkohlen gibt es zwei unterschiedliche Reaktionswege, die durch die Art der Imprägnierung beeinflusst werden. Zum einen kann durch die Imprägnierung mit Kaliumjodid oder Metalloxiden ein Katalysator zur Oxidation des Schwefelwasserstoffes zu elementarem Schwefel eingebracht werden. Durch das Vorhandensein des spezifischen Katalysators kommt es in der Aktivkohle trotz des geringen Anteils an Mikroporen zur Bildung und Ablagerung von elementarem Schwefel. Die Bindung des Schwefelwasserstoffes kann mit Hilfe des Katalysators auch bei Umgebungsbedingungen effizient ablaufen.

Im Folgenden sind die Reaktionen am Beispiel einer Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohle zusammengestellt. Zu beachten ist, dass beim Imprägnierungsprozess das verwendete Kaliumjodid zu Jod umgewandelt wird, welches den wirklichen Katalysator der Schwefelwasserstoffoxidation darstellt.

1. Zwischenreaktion: $$H_2S + I_2 \rightarrow 2I^- + S + 2H^+$$ Gleichung 11

2. Zwischenreaktion: $$2I^- + 2O_2 \rightarrow I_2 + 4O^-$$ Gleichung 12

3. Zwischenreaktion: $$4H^+ + 2O^- \rightarrow 2H_2O$$ Gleichung 13

Summengleichung: $$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S + H_2O$$ Gleichung 14

Neben der Imprägnierung mit katalytischen Substanzen können auch Stoffe aufgebracht werden, die die intrinsischen Eigenschaften[6] der Aktivkohle verändern und so Vorteile für die Schwefelwasserstoffoxidation mit sich bringen. Durch die Imprägnierung mit basischen Reagenzien (z. B. KOH, NaOH, $K_2CO_3$) kommt es im Inneren der Aktivkohle zu einer Verschiebung des pH-Wertes, wodurch die Oxidation des Schwefelwasserstoffes zu elementarem Schwefel begünstigt und die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes im Flüssigkeitsfilm innerhalb des Porensystems erhöht wird. Da durch die Imprägnierung ein Teil der Mikroporen blockiert wird, stehen der Grad der Imprägnierung und damit die Einstellung des pH-Wertes und die Größe des zur Verfügung stehenden Mikroporenvolumens in Konkurrenz zueinander *[76] [77].* Daneben kommt es auch zur direkten Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit den Imprägnierungsreagenzien unter Bildung von Sulfaten, die ebenfalls im Inneren der Aktivkohle abgelagert werden (siehe Gleichung 8).

$$K_2CO_3 + H_2S + 2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$ Gleichung 15

Neben der Art des Imprägnierungsstoffes und den sich ergebenden Aktivkohleeigenschaften sind auch die vorherrschenden Randbedingungen der Schwefelwasserstoffbindung von Bedeutung für die Leistungsfähigkeit der imprägnierten Aktivkohlen. Da

[6] Intrinsische Eigenschaften der Aktivkohle: Eigenschaften, die durch die Beschaffenheit der Aktivkohle hervorgerufen werden. z.B.: die katalytische Leistungsfähigkeit durch die innere Oberfläche

für die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit beispielsweise Kaliumcarbonat Sauerstoff benötigt wird, wirkt sich ein höherer Sauerstoffgehalt im Gasstrom positiv auf die Funktionsweise und die Gesamtkapazität für die Schwefelwasserstoffbindung aus *[78].* Durch den Anstieg der relativen Gasfeuchte kann eine Verbesserung des Schwefelwasserstoffbindungsvermögens alkalisch imprägnierter Aktivkohlen beobachtet werden *[79].* Allerdings kann ein zu hoher Feuchtegehalt zu einem verminderten Schwefelwasserstoffbindungsvermögen führen, da es zur Konkurrenz zwischen der Adsorption von Wasser und Schwefelwasserstoff kommt. *[80]* Auch die Schwefelwasserstoffkonzentration selbst hat bei imprägnierten Aktivkohlen einen Einfluss auf die Bindungskapazität. Durch die relativ langsam ablaufenden Reaktionen führt ein Ansteigen der Schwefelwasserstoffkonzentration zu Durchbrüchen noch bevor die maximalen Bindungskapazität erreicht ist *[81].*

### 2.5.4 Dotierte Aktivkohle

Die dotierte Aktivkohle vereint die Eigenschaften einer unbehandelten Aktivkohle mit denen einer imprägnierten Aktivkohle. Sie besitzt eine große innere Oberfläche mit einer heterogenen Verteilung von Mikro,- Meso- und Makroporen. Vor allem die Mikroporen sind, anders als bei imprägnierten Aktivkohlen, nicht blockiert *[61].* Im Gegensatz zu üblichen Aktivkohlen sind aktive Komponenten (Dotierungsstoffe) in die Aktivkohlematrix integriert, die die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle verändern und damit die ablaufenden Reaktionen beeinflussen können.

Durch das große Mikroporenvolumen und die basischen Dotierungsstoffe wird die Bildung von elementarem Schwefel bevorzugt ablaufen. Die Möglichkeit zur parallel ablaufenden physikalischen Adsorption, Chemisorption und katalytischen Oxidation bedingt die hohe Kapazität zur Bindung von Schwefelwasserstoff. Die Eigenschaften und Vorteile dotierter Aktivkohlen zur Entschwefelung von Gasen im Vergleich zu unbehandelten- und imprägnierten Aktivkohlen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Aktivkohlen bei der Entschwefelung von Gasen

| unbehandelte Aktivkohle | imprägnierte Aktivkohle | dotierte Aktivkohle |
|---|---|---|
| + 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 | + 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 ($O_2$:$H_2S$-Verhältnis ca. 8:1) | - benötigt Sauerstoff ($O_2$:$H_2S$-Verhältnis ca. 2:1) |
| - geringe Gesamtbeladung | + hohe Gesamtbeladung | + sehr hohe Gesamtbeladung |
| + Nutzung im Adsorptions-Desorptions- Zyklus möglich | - keine Desorption | - keine Desorption |

### 2.5.5 Einflussfaktoren der aktivkohlebasierten Entschwefelung

Die Entschwefelungsleistung[7] von Aktivkohlen hängt von verschiedenen Faktoren ab, die sich in zwei Kategorien einteilen lassen. Zum einen sind es intrinsische Faktoren, die von der Aktivkohle selbst und ihren chemischen, physikalischen und adsorptiven Eigenschaften ausgehen (hellgrau hinterlegt). Zum anderen sind es verschiedene Randbedingungen (reaktante Faktoren) während der Beladung (dunkelgrau hinterlegt). Neben der direkten Beeinflussung des Schwefelwasserstoffbindungsvermögens beeinflussen sich die Faktoren auch untereinander. Die Faktoren und ihre gegenseitige Beeinflussung sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Auswirkung von Desorptionsmechanismen wird nicht weiter diskutiert, da die beladenen Aktivkohlen in der Regel verworfen werden.

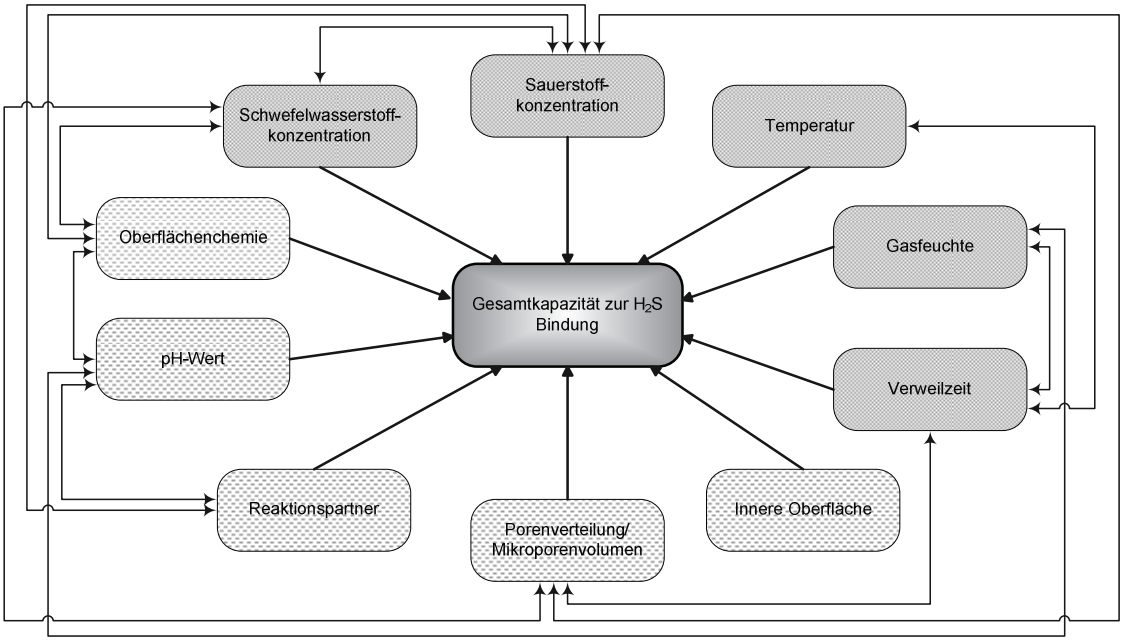


Abbildung 7: Einflussfaktoren der Schwefelwasserstoffbindung an Aktivkohlen

#### 2.5.5.1 Faktoren der Beladung – reaktante Faktoren[8]

**Verweilzeit**

Die Verweilzeit bezeichnet die Zeit, die das Gas benötigt, um vom Beginn bis zum Ende der Schüttung zu strömen *[82].* In dieser Zeit besteht Kontakt zwischen dem Gas und der Aktivkohle und es können Adsorptions- und Umwandlungsprozesse stattfinden. Die Höhe der Verweilzeit entscheidet über die Art der ablaufenden Reaktionen und die Häufigkeit der ablaufenden Reaktionszyklen (Gesamtrektionen, die aus mehreren Teilreaktionen bestehen z.B. die katalytische Oxidation von Schwefelwasserstoff an Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohlen). Bei kurzen Verweilzeiten können nur schnelle Reaktionen effizient ablaufen. Reaktionen, die eine längere Verweilzeit benötigen, laufen unvollständig oder gar nicht ab. Bei längeren Verweilzeit können schnelle und langsame Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Daher führt eine Verlängerung der Verweilzeit zu einer Erhöhung der Entschwefelungsleistung und damit der erreichten Beladungshöhe der Aktivkohle. Dieser Zusammenhang wurde bereits 1986 von Ghosh und Tollefson beschrieben *[83].*

[7] Entschwefelungsleistung bezeichnet das Vermögen der Aktivkohle Schwefelwasserstoff aufzunehmen und zu binden
[8] Äußere Randbedingungen, die die Reaktion beeinflussen

Die beschriebenen Zusammenhänge und ihre möglichen Auswirkungen auf die Entschwefelungsleistung sind in Abbildung 8 zusammengefasst dargestellt.

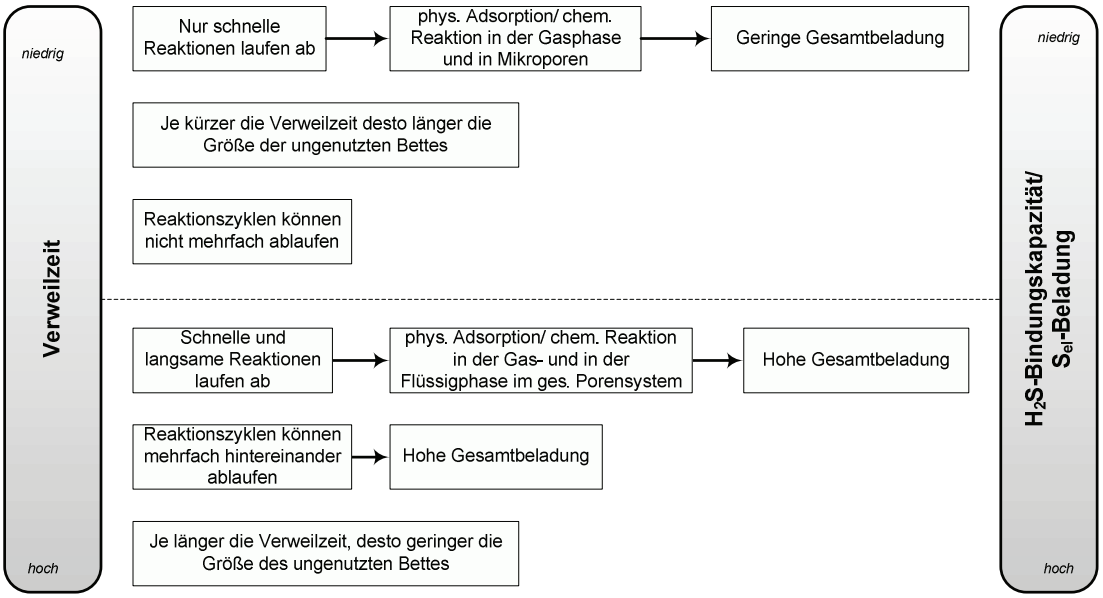


Abbildung 8: Einfluss der Verweilzeit auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen

**Gasfeuchte**

Die Gasfeuchte und damit auch die sich einstellende Feuchte der Aktivkohle hat einen entscheidenden Einfluss auf die während der Schwefelwasserstoffbindung und –umwandlung ablaufenden Reaktionen *[62].* Das Vorhandensein von Wasser im Porensystem der Aktivkohle entscheidet über den Weg der Schwefelwasserstoffbindung. Dabei ist die relative Gasfeuchte immer eine Funktion aus der absoluten Gasfeuchte und der Sättigungsfeuchte des Gasstromes *[84].*

Ist kein Wasser im Gas und der Aktivkohle vorhanden, kommt es allein zur physikalischen Adsorption des Schwefelwasserstoffes in den Mikroporen der Aktivkohle *[60].* Im Anschluss wird der Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Sauerstoff zu Schwefel oxidiert. Da über die physikalische Adsorption nur sehr wenig Schwefelwasserstoff an der Aktivkohleoberfläche gebunden werden kann, ist auch der Grad der Schwefelwasserstoffoxidation begrenzt *[85].*

Ist Wasser im zugeführten Gasstrom vorhanden, kondensiert es im Porensystem der Aktivkohle aus und bildet einen Flüssigkeitsfilm in den Poren. Schwefelwasserstoff dissoziiert im Wasserfilm und wird anschließend an der Aktivkohleoberfläche adsorbiert, Sauerstoff wird radikalisiert und anschließend ebenfalls adsorbiert. Nach der chemischen Umwandlung können die Reaktionsprodukte im Wasserfilm abtransportiert und an anderer Stelle abgelagert werden. Das Vorhandensein von Wasser erhöht die Entschwefelungsleistung der Aktivkohlen *[71] [86].* Verschiedene Autoren berichteten, dass die katalytische Reaktion im Wasserfilm schneller abläuft als an der trockenen Oberfläche des Katalysators *[86] [87] [88] [89].* Zudem vermindert das im Porensystem vorhandene Wasser den Deaktivierungsprozess des Katalysators, also der Aktivkohle, durch den Abtransport der Reaktionsprodukte in andere Bereiche des Porensystems *[86].*

Der Flüssigkeitsfilm sorgt auch dafür, das das basische Milieu der Aktivkohle sich voll ausbilden kann. Nähere Erläuterungen über die Wirkungsweise des pH-Wertes der Aktivkohle sind unter 2.5.5.2 zusammengefasst.

Bei einem zu hohen Anteil an Wasser im Porensystem kann es jedoch auch zu einer negativen Beeinflussung des Entschwefelungsleistung kommen. Es kann sich eine Konkurrenzsituation zwischen der Adsorption von Wasser und Schwefelwasserstoff ausbilden *[90].* Zudem laufen die Transportvorgänge im Wasserfilm langsamer ab als in der Gasphase. Ist das gesamte Porensystem mit Wasser gefüllt verlangsamt sich somit die Geschwindigkeit der Schwefelwasserstoffbindung. Huang-Lung Chiang (2000) ermittelte, dass bei einer relativen Gasfeuchte von 50 % die Entschwefelungsleistung am höchsten ist *[100] [101] [102] [103].* Liegt eine geringe Gasfeuchte vor, so kommt es nur in Teilen des Porensystems zur Ausbildung des Flüssigkeitsfilms. Bei einer höheren Gasfeuchte wird das Wasser in mehr als zwei Schichten adsorbiert, was sich negativ auf die Entschwefelungsleistung auswirkt *[100].*

Die Einflussnahme der Gasfeuchte auf die Entschwefelungsleistung und andere Beteiligte Mechanismen ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt.

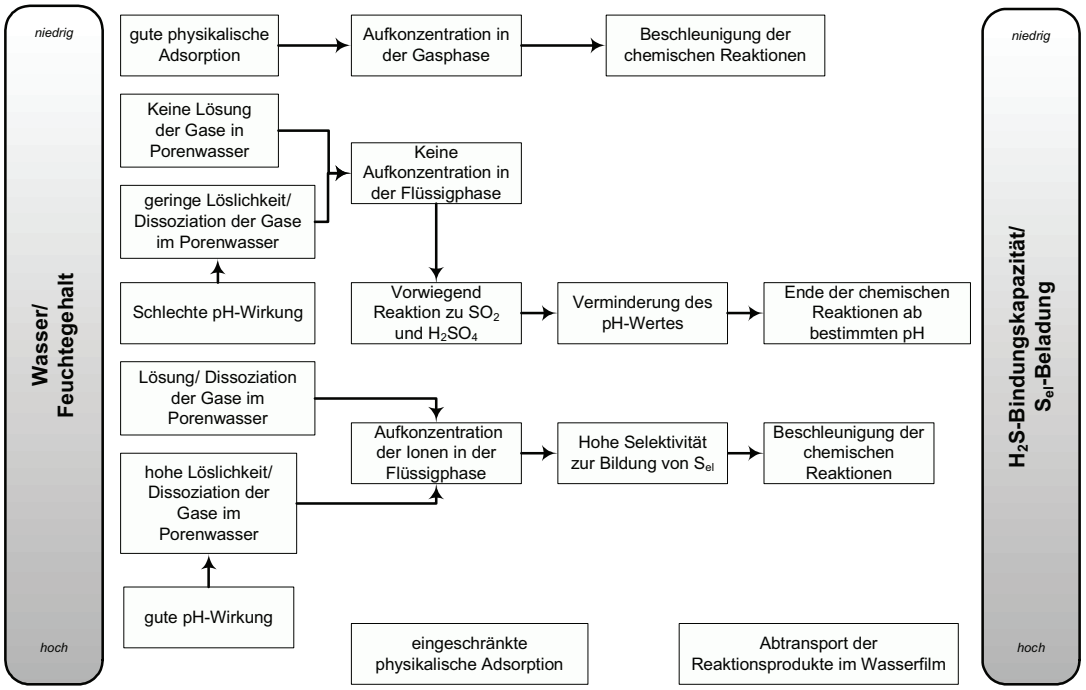


Abbildung 9: Einfluss der Gasfeuchte auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen

**Gastemperatur**

Die Gas- oder Reaktionstemperatur ist entscheidend für die Kinetik von chemischen Reaktionen und Adsorptionsprozessen. Sie entscheidet über die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungsprozesse, das Ablaufen bestimmter Reaktionen oder auch die Stärke der physikalischen Adsorption. Von verschiedenen Arbeitsgruppen wurde in Untersuchungen ermittelt, dass sich eine Erhöhung der Temperatur positiv auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen auswirkt *[58] [83] [104].*

Für die Wirkung von Temperaturveränderungen auf eine Reaktion gibt es verschiedene Gesetzmäßigkeiten. Beispielsweise besagt die RGT-Regel von Van´t Hoff, dass eine Temperaturerhöhung um 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit um das zwei bis vierfache erhöht *[105] [106].*

Neben der direkten Beeinflussung der chemischen Reaktion werden auch andere Prozesse von einer Temperaturveränderung maßgeblich beeinflusst. So verringert sich beispielsweise mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Gasen in Wasser *[107].* Die verringerte Löslichkeit beeinflusst ihrerseits wiederum die Aufkonzentrati-

on der gelösten Gase und damit die anschließenden Reaktionen. Auch der Grad der physikalischen Adsorption wird maßgeblich von der vorherrschenden Temperatur beeinflusst, er nimmt mit steigender Temperatur ab *[108].*

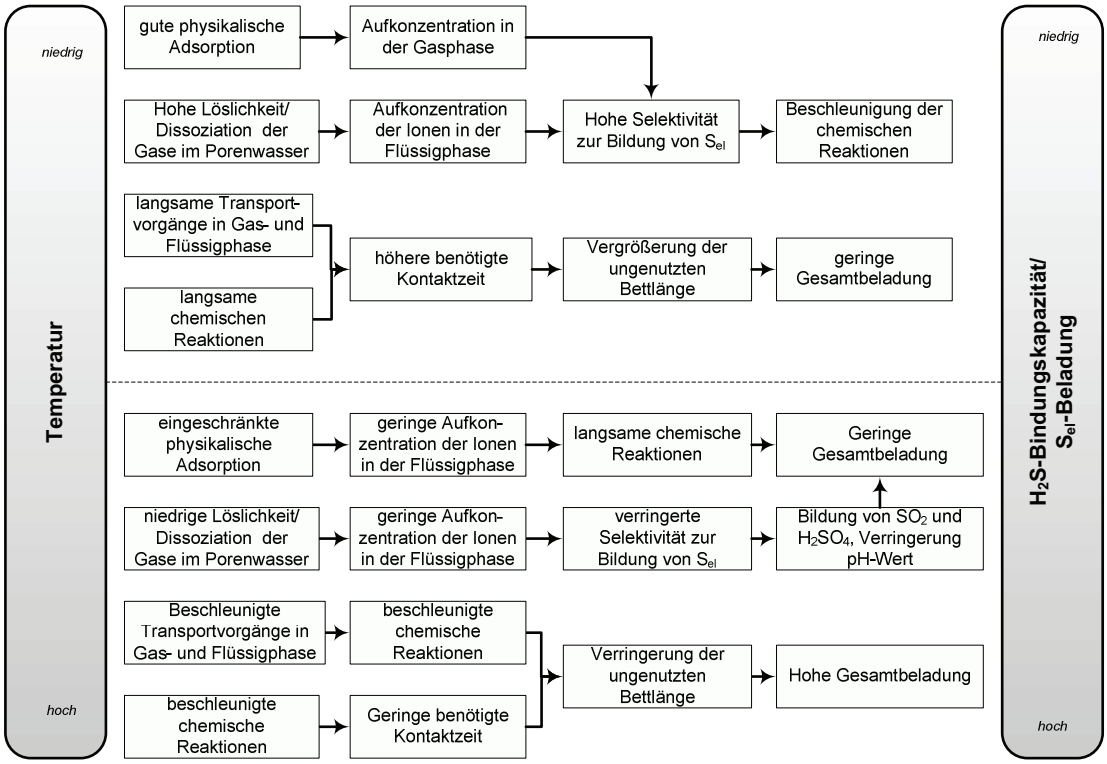

Abbildung 10: Einfluss der Gastemperatur auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen

Aus den in Abbildung 10 dargestellten Zusammenhängen wird deutlich, dass eine hohe, wie auch eine niedrige Temperatur sowohl positive, als auch negative Auswirkungen auf die Prozesse der Schwefelwasserstoffbindung und Umwandlung an Aktivkohlen hat. Aufgrund der Überlagerung der Effekte können keine pauschalen Aussagen über die Wirkung niedriger oder hoher Temperaturen auf die Entschwefelungsleistungen getroffen werden.

**Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration**

In der Literatur gibt es zum Einfluss der Gaskonzentrationen auf die Entschwefelungsleistung verschiedene Aussagen. Bagreev et al. beschriebt, dass niedrige Schwefelwasserstoffkonzentrationen positiv für die Gesamtumsatzleistung an der Aktivkohle sind *[81].* Fisher et al. hingegen ermittelte eine Erhöhung der Entschwefelungsleistung mit steigender Schwefelwasserstoffkonzentration *[109].* Beim $O_2$:$H_2S$-Verhältnis wurde in allen Fällen eine Verbesserung der Entschwefelungsleistung mit steigendem Sauerstoffanteil ermittelt *[83] [104].*

Die absolute Gaskonzentration beeinflusst aber neben der Umwandlungsreaktion auch andere Vorgänge, die am Gesamtprozess der Schwefelwasserstoffoxidation beteiligt sind. So wird sowohl die Höhe der physikalischen Adsorption als auch die Menge des gelösten Gase beeinflusst. Je höher die Konzentration und damit der Partialdruck der Gase ist, desto höher ist dessen gelöster Anteil und desto größer ist die Menge des adsorbierten Gases *[107] [108].*

Neben der absoluten Konzentration der Komponenten ist auch das Verhältnis der Gaskonzentrationen untereinander von Bedeutung. Je nach ablaufender Reaktion werden unterschiedlich hohe Anteile der beteiligten Gase für eine vollständige Reaktion benötig. Die möglichen Reaktionswege sind in den Abschnitten 2.5.1 und

2.5.3 aufgeführt. Hier wird deutlich, dass je nach Art der Oxidationsreaktion pro Mol Schwefelwasserstoff zwischen 0,5 und 2 Mol Sauerstoff verbraucht werden. Stehen die Ausgangsstoffe nicht in ausreichender Menge zur Verfügung laufen die chemischen Reaktionen nicht vollständig ab.

Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 11 schematisch zusammengefasst.

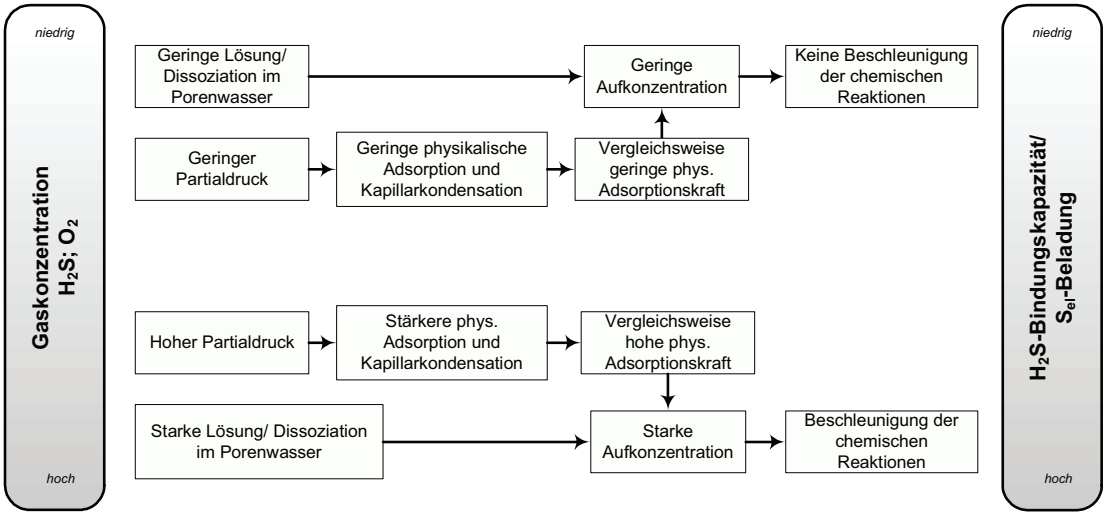


Abbildung 11: Einfluss der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen

### 2.5.5.2 Faktoren der Aktivkohle – intrinsische Faktoren[9]

**Innere Oberfläche**

Die innere Oberfläche einer Aktivkohle ist durch das ausgeprägte Porensystem um ein Vielfaches größer als die äußere Oberfläche. Sie macht die katalytische und adsorptive Leistungsfähigkeit der Aktivkohle aus *[110].* Im Porensystem der Aktivkohle laufen neben der Adsorption auch die katalysierten Chemisorptions- und Oxidationprozesse ab.

Bei der katalytischen Oxidation von Schwefelwasserstoff handelt es sich um eine heterogene Katalyse. Die reagierenden Gase werden nach dem Transport in das Porensystem der Aktivkohle an deren Oberfläche adsorbiert und in einen angeregten Zustand überführt *[105].* Ein Beispiel hierfür ist die Radikalisierung von Sauerstoff. Je höher die inneren Oberfläche ist, desto mehr Adsorptionsplätze stehen zur Verfügung und desto effizienter kann die Katalyse ablaufen.

Je größer die innere Oberfläche ist, desto größer ist auch der Reaktionsraum für die ablaufenden Prozesse und der Raum für die Ablagerung der Reaktionsprodukte. Mit steigender innerer Oberfläche erhöht sich somit auch die mögliche Gesamtbeladung der Aktivkohle mit Schwefel.

Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 12 schematisch zusammengefasst.

[9] Einflüsse, die vom Katalysator (der Aktivkohle) selbst ausgehen und die Reaktionen beeinflussen

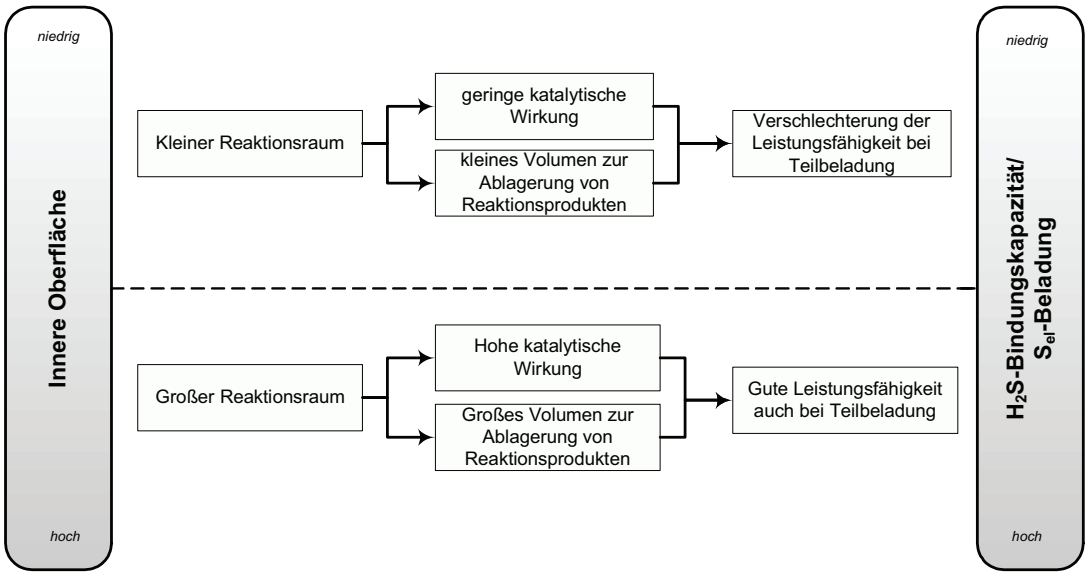


Abbildung 12: Einfluss der Inneren Oberfläche auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen

**Porenverteilung/ Mikroporenanteil**

Neben der Höhe der inneren Oberfläche ist jedoch auch die Verteilung der Porenradien und der Anteil der Mikroporen von Bedeutung. Eine heterogene Porenverteilung führt dabei zu einer höheren Entschwefelungsleistung als eine eher homogene Verteilung *[60].*

Die chemisorptive und katalytische Umsetzung hängt im Wesentlichen von der in den Poren der Aktivkohle stattfindenden Kapillarkondensation ab. Dieser Effekt gewinnt mit abnehmendem Porendurchmesser an Bedeutung *[110].* Zudem steigt die Interaktion zwischen Adsorbent und Adsorbat mit sinkendem Porenweite *[72].* Deshalb muss die Porenstruktur der Aktivkohle auf den Moleküldurchmesser des reagierenden Gases abgestimmt sein. Im Fall des Schwefelwasserstoffes, mit einem kritischen Moleküldurchmesser von 0,36 nm, findet die Adsorption somit in den Mikroporen statt *[111].* Für die Aufnahme und Umwandlung sind daher Mikroporen mit einem Durchmesser von unter 1 nm entscheidend. Diese sind klein genug, um neben der Adsorption von Schwefelwasserstoff auch einen Flüssigkeitsfilm auszubilden und funktionelle Gruppen (z.B. Oberflächenoxide) einzulagern *[60].* Um den Transport der Gase in die Mikroporen zu gewährleisten, muss die Aktivkohle auch Meso- und Makroporen enthalten, durch die die Gase in das Innere der Aktivkohle diffundieren können.

Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 13 schematisch zusammengefasst.

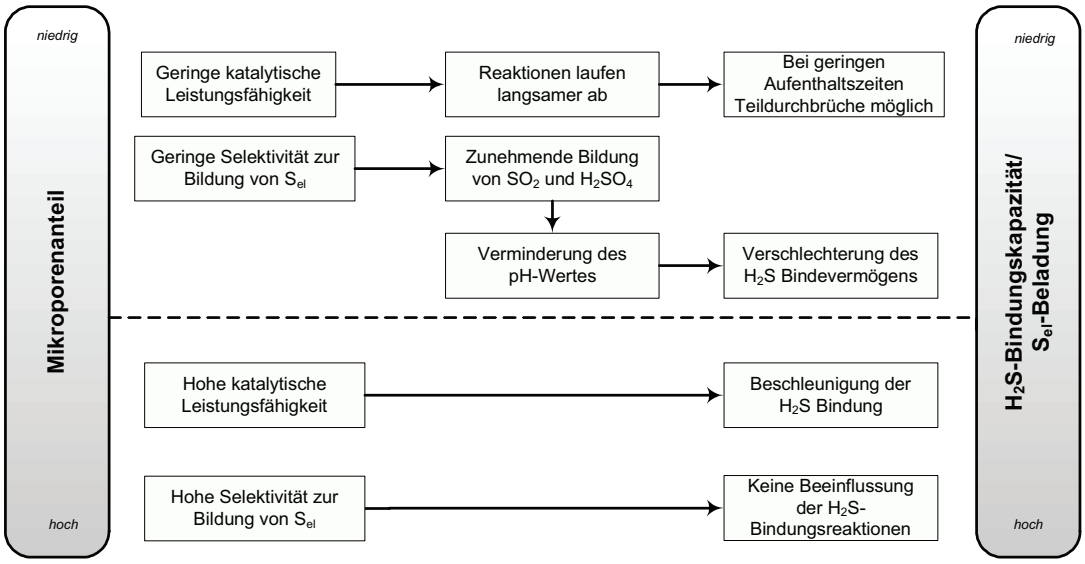


Abbildung 13: Einfluss des Mikroporenanteils auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen

**Oberflächenchemie**

Die Oberflächenoxide sind unter anderem sauerstoffhaltige Einlagerungen in der Aktivkohlematrix, die bedingt durch die eingesetzten Materialien vorhanden sind oder während des Herstellungsprozesses gebildet werden *[72].* Sie entstehen nicht durch die Zugabe von Aktivierungskatalysatoren oder Dotierungsstoffen. Je nach vorherrschenden Bedingungen während der Herstellung werden vorwiegend basische oder saure Oberflächenoxide gebildet *[5].* Die Reaktionsfreudigkeit der Aktivkohleoberfläche hängt neben der katalytischen und adsorptiven Leistungsfähigkeit von den vorhanden Oberflächenoxiden und in die Aktivkohlematrix eingebundenen Heteroatomen ab.

Die in den Oberflächenoxiden eingebundenen Sauerstoffatome können während der Reaktionen an der Aktivkohle, wie beispielsweise für die Schwefelwasserstoffoxidation, abgespalten werden *[71].* Sie bilden sich bei einem Sauerstoffüberschuss wieder neu aus und stehen danach wieder als Sauerstoffspeicher zur Verfügung. Außerdem können sie durch ihren sauren oder basischen Charakter den pH-Wert der Aktivkohlen beeinflussen.

Die Menge an Oberflächenoxiden und Heteroatomen an der Aktivkohleoberfläche beeinflusst die Adsorbierbarkeit von Wasser. Je mehr Oberflächenoxide vorhanden sind, desto höher ist das Adsorptionsvermögen von Wasser. Die Oberflächenoxide vermindern die hydrophoben Eigenschaften der Aktivkohle. An ihnen kommt es zur Auskondensation von Wasser innerhalb des Porensystems *[100].* Dadurch hat auch die Menge der Oberflächenoxide Einfluss auf die Art und die Gesamtkapazität zur Schwefelwasserstoffoxidation.

Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 14 schematisch zusammengefasst.

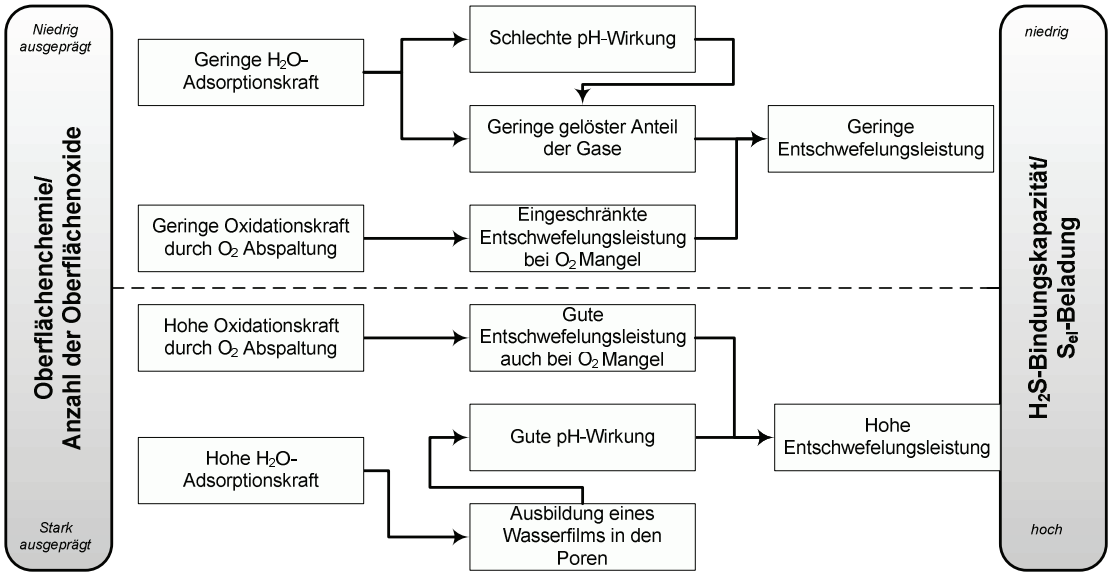


Abbildung 14: Einfluss der Oberflächenchemie der Aktivkohle auf die Entschwefelungsleistung

**pH-Wert**

Der pH-Wert der Aktivkohle kann durch die an der Aktivkohleoberfläche befindlichen Oberflächenoxide, durch die Eigenschaften der Ausgangsstoffe der Aktivkohle oder durch künstliche Zusätze (z.B. Imprägnierungs- oder Dotierungsstoffe) beeinflusst werden. Nur in Verbindung mit Wasser kann sich der pH-Wert ausbilden und die im Folgenden beschrieben Vorgänge beeinflussen.

Der pH-Wert hat an verschiedenen Stellen Einfluss auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen. Zum einen bewirkt ein basischer pH-Wert eine Erhöhung der Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes, zum anderen erhöht sich die Selektivität zur Bildung von Schwefel und Polysulfiden innerhalb der Oxidationsreaktion *[112].*

Abbildung 4 zeigt die pH-Abhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichtes für Schwefelwasserstoff. Es wird deutlich, dass bei einem pH-Wert von 6,92 jeweils die Hälfte des Schwefelwasserstoffes in dissoziierter und undissoziierter Form vorliegt. Verringert sich der pH-Wert sinkt der Anteil des dissoziierten Schwefelwasserstoffes ab. Steigt der pH-Wert hingegen an, erhöht sich der dissoziierte Anteil *[113].* Die Verteilung von dissoziiertem und undissoziiertem Schwefelwasserstoff lässt sich anhand der folgenden Formel ermitteln.

*pH-Wert*

$$pH = pK_s + \ln\left(\frac{cHS^-}{cH_2S}\right)$$ Formel 1

Da die Lösung des Schwefelwasserstoffes im Flüssigkeitsfilm im Porensystem einen wichtigen Schritt während der Schwefelwasserstoffbindung und -umwandlung darstellt, ist auch die richtige Einstellung des pH-Wertes essentiell für die Leistungsfähigkeit der Aktivkohle zur Entschwefelung. Zudem kommt es bei guter Löslichkeit und Dissoziation zu einer starken Aufkonzentration des dissoziierten Schwefelwasserstoffes im Porensystem der Aktivkohle, wodurch die Bildung von elementarem Schwefel und Polysulfiden bevorzugt abläuft *[60].*

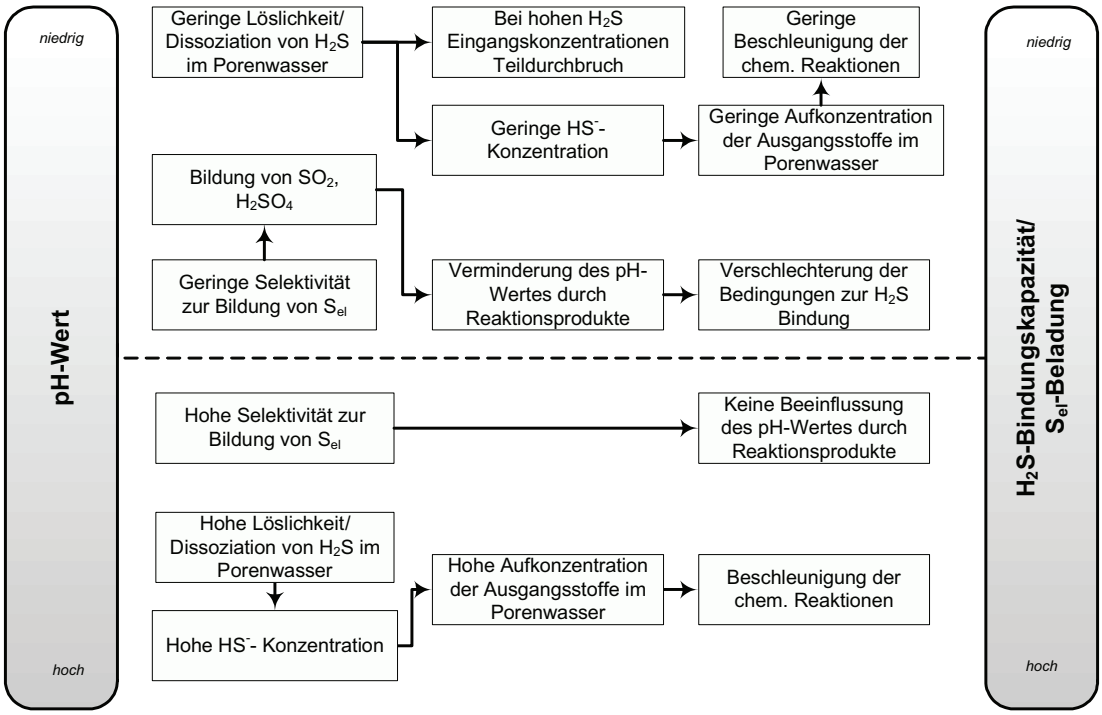


Abbildung 15: Einfluss des pH-Wertes der Aktivkohle auf die Entschwefelungsleistung

Liegt der pH-Wert der Aktivkohle im sauren Bereich, geht demzufolge der Schwefelwasserstoff aus der Gasphase nicht mehr in ausreichender Größenordnung in die dissoziierte Form über. Die geringe $HS^-$ Konzentration führt in den folgenden Reaktionsschritten zur verstärkten Bildung von Schwefelsäure. Bandosz (2001) beschriebt, dass ein pH-Wert von 4,5 die Grenze zwischen der reinen physikalischen Adsorption und der Dissoziation und anschließenden Adsorption darstellt *[60].* In Tabelle 13 sind die möglichen Reaktionswege des Schwefelwasserstoffes in Abhängigkeit vom pH-Wert zusammengefasst.

Tabelle 13: pH-Wert abhängige Oberflächenreaktion/ Reaktionsprodukte *[60]*

| pH-Wert | Oberflächenreaktionen | Produkte der Oberflächenreaktionen |
|---|---|---|
| stark sauer | $H_2S \leftarrow\rightarrow H_2S_{ads}$ | nur physikalische Adsorption |
| schwach sauer | $HS^-_{ads} + 3O^*_{ads} \rightarrow SO_{2ads} + OH^-$ | Schwefeldioxid |
| | $SO_{2ads} + 0{,}5\ O_2 \rightarrow SO_{3ads}$ | Schwefeltrioxid |
| | $SO_{3ads} + H_2O_{ads} \rightarrow H_2SO_{4ads}$ | Schwefelsäure |
| basisch | $HS^-_{ads} + O^*_{ads} \rightarrow S_{ads} + OH^-$ | elementarer Schwefel |
| | O*ads = dissoziativ adsorbierter Sauerstoff | |

Zudem bewirkt ein niedriger pH-Wert, dass als Reaktionsprodukt der Schwefelwasserstoffoxidation Schwefelsäure oder Schwefeldioxid entstehen, wodurch der pH-Wert weiter abgesenkt wird *[112].* Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 15 schematisch zusammengefasst.

**Reaktionspartner/ aktive Stoffe**

Reaktionspartner sind Stoffe, mit denen der Schwefelwasserstoff reagieren kann. Dabei unterscheidet man katalytisch wirkende Stoffe, die die Oxidation des Schwefelwasserstoffen beschleunigen und wahre Reaktionspartner, die den Schwefelwasserstoff in Form von Sulfat oder Sultit binden. Die Auswahl der Reaktionspartner

beeinflusst damit die ablaufenden Reaktionen und die entstehenden Reaktionsprodukte *[71].*

Katalytisch wirkende Stoffe für die Schwefelwasserstoffoxidation sind beispielsweise Kaliumjodid oder verschiedene Übergangsmetalloxide. Sie beschleunigen die Oxidation des Schwefelwasserstoffes *[114].*

Andere Verbindungen können direkt mit dem Schwefelwasserstoff reagieren. Dabei verläuft die Reaktion so lange, bis die Reaktionspartner aufgebraucht sind. Neben der direkten Möglichkeit der Reaktion, beeinflussen diese Verbindungen allerdings auch den pH-Wert der Aktivkohle und wirken sich somit mehrfach positiv auf die Entschwefelungsleistung der Aktivkohle aus.

Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 16 schematisch zusammengefasst.

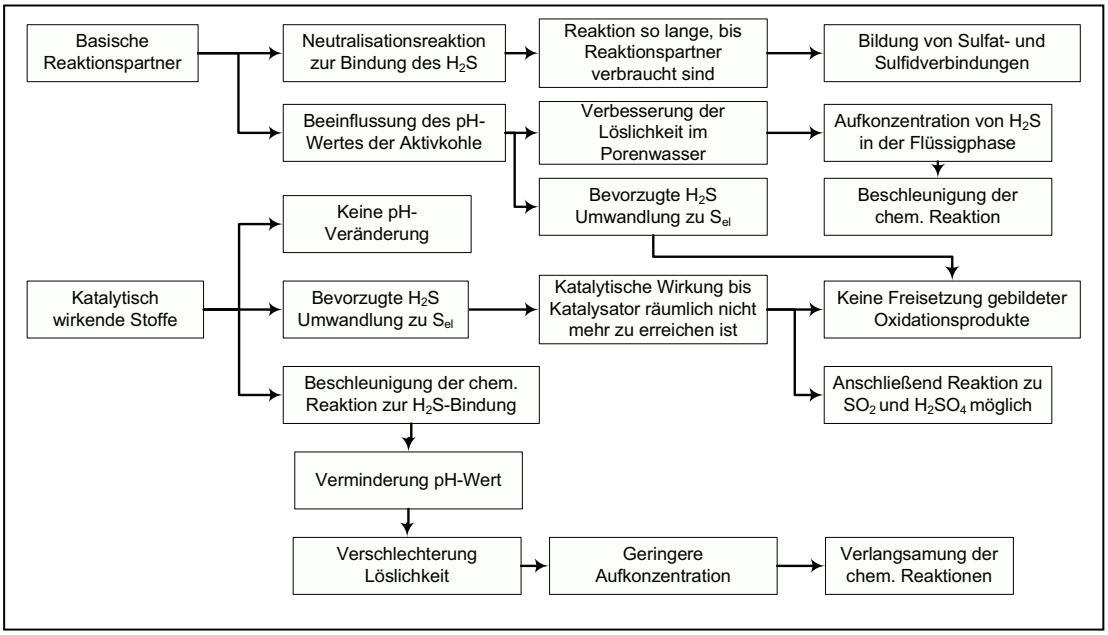


Abbildung 16: Einfluss von Reaktionspartnern/ aktiven Stoffen der Aktivkohle auf die Entschwefelungsleistung

# 3 Material und Methoden

## 3.1 Herstellung der Aktivkohlen

Die für die Untersuchungen verwendeten dotierten Aktivkohlen wurden mit Hilfe des im Folgenden beschriebenen Verfahrens hergestellt.

Als Rohstoffe der Aktivkohleherstellung dienten Holzkohlen bzw. Steinkohle und ein Zucker-Wasser basiertes Bindemittel. Das Verfahren zur Erzeugung von Aktivkohle ist im DE 10 2004 033 561 beschrieben *[140]*. Es werden folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

I. Vermahlung des Kohlenstoffträgers
Der Kohlenstoffträger, in diesem Fall Holzkohle bzw. Steinkohle, wird mit Hilfe einer Mühle in eine Fraktion <100 µm vermahlen. Durch die Auswahl des Kohlenstoffträgers und die Feinheit der Vermahlung können in bestimmten Grenzen die Eigenschaften der erzeugten Formaktivkohle beeinflusst werden.

II. Vermischung der Ausgangsstoffe
Der vermahlene Kohlenstoffträger wird mit dem Zucker-Wasser basierten Bindemittel homogen vermischt. In diesem Prozessschritt können den Ausgangsstoffen Aktivierungskatalysatoren und weitere Zuschlagstoffe (Dotierungsstoffe) zugegeben werden.

III. Formgebung
Die Mischung der Ausgangsstoffe wird mit Hilfe einer Matrizenpresse zu zylindrische Formlinge verpresst. Durch die Form und Größe der Formlinge werden die strömungstechischen Eigenschaften (z.B. Strömungsdruckverlust) der Aktivkohle bestimmt. Durch den verwendeten Pressdruck kann die Härte der Formlinge in bestimmten Grenzen variiert werden.

IV. Trocknung
Die erzeugten Formlinge werden in einem Bandtrockner unter Stickstoffatmosphäre auf einen Wassergehalt von unter 3 % getrocknet. Dadurch werden die Formlinge kurzfristig lagerfähig und einem mikrobiologischem Befall und Zuckerabbau wird vorgebeugt.

V. Karbonisierung
Bei der Karbonisierung wird der Zucker des Bindemittels in Kohlenstoff umgewandelt. Dies wird in einem Drehrohrofen unter inerter Atmosphäre und bei Temperaturen von bis zu 600°C durchgeführt. Das entstehende Karbonisat ist nun lagerfähig und besteht zum Großteil aus Kohlenstoff. Die Innere Oberfläche liegt noch unter 100 m²/g. Es liegen somit noch keine nennenswerten adsorptiven bzw. katalytischen Eigenschaften vor.

VI. Aktivierung
Das Karbonisat wird in den zweiten Drehrohrofen, den Aktivator, überführt. In diesem wird durch Zufuhr von Wasserdampf als Aktivierungsgas und Sekundärluft bei Temperaturen von bis zu 1000 °C der Aktivierungsprozess durchgeführt. Durch die Einstellung der Verweilzeit, der Temperaturen und der Menge des Wasserdampfes sowie der Sekundärluftmenge kann die Ausbildung des Porensystems und damit der Aktivierungsgrad beeinflusst werden. Es können durch die Variation der Aktivierungsbedingungen Aktivkohlen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen und adsorptiven Eigenschaften erzeugt werden.

## 3.2 Aktivkohlecharakterisierung

### Mechanisch-physikalische Eigenschaften

Die **Schüttdichte** gibt die Dichte einer unter genormten Bedingungen erzeugten Schüttung an und ist zur Reproduzierbarkeit in genormten Prüfgeräten zu messen. Für die experimentelle Ermittlung der Schüttdichte dient ein Stampfvolumeter, das mit 200 ml Aktivkohle gefüllt und die eingefüllte Aktivkohlemasse bestimmt wird. Aus dem Volumen und der Masse lässt sich anschließend die Dichte der Schüttung ermitteln *[115].*

Die Angabe der **Rütteldichte** ist für die Dimensionierung von Adsorbern von Bedeutung. Zur Ermittlung hat sich der Einsatz von Stampfvolumetern, die zur Prüfung von Pigmenten und anderen pulverförmigen Erzeugnissen entwickelt wurden, bewährt. Das Verfahren ist in der DIN ISO 797 Teil 11 genormt *[116].* Der Test wird in einem kalibrierten Standzylinder durchgeführt. Auf einer Rüttelmaschine wird die Probe mit einer festgelegten Frequenz einer bestimmten Rüttelbewegungen ausgesetzt, bis keine Volumenänderung mehr auftritt. Aus der Aktivkohlemasse und dem sich dach der Verdichtung ergebenden Volumen wird die Rütteldichte rechnerisch ermittelt.

In Abhängigkeit von den praktischen Anforderungen gibt es eine Reihe verschiedener Testmethoden für die Bestimmung der mechanischen Festigkeit. Bei ihr wird ermittelt, wie sich der Feinkornanteil durch eine mechanische Beanspruchung erhöht. Die nach unterschiedlichen Methoden erhaltenen Testergebnisse sind nicht direkt vergleichbar. Es wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Bestimmung der Stoßhärte durchgeführt *[10].*

Bei der **Stoßhärte**untersuchung wird die Probe (10 ml) in ein genormtes Stahlrohr gefüllt. Die Schüttung wird 10-fach durch einen Fallstempel belastet, wobei nach jeweils 2 Stößen die Aktivkohle mit Hilfe eines 0,5 mm Siebes abgesiebt und nur der Siebrückstand wieder eingefüllt wird. Am Ende der Untersuchung wird der Siebrückstand prozentual auf die Einwaage bezogen und so die Stoßhärte ermittelt *[117].*

Die **Porosität** ist ein Maß für das Lückenvolumen einer Schüttung. Sie wird bestimmt indem von einer bestimmten Aktivkohlemenge (z.B. 20 ml) die Masse und die Abmessungen der einzelnen Formlinge ermittelt werden. Dadurch lässt sich das allein von den Formlingen eingenommene Volumen berechnen. Bezogen auf das Volumen der Schüttung (20 ml) ergibt sich die Porosität.

Im Folgenden sind die Gleichungen zur Berechnung der beschriebenen Parameter aufgeführt *[10] [115] [116] [117].*

*Schüttdichte*
$$SD = \frac{m_{AK}}{V_{AK}} \qquad \text{Formel 2}$$

*Rütteldichte*
$$RD = \frac{m_{AK}}{V_{AK}} \qquad \text{Formel 3}$$

*Stoßhärte*
$$Sth = \frac{R_{AK} + 100}{m_{AK}} \qquad \text{Formel 4}$$

*Porosität der Schüttung*
$$\varepsilon = 100 - \left( \frac{100 \cdot V_P}{V_S} \right) \qquad \text{Formel 5}$$

### Chemisch-analytische Eigenschaften

Der Wassergehalt wird mit Hilfe des Trockenschrank-Verfahren bestimmt. Dabei wird eine Aktivkohleprobe bei konstanter Temperatur (105°C) bis zur Gewichtskonstanz

erhitzt. Der **Wassergehalt** ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz der Kohle vor und nach der Trocknung. Bei diesem Verfahren kann es zur Verfälschung der Messergebnisse kommen, wenn andere leicht flüchtige Substanzen in der Probe enthalten sind, die bereits unterhalb von 105 °C ausgetrieben werden *[118].*

Für die Bestimmung des **pH-Wertes** werden 4 g gemahlene Aktivkohle (< 100 µm) 5 min in 100 ml entionisiertem, $CO_2$-freiem Wasser gekocht. Anschließend wird die Lösung heiß filtriert und der pH-Wert im abgekühlten Filtrat elektrometrisch gemessen.

Der **Aschegehalt** gibt an, wie hoch der Gehalt an anorganischen Verbindungen in der Aktivkohle ist. Hierbei wird die zu untersuchende Aktivkohle unter Sauerstoffatmosphäre auf Temperaturen von 650 °C erhitzt. Alle organischen Bestandteile werden verbrannt. Die anorganischen Bestandteile bleiben zurück und können gravimetrisch ermittelt werden *[119].*

Der Gehalt an **flüchtigen Substanzen** wird bestimmt, indem eine Aktivkohleprobe unter inerten Bedingungen auf eine Temperatur von 900 °C erhitzt und der Anteil des Masseverlustes ermittelt wird. Dazu wird eine Aktivkohleprobe im vermahlenen Zustand für 7 Minuten 900 °C ausgesetzt und der Flüchtigengehalt aus der Differenz zwischen Ein- und Auswaage bestimmt *[120].*

Im Folgenden sind die Gleichungen zur Berechnung der beschriebenen Parameter aufgeführt *[118] [119] [120].*

*Wassergehalt*
$$F_{AK} = \left( \frac{100 \cdot m_{AKf}}{m_{AKtr}} \right) - 100$$ Formel 6

*Aschegehalt*
$$A_{AK} = \left( \frac{100 \cdot m_{RAK}}{m_{AKtr}} \right)$$ Formel 7

*Flüchtige Bestandteile*
$$Fl_{AK} = 100 - \left( \frac{100 \cdot m_{RAK}}{m_{AKtr}} \right)$$ Formel 8

**Adsorptionseigenschaften**

Die spezifische Oberfläche ist die massebezogene innere Oberfläche eines Feststoffes. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche basiert auf der Ableitung der adsorbierten molaren Menge einer bekannten Substanz für eine monomolekulare Bedeckung aus einer Isothermen (z.B.: aus der Stickstoffisotherme). Bei Kenntnis des Platzbedarfes für ein Molekül lässt sich die bedeckte Oberfläche ermitteln. Zur Berechnung gibt es verschiedene Modellvorstellungen (z.B. Langmuir, BET-Theorie, Methode der der Standardisotherme, Theorie der Porenfüllung).

Die Bestimmung der **Jodzahl** ist ein schneller Test zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche einer Aktivkohle *[121].* Allerdings werden nur größere Mikroporen berücksichtigt, so dass die spezifische Oberfläche nach BET normalerweise größer ist. Eine Aktivkohleprobe wird mit Salzsäure gekocht und anschließend mit einer Jodstandardlösung geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat mit Natriumthiosulfat titriert. Aus der benötigten Menge an Natriumthiosulfat wird die Jodzahl in mg Jod/g Aktivkohle berechnet.

Die **Butanadsorption** wird genutzt, um die Eignung einer Aktivkohle für die Aufnahme von Benzindämpfen zu ermitteln *[122].* Dabei wird eine Aktivkohleprobe mit reinem Butan gesättigt. Anschließend wird mit trockener Luft desorbiert. Aus der Messung ergeben sich: Die Butanarbeitskapazität als der Anteil an Butan, der von einer mit reinem Butan gesättigten Aktivkohleprobe unter definierten Bedingungen desorbiert wird. Der Heel ist dabei die Menge an Butan, die nach der Desorption in der Ak-

tivkohle verbleibt. Die Butanadsorption folgt als Summe aus der Arbeitskapazität und dem Heel.

Die Verteilung der Makro- und Mesoporen wird mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie ermittelt *[123].* Die genannte Methode basiert darauf, dass Quecksilber Aktivkohle nicht benetzt und daher nur unter Druck in die Poren eindringt. Dieser Druck ist eine Funktion der Porengröße. Unter der Annahme einer bestimmten Porengeometrie lassen sich Porenradienverteilung und Porenvolumen ermitteln.

Ein vereinfachtes Verfahren ist die Bestimmung der **Benzolbeladung** *[124].* Bei dieser Methode wird eine Aktivkohleprobe bei unterschiedlichen Partialdrücken mit Benzol bis zur Gewichtskonstanz beladen. Je nach Partialdruck werden ganz bestimmte Porengrößen beladen. Aus den Ergebnissen kann so auf das Porenvolumen bestimmter Porenradien geschlossen werden. Bei dieser Methode ist allerdings nur die Aufnahmen der Mikro- und Mesoporen möglich. Tabelle 14 zeigt die bei den eingestellten Partialdrücken zur Adsorption abgesprochenen Porendurchmesser.

Tabelle 14: Benzoldampfpartialdrücke und Porendurchmesser *[5]*

| pi/ps | Schichtdicke der Adsorption | Kelvindurchmesser | Porendurchmesser |
|---|---|---|---|
| | *[nm]* | *[nm]* | *[nm]* |
| 0,01 | 0,166 | 0,92 | 1,25 |
| 0,03 | 0,285 | 1,19 | 1,77 |
| 0,06 | 0,344 | 1,49 | 2,18 |
| 0,1 | 0,38 | 1,82 | 2,58 |
| 0,18 | 0,42 | 2,45 | 3,29 |
| 0,3 | 0,47 | 3,49 | 4,43 |
| 0,4 | 0,52 | 4,58 | 5,62 |
| 0,9 | 0,72 | 8,32 | 9,96 |
| 0,7 | 0,87 | 11,8 | 1,35 |
| 0,8 | 1,06 | 18,8 | 2,09 |
| 0,9 | 1,44 | 39,9 | 4,28 |

Im Folgenden sind die Gleichungen zur Berechnung der beschriebenen Parameter aufgeführt *[5] [121] [122] [124].*

*Jodzahl*

$$IZ = \frac{(12693 \cdot N_{Iod}) - (279{,}246 \cdot N_{Thio} \cdot V_{Thio)}}{E} \cdot X$$

Formel 9

*Benzolbeladung*

$$\ln\left[\frac{p_i}{p_s}\right] = -\left[\frac{2 \cdot \gamma \cdot M}{\rho_{fl} \cdot R \cdot T} \cdot \frac{1}{r_K} \cdot \cos(\Theta)\right]$$

Formel 10

*Porendurchmesser*

$$d_p = 2 \cdot r_K + 2 \cdot h_{ads}$$

Formel 11

*Schichtdicke der Adsorption*

$$h_{ads} = 0{,}45 \cdot \left[\ln\left(\frac{p_s}{p_i}\right)\right]^{-\frac{2}{3}}$$

Formel 12

*Beladung*

$$B_{AK} = \left(\frac{100 \cdot m_{AKbel}}{m_{AKtr}}\right) - 100$$

Formel 13

*Butangesamtbeladung*

$$B_{Bu\tan} = \left( \frac{100 \cdot m_{AKBel} \cdot RD}{100 \cdot m_{AKtr}} \right)$$ Formel 14

*Butanarbeitskapazität*

$$BWC = B_{Bu\tan} - Heel$$ Formel 15

*Heel*

$$Heel = \left( \frac{100 \cdot m_{AKdes} \cdot RD}{100 \cdot m_{AKtr}} \right)$$ Formel 16

## 3.3 Ermittlung der Entschwefelungsleistung

Die Entschwefelungsleistung der Aktivkohlen wurde mit Hilfe von Adsorptionsversuchen ermittelt. Die Versuche wurden mit Hilfe von vier parallel betriebenen Rohradsorbern (*B3, B5, B7, B9*) (Abbildung 17 und Abbildung 18) durchgeführt. Dabei wurden die Adsorber mit einem Gasgemisch beaufschlagt, das je nach Versuchseinstellungen konditioniert wurde. Zur Mischung des Versuchsgases wurden Stickstoff (*1.01*), Druckluft (*1.02*) und ein Stickstoff-Schwefelwasserstoffgemisch (5% $H_2S$ in $N_2$) (*1.03*) genutzt. Die Volumenströme wurden mit Hilfe von Schwebekörperdurchflussmengenmessern (*FIC 1, FIC 2, FIC 3*) mit integrierten Nadelventilen (*V1, V2, V3*) geregelt. Es konnten damit die Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration über das Mischungsverhältnis der Gase eingestellt werden. Der Gesamtgasstrom wurde im Anschluss in 4 Einzelgasströme (*1.11, 1.21, 1.31, 1.41*) aufgeteilt, die den Rohradsorbern zugeführt wurden. Mit Hilfe von Nadelventilen (*V4, V5, V6, V7*) und Schwebekörperdurchflussmengenmessern (*FIC 4, FIC 5, FIC 6, FIC 7*) wurde der Volumenstrom für jeden einzelnen Rohradsorber eingestellt (*1.13, 1.23, 1.33, 1.43*).

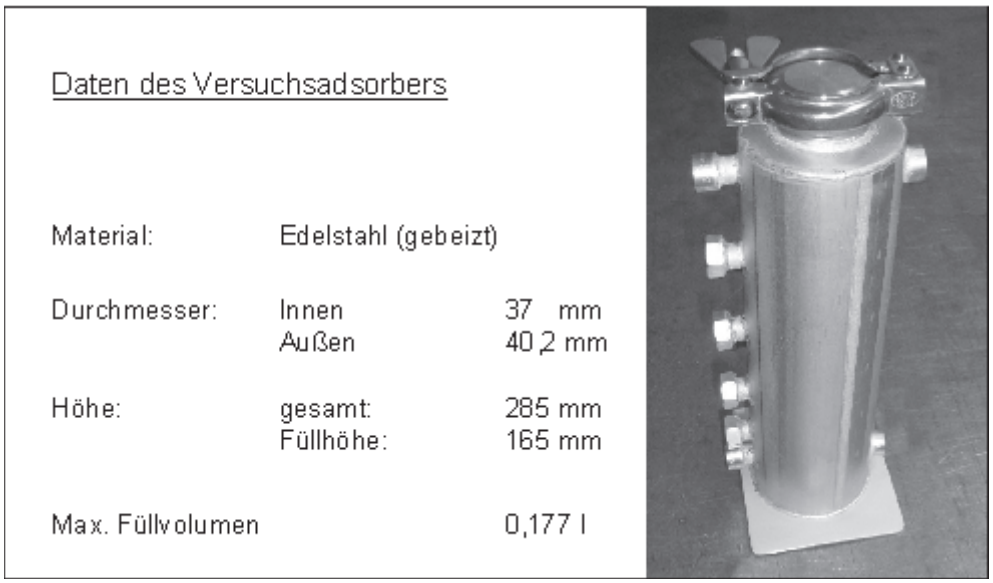


Abbildung 17: Versuchsadsorber

Zur Konditionierung des Gasstromes mit Feuchtigkeit wurde dem Gasstrom ein definierter Wasserdampfstrom zugeführt. Dieser konnte mit Hilfe von durchströmten Waschflaschen (*B2, B4, B6, B8)* bzw. unter Verwendung eines Verdampfers erzeugt werden. Die Einstellung der Temperatur des Gasstromes und des Adsorbers wurde über installierte Beheizungen (*W1-W8)* gradgenau eingestellt.

Das konditionierte Gasgemisch wurde von unten nach oben durch die im Adsorber befindliche Aktivkohle geleitet. Die Aktivkohleschüttung wurde von oben in den Adsorber eingefüllt und lagerte auf einem Lochblech. Zur Überwachung der Temperatur innerhalb des Adsorbers wurden Temperaturmessstellen (*T1, T2, T3, T4*) installiert.

Am Ausgang der Adsorber wurde die Schwefelwasserstoffkonzentration des Gasgemisches mit Hilfe von Gasmessgeräten (*$H_2S$ 1-4*) elektrochemisch oder optional mit Hilfe eines Massenspektrometers ermittelt.

Die aufgezeichneten Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurden genutzt, um Durchbruchskurven zu erstellen und das Entschwefelungsverhalten der Aktivkohleproben zu beschreiben und miteinander zu vergleichen. Dabei wurde der anteilige Schwefelwasserstoffdurchbruch (Durchbruchskonzentration C/Eingangskonzentration $C_0$) über der Schwefelwasserstoffelimination (g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle) dargestellt. Weitere Informationen zur Erstellung der Durchbruchskurven sind unter Abschnitt 3.4 zusammengefasst

Für die Bewertung der Entschwefelungsleistung wurde ein Durchbruch von 5% als Bezugsgröße gewählt. Zudem konnten anhand der Steigung der Durchbruchskurve Aussagen zum Durchbruchsverhalten gemacht werden.

Mit Hilfe der im Folgenden zusammengestellten Berechungen lassen sich die strömungsrelevanten Parameter der Adsorptionsversuche, sowie die zugeführten Gaskonzentrationen berechnen.

*Adsorbergrundfläche*

$$A_{(g)} = \frac{\pi}{4} d_i^{\,2}$$ Formel 17

*Leervolumen*

$$V_{(L)} = A_{(g)} \cdot h_{(S)}$$ Formel 18

*Durchströmtes Volumen*

$$V_{(D)} = V_{(L)} \cdot \varepsilon$$ Formel 19

*Durchströmte Fläche*

$$A_{(D)} = \frac{V_{(D)}}{h_{(S)}} = \frac{V_{(L)} \cdot \varepsilon}{h_{(S)}}$$ Formel 20

*Leerrohrgeschwindigkeit*

$$v_{(L)} = \frac{\dot{V}}{A_{(g)}} = \frac{\dot{V} \cdot h_{(S)}}{V_{(L)}}$$ Formel 21

*Strömungsgeschwindigkeit*

$$v_{(S)} = \frac{\dot{V}}{A_{(D)}} = \frac{\dot{V} \cdot h_{(S)}}{V_{(L)} \cdot \varepsilon} = \frac{\dot{V}}{A \cdot \varepsilon}$$ Formel 22

*Leerrohr-Verweilzeit*

$$t_{(L)} = \frac{h_{(S)}}{v_{(L)}} \cdot 3600$$ Formel 23

*Verweilzeit in der Schüttung*

$$t_{(S)} = t_{(L)} \cdot \varepsilon = \frac{3600 \cdot V_{(D)}}{\dot{V}}$$ Formel 24

*Volumenstrom $H_2S$*

$$\dot{V}_{H_2S} = \dot{V}_{H_2S/N_2} \cdot \frac{c_{H_2S}}{100}$$ Formel 25

*$H_2S$-konzentration*

$$c_{H_2S} = \frac{\dot{V}_{H_2S}}{\dot{V}_{ges}} \cdot 1000 \cdot 1000$$ Formel 26

*Volumenstrom Sauerstoff*

$$\dot{V}_{O_2} = \dot{V}_{Luft_2} \cdot \frac{c_{O_2}}{100}$$ Formel 27

*Sauerstoffkonzentration*

$$c_{O_2} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{ges}} \cdot 1000 \cdot 1000$$ Formel 28

*Gasdichte (T,p)*

$$\varsigma_{(T;p)} = \frac{p \cdot M}{R \cdot (273 + T)}$$ Formel 29

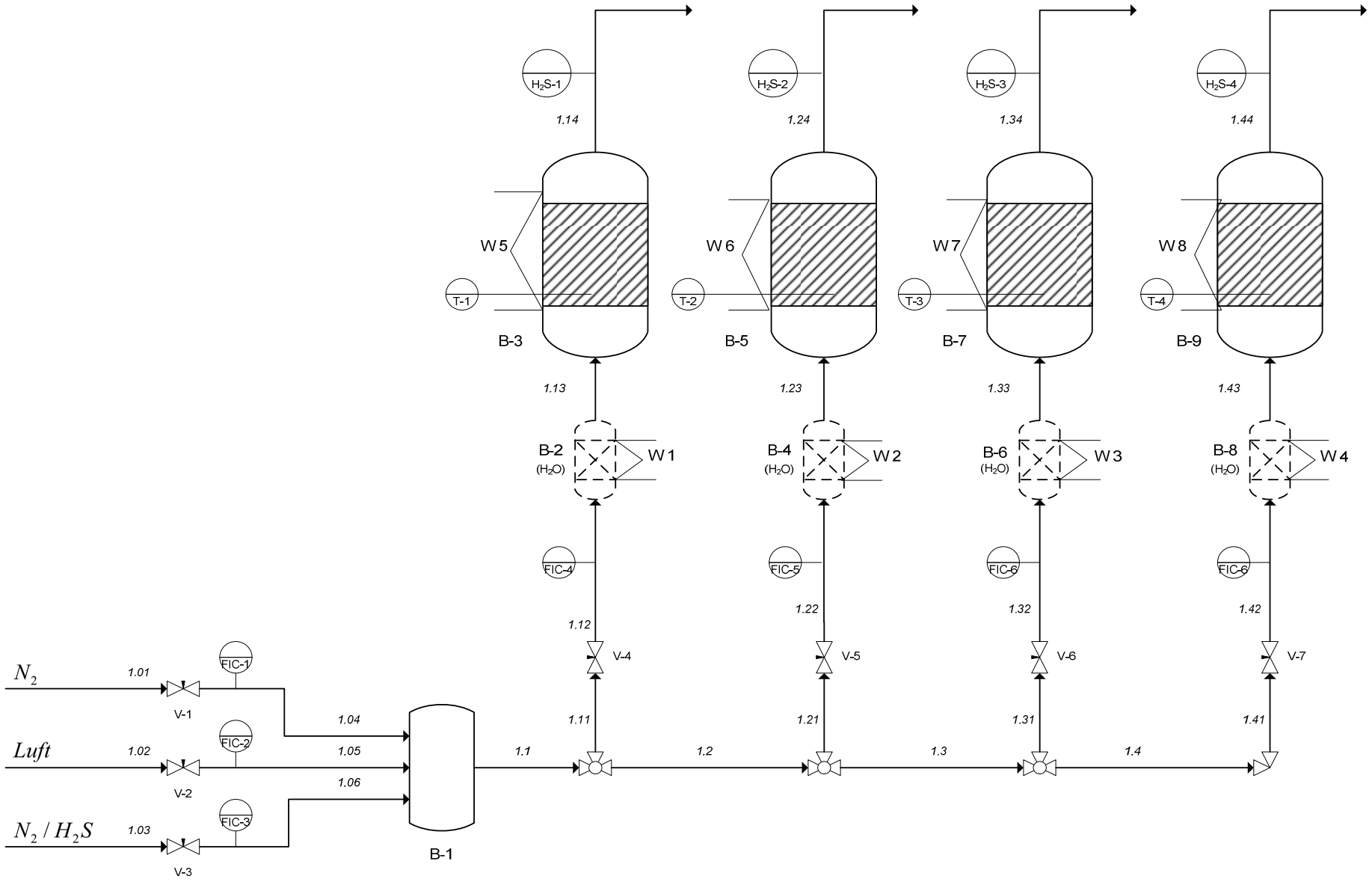


Abbildung 18: Fließbild des Versuchsaufbaus

## 3.4 Durchbruchskurven

Die im Zuge der Adsorptionsversuche erstellten Durchbruchskurven dienen der Bewertung der Entschwefelungsleistung der Aktivkohlen und der Kinetik der Schwefelwasserstoffbindung. Das heißt, dass nicht nur der Punkt des ersten Durchbruches (Durchbruchsbeladung *[87]*) von Schwefelwasserstoff aus dem Adsorber, sondern der Verlauf der Durchbruchskurve zur Bewertung herangezogen werden kann.

Der Schwefelwasserstoffdurchbruch wird jeweils als Verhältnis von Durchbruchskonzentration zu Eintrittskonzentration ($c/c_0$) angegeben. Dies stellt den anteiligen Durchbruch dar und erlaubt den Vergleich des Durchbruchsverhaltens bei unterschiedlichen Schwefelwasserstoffkonzentrationen am Eingang des Adsorbers. Es wurde zwei mal pro Minute die Schwefelwasserstoffkonzentration am Ausgang des Adsorbers gemessen und daraus der Wert $c/c_0$ ermittelt und zur Erstellung der Durchbruchskurve genutzt. Die Aufzeichnung der Schwefelwasserstoffkonzentrationen wurde mit Hilfe elektrochemischer Messgeräte der Marke OdaLog durchgeführt. Die Auswertung und grafische Darstellung der Daten erfolgte mit Hilfe von Microsoft Excel 2003.

Bei der Auswahl der x-Achse der Durchbruchskurve gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die einfachste Möglichkeit ist das Auftragen des Durchbruches über der Versuchszeit. Nachteilig ist hier, dass bei unterschiedlichen Aktivkohlemengen, die durch unterschiedliche Dichten oder Schütthöhen zustande kommen, falsche Schlussfolgerungen möglich sind. Verdoppelt man beispielsweise die Schütthöhe, und damit die Aktivkohlemenge im Adsorber, so wird für eine festgelegte Beladung die doppelte Beladungszeit benötigt, wobei je Gramm Aktivkohle die gleiche Beladung erreicht wird.

Zum Vergleich der Entschwefelungsleistung wurde in dieser Arbeit die Auftragung des Durchbruches über der Entschwefelungsleistung je 100 g trockener Aktivkohle gewählt. Dadurch wird es möglich, die Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Randbedingungen miteinander zu vergleichen. Man erhält die aufgetragenen Werte indem die zugeführte Schwefelwasserstoffmasse auf die Aktivkohleeinwaage bezogen und anschleißend auf 100 g Aktivkohle normiert wird. Abbildung 19 zeigt beispielhaft zwei Durchbruchskurven der Adsorptionsversuche.

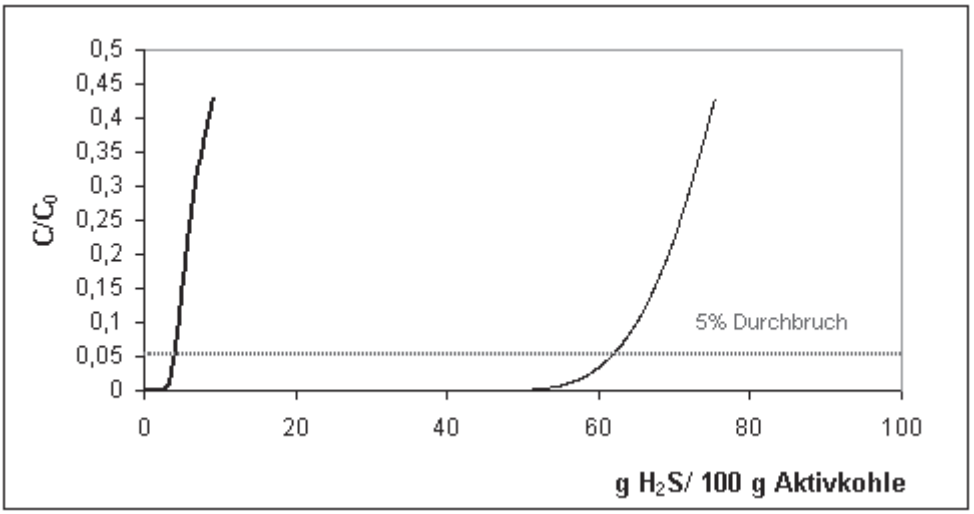


Abbildung 19: $H_2S$ Durchbruchskurven

Die im Folgenden zusammengestellten Berechnungen dienten der Erstellung der Durchbruchskurven aus den gemessenen Konzentrationen.

*Volumenstrom 30 sec*

$$\dot{V}_{30\,\mathrm{sec}} = \dot{V}_{ges} \cdot \frac{0{,}5}{60}$$ Formel 30

*Volumen $H_2S$ 30 sec*

$$v_{H_2S\,30\,\mathrm{sec}} = \frac{\dot{V}_{30\,\mathrm{sec}} \cdot c_{H_2S}}{1000}$$ Formel 31

*Masse $H_2S$ 30 sec*

$$m_{H_2S\,30\,\mathrm{sec}} = \frac{(v_{H_2S\,30\,\mathrm{sec}} \cdot \varsigma_{H_2S\,20°C})}{1000}$$ Formel 32

*$H_2S$ Beladung der Aktivkohle*

$$x = (\frac{m_{H_2S\,30\,\mathrm{sec}}}{m_{AK}}) \cdot 100$$ Formel 33

*Durchbruch*

$$y = \frac{C}{C_0}$$ Formel 34

# 4 Screening der dotierten Aktivkohlen zur Feinentschwefelung von Gasen

## 4.1 Ziel der Weiterentwicklung dotierter Aktivkohlen

Für die Optimierung der dotierten Aktivkohle zur Entschwefelung von Gasen sind die Eigenschaften der Aktivkohle genauso von Bedeutung wie ihre Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung. Ziel war es die Rezeptur und die Herstellungsbedingungen der dotierten Aktivkohlen zu optimieren. Dabei waren die allgemeinen Aktivkohleeigenschaften, die Handhabbarkeit im Herstellungsprozess als auch die Leistungsfähigkeit in der Entschwefelung von Bedeutung.

Es wurde untersucht, wie sich ein Wechsel der Dotierungsstoffe und deren Menge auf die Eigenschaften der Aktivkohle auswirkt. Daneben wurde über die Veränderung des Kohlenstoffträgers und des Bindemittels und über die Veränderung der äußeren Form versucht, die Qualität und die Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung weiter zu verbessern.

## 4.2 Material und Methoden

Die in den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen (Versuchsreihe 1 bis 5) verwendeten Aktivkohlen wurden nach dem unter Punkt 3.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Zur allgemeinen Charakterisierung wurden die erzeugten Aktivkohlechargen den allgemeinen aktivkohlespezifischen Analysen unterzogen (Abschnitt 3.2). Im Anschluss wurde ihre Entschwefelungsleistung mit Hilfe der unter Punk 3.3 beschriebenen Versuchsapparatur ermittelt. Dabei wurde jeweils die gleiche Kombination von verschiedenen Randbedingungen genutzt, um die Entschwefelungsleistung der unterschiedlichen Kohlen miteinander vergleichen zu können. Die gewählten Parameter sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Da diese Untersuchungen einen Anhaltspunkt für die Leistungsfähigkeit der erzeugten Aktivkohlen zur Entschwefelung durch die Veränderung der Aktivkohlerezeptur geben sollten, wurden die Randbedingungen so gewählt, dass die Versuche in einer schnellen zeitlichen Folge durchgeführt werden konnten. Je weiter die Bedingungen zur Entschwefelung in den für die Aktivkohle optimalen Bereich verschoben werden, desto zeitintensiver und aufwändiger sind die Versuche.

Tabelle 15: Randbedingungen der Beladungsversuche

| Verweilzeit | Volumenstrom | $H_2S$-Konz. im Rohgas | $O_2$-Konz. im Rohgas | Gasfeuchte | Temperatur |
|---|---|---|---|---|---|
| *s* | *l/h* | *ppm* | *ppm* | *% rel. GF* | *°C* |
| 2 | 40 | 2.500 | 5.000 | 0/ 100 | 20-25 |

Neben den hergestellten dotierten Aktivkohlen wurden 4 handelsübliche Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohlen zu Vergleichszwecken vermessen. Es wurden Aktivkohlenprodukte unterschiedlicher Hersteller mit unterschiedlichen Imprägnierungsanteilen genutzt. Die Daten der verwendeten Aktivkohlen sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16: Eingesetzte Kaliumiodid-imprägnierte Aktivkohle

| Lieferant | Bezeichnung | Kohlenstoffträger | KI-Anteil | Pelletdurchmesser |
|---|---|---|---|---|
| Donau Carbon | Oxorbon K20J | Steinkohle | 4% | 2 mm |
| Donau Carbon | Oxorbon K43J | Steinkohle | 2% | 4 mm |
| Gut mbH | Gut-L40 KI | Steinkohle | 5% | 4 mm |
| Adsorbens Chemicals | LAK-S KJ2 | Steinkohle | 2% | 4 mm |

### 4.2.1 Umrechnung der Analysenwerte

Um die in den Analysen ermittelten Gehalte an Aschen und flüchtigen Verbindungen richtig auswerten zu können, müssen diese umgerechnet werden. Dazu müssen die in den Analysen ermittelten Gew.-% zunächst auf absolute Werte je Kilogramm oder Liter Aktivkohle umgerechnet werden. Dies ermöglicht den Vergleich von Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Dichte) und unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Ergebnisse werden im Anschluss noch auf die verwendete unbeladene Aktivkohle umgerechnet. Dazu muss im Vorfeld die gesamte Schwefelwasserstoffbeladung (nicht nur bis zum Auswertepunkt von 5% Durchbruch, sondern bis zum Ende des Versuches) ermittelt und mit in die Berechnungen einbezogen werden. Beispielsweise werden bei einer mit 100 Gew.-% Schwefelwasserstoff beladene Aktivkohle pro 100 g unbeladener Aktivkohle 100 g Schwefelwasserstoff oxidiert und abgelagert. Die Zunahme von Asche- und Flüchtigenkonzentration (Gew.-%) beträgt in diesem Fall zusammen rund 50 %.

Die Umrechnung ermöglicht den Vergleich unterschiedlicher Aktivkohlen und unterschiedlicher Beladungshöhen. Die Berechnung erfolgte entsprechend nachfolgend zusammengestellter Formeln.

*Aschegehalt*

$$A_{ber} = \frac{\left(A_{bel} \cdot 100\right) \cdot (100 + Bel.)}{\left(100 \cdot 100\right)}$$ Formel 35

*Erhöhung Aschegehalt*

$$A_{abs} = A_{bel} - A_{org}$$ Formel 36

*Flüchtigengehalt*

$$F_{ber} = \frac{\left(F_{bel} \cdot 100\right) \cdot (100 + Bel.)}{\left(100 \cdot 100\right)}$$ Formel 37

*Erhöhung Flüchtigengehalt*

$$F_{abs} = F_{bel} - F_{org}$$ Formel 38

### 4.2.2 Kohlenstoffträger

Die Eigenschaften des Kohlenstoffträgers sowie sein Aktivierungsverhalten tragen maßgeblich zu den Eigenschaften der fertigen Aktivkohle bei. Es können beispielsweise die Dichte, der Aschegehalt und deren stoffliche Zusammensetzung oder auch die Ausbildung des Porensystems durch die Auswahl der Kohlenstoffträger beeinflusst werden.

Als Ausgangsstoff der Aktivkohleherstellung mit Hilfe der Gasaktivierung kommen nur verkohlte Materialien in Betracht. Für die Herstellung der untersuchten Aktivkohlen wurden Holzkohle und Steinkohle verwendet. Diese unterscheiden sich in ihrer Herkunft, ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten im Prozess der Aktivkohleherstellung.

### 4.2.3 Bindemittel

Als Bindemittel für die Herstellung der dotierten Aktivkohlen wurde ausschließlich Bindemittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe genutzt. Die Nutzung von Zucker-Wasser basierten Bindemitteln zur Erzeugung von Formaktivkohle ist im Patent DE102004033561B4 beschrieben *[140].* Im Folgenden werden die für die Untersuchungen verwendeten Zucker-Wasser basierten Bindemittel beschrieben.

**Rübendicksaft**

Dicksaft ist hochviskos und hat eine goldgelbe Farbe. Er wird aus den heimischen Zuckerrüben als Vorprodukt der Kristallzuckererzeugung Rübendicksaft gewon-

nen. Dicksaft entsteht, nachdem dem ersten Rübenextrakt (Dünnsaft mit ca. 16 % Zuckeranteil *[125]*) das Wasser entzogen wird. Dies geschieht normalerweise unter Vakuum und bei erhöhten Temperaturen. Die im Dünnsaft vorhandenen Zucker (Saccharose, Glucose, Fructose) und Mineralsalzen (z.B. Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium und Phosphate) bleiben vorhanden. Der Wassergehalt verringert sich. Die Substanzen konzentrieren sich dabei auf.

Durch die Verringerung des Wassergehaltes liegt der Saccharosegehalt im Dicksaft bei ca. 67 % *[125].* Die Konzentration aller anderen Bestandteile hat sich durch den Wasserentzug allerdings im gleichem Verhältnis erhöht.

Dicksaft wird hauptsächlich verwendet, um durch Kristallisation handelsüblichen Zucker zu produzieren. Er kann daneben zur Bioethanolgewinnung und zur Gewinnung anderer Zucker (enzymatische Umwandlung z.B. Isomaltose) genutzt werden.

**Zuckerrübenmelasse**

Aus dem Dicksaft wird in mehren Kristallisationsstufen Kristallzucker gewonnen. Dabei konzentrieren sich die übrigen Zucker und Mineralsalze soweit auf, dass eine weitere Auskristallisation der Saccharose verhindert wird. Die übrig bleibende Zuckerlösung wird Melasse genannt. Sie weist einen Zuckergehalt von ca. 50 % auf, der eine Mischung von Saccharose, Glucose, Fructose und geringen Mengen anderer Zuckerarten ist *[126].* Daneben sind rund 10 % wasserlösliche Mineralsalze enthalten *[127] [128].*

## 4.3 Ergebnisse

Ausgangspunkt der Untersuchungen stellte die im Herstellungspatent dotierter Aktivkohle (DE102006025450A1) *[61]* beschriebene Rezeptur dar. Hier ist die Herstellung dotierter Aktivkohle mit einem oder zwei Dotierungsreagenzien beschrieben. Als Dotierungsstoffe werden Metallsalze aus der Gruppe der Übergangs-, Seltenerd- und Halbmetalle beschrieben. Dabei können die Metalle in Oxid-, Hydroxid- oder Carbonatform vorliegen *[61].* Zur Identifizierung der positiven Wirkung der Dotierungsstoffe wurden zunächst Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohlen und unbehandelte Aktivkohle untersucht.

Die Entwicklung der Aktivkohle erfolgte in verschiedenen Versuchsreihen, die im Folgenden beschrieben werden. Die zur Bestimmung der Entschwefelungsleistung herangezogenen Proben stellen jeweils eine durchschnittliche Probe der Aktivkohlecharge dar.

### 4.3.1 Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohlen

Zur Bewertung der Entschwefelungsleistung der dotierten Aktivkohlen wurden vier unterschiedliche imprägnierte Aktivkohlen mit in die Untersuchungen einbezogen. Die gewählten Aktivkohlen bilden die am Markt erhältlichen Bandbreite Kaliumiodid-imprägnierter Aktivkohlen zur Biogasentschwefelung ab. Sie unterscheiden sich in der Größe der Formlinge, den aktivkohlespezifischen Eigenschaften und in der Menge des aufgebrachten Kaliumjodids. Die Spezifika der verwendeten Aktivkohlen sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 17: Analysedaten der untersuchten KI-imprägnierten Aktivkohlen

| Probe | Bezeichnung | RD | Jodzahl | Stoßhärte | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | *g/l* | *mg/g* | % | *%* | *%* | |
| K1 | K20 J | 424 | 1203 | 81 | 9,93 | 4,3 | 8,5 |
| K2 | K43 J | 532 | 921 | 79 | 11,22 | 6,0 | 8,1 |
| K3 | GUT-L40-KI | 517 | 880 | 84 | 13,61 | 6,2 | 7,9 |
| K4 | LAK-S KJ2 | 513 | 837 | 70 | 13,19 | 6,1 | 7,7 |

Unter den gewählten Randbedingungen der Entschwefelung wurden die in Tabelle 18 zusammengestellten und in Abbildung 20 dargestellten Ergebnisse erzielt. Tabelle 19 zeigt die nach der Beladung ermittelten Analysendaten der Aktivkohlen.

Tabelle 18: Entschwefelungsleistung der KI-imprägnierten Aktivkohlen

| Probe | Imprägnierung | Entschwefelungsleistung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% rel. GF | | 100 % rel. GF | |
| | | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK |
| K1 | KI | 1,3 | 0,5 | 27,4 | 11,6 |
| K2 | KI | 1,9 | 1,0 | 16,9 | 9,0 |
| K3 | KI | 6,3 | 3,3 | 17,7 | 9,1 |
| K4 | KI | 2,3 | 1,2 | 18,4 | 9,5 |

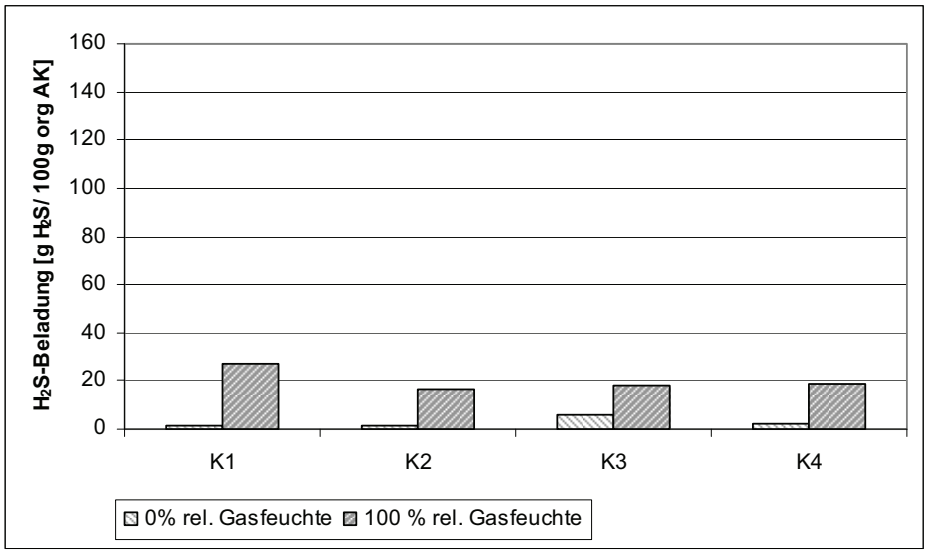


Abbildung 20: $H_2S$-Beladung der Versuchsreihe K

Tabelle 19: Analysedaten der beladenen KI-imprägnierten Aktivkohlen

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| K1 | 1,3 | 979 | 9,68 | 9,80 | -0,13 | 7,3 | 7,4 | 3,2 | 4,0 |
| | 27,4 | 666 | 8,93 | 11,37 | 1,44 | 23,0 | 29,3 | 25,1 | 2,4 |
| K2 | 1,9 | 804 | 11,07 | 11,28 | 0,06 | 6,1 | 6,2 | 0,3 | 4,1 |
| | 16,9 | 624 | 9,90 | 11,57 | 0,35 | 9,8 | 11,4 | 5,4 | 4,0 |
| K3 | 6,3 | 729 | 11,30 | 12,02 | -1,59 | 7,2 | 7,7 | 1,4 | 2,4 |
| | 17,7 | 493 | 9,98 | 11,74 | -1,87 | 16,1 | 18,9 | 12,7 | 2,2 |
| K4 | 2,3 | 652 | 10,95 | 11,20 | -1,99 | 7,7 | 7,9 | 1,8 | 2,3 |
| | 18,4 | 528 | 9,69 | 11,48 | -1,71 | 16,3 | 19,4 | 13,3 | 2,2 |

### 4.3.2 1. Versuchsreihe: keine Dotierungs- oder Imprägnierungsstoffe

Mit Hilfe der in der ersten Versuchsreihe zusammengefassten Aktivkohlen wurde die Leistungsfähigkeit von Aktivkohlen ohne Imprägnierung oder Dotierung ermittelt. Alle Proben wurden mit Hilfe der gleichen Technologie (Wasserdampfaktivierung) im Drehrohtechnikum hergestellt. Zur Herstellung dieser Aktivkohlen wurden verschiedene Ausgangsstoffe eingesetzt. Probe 1.1, 1.2 und 1.4 wurden unter Verwendung von Holzkohle, Probe 1.3 unter Verwendung von Steinkohle hergestellt. Als Bindemittel wurde bei Probe 1.1 bis 1.3 Rübendicksaft und bei Probe 1.4 Zuckerrübenmelasse eingesetzt. Keine der Proben dieser Versuchsreihe enthält Dotierungsstoffe. Tabelle 20 und Tabelle 22 zeigen die Analysendaten der Aktivkohlen vor und nach der Schwefelwasserstoffbeladung, Tabelle 21 und Abbildung 22 zeigen die erzielte Entschwefelungsleistung bei den gewählten Randbedingungen. Abbildung 21 stellt die Ergebnisse der Benzolbeladung und damit die Verteilung der Poren im Mikro- und Mesoporenbereich dar.

Tabelle 20: Analysedaten der ersten Versuchsreihe

| Probe | Bezeichnung | RD | Jodzahl | Stoßhärte | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g/l | mg/g | % | % | % | |
| 1.1 | HKM 4 | 430 | 878 | 60 | 6,21 | 11,5 | 10,5 |
| 1.2 | HKM 4 | 431 | 1065 | 75 | 12,18 | 3,3 | 10,6 |
| 1.3 | SKM 4 | 451 | 981 | 68 | 14,37 | 2,6 | 10,6 |
| 1.4 | Melasse 4 | 430 | 993 | 70 | 13,39 | 16,7 | 10,0 |

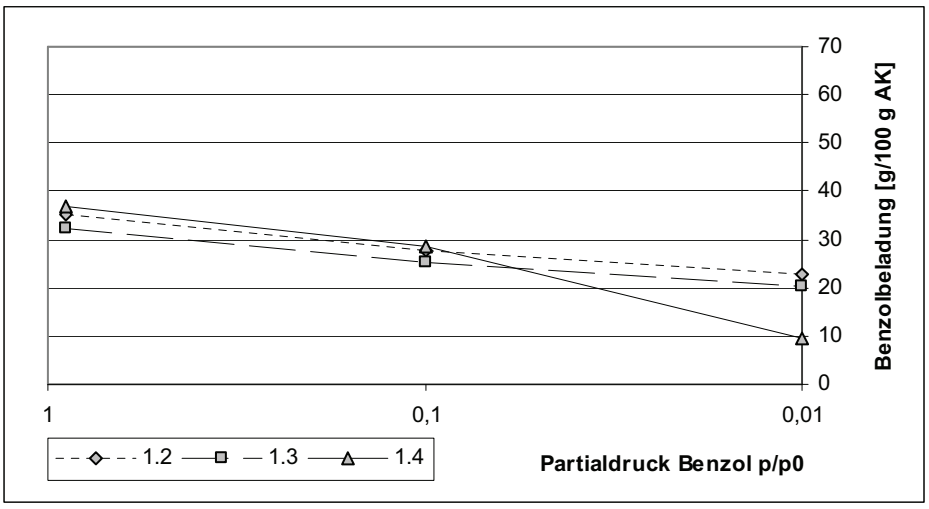


Abbildung 21: Benzolbeladung 1. Versuchsreihe

Tabelle 21: Entschwefelungsleistung der Proben der ersten Versuchsreihe

| Probe | Dotierung | Entschwefelungsleistung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% rel. GF | | 100 % rel. GF | |
| | | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK |
| 1.1 | - | 1,5 | 0,6 | 37,0 | 16,0 |
| 1.2 | - | 2,3 | 1,0 | 45,3 | 19,5 |
| 1.3 | - | 3,2 | 1,5 | 47,2 | 21,3 |
| 1.4 | - | 27,7 | 11,9 | 49,3 | 21,2 |

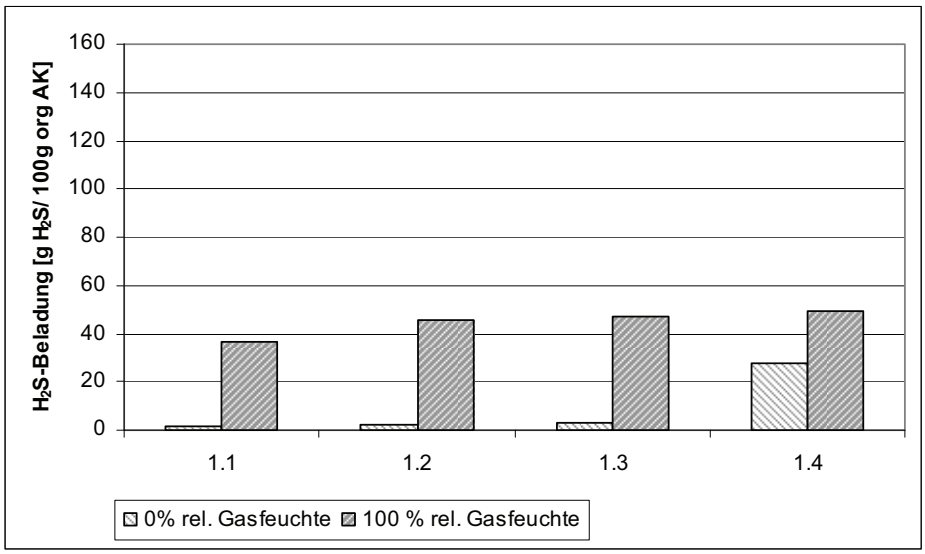

Abbildung 22: $H_2S$-Beladung der 1. Versuchsreihe

Tabelle 22: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der ersten Versuchsreihe

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 1.1 | 1,5 | 850 | 8,48 | 8,60 | 2,39 | 11,5 | 11,7 | 0,2 | 10,3 |
| | 37,0 | 299 | 7,28 | 9,97 | 3,76 | 24,3 | 33,2 | 21,7 | 7,9 |
| 1.2 | 2,3 | 901 | 11,19 | 11,75 | -0,43 | 5,7 | 6,0 | 2,7 | 7,2 |
| | 45,3 | 360 | 9,76 | 14,50 | 2,32 | 25,4 | 37,7 | 34,4 | 6,8 |
| 1.3 | 3,2 | 765 | 13,17 | 13,90 | -0,47 | 5,5 | 5,8 | 3,2 | 8,4 |
| | 47,2 | 255 | 10,91 | 16,32 | 1,95 | 25,1 | 37,6 | 35,1 | 6,8 |
| 1.4 | 27,7 | 532 | 15,15 | 19,35 | 5,96 | 30,2 | 38,6 | 21,9 | 7,9 |
| | 49,3 | 279 | 12,60 | 18,81 | 5,42 | 32,4 | 48,3 | 31,6 | 7,5 |

### 4.3.3 2. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kaliumverbindung

Mit Hilfe der in der zweiten Versuchsreihe zusammengefassten Aktivkohlen wurde die Leistungsfähigkeit Kaliumdotierter Aktivkohlen untersucht. Die Aktivkohlen wurden unter Einsatz von Holzkohle als Kohlenstoffträger und Rübendicksaft als Bindemittel hergestellt. Als Dotierungsstoff kam eine Kaliumverbindung zum Einsatz, die in erster Linie als Katalysator der Aktivierung diente. Die Menge des zugegebenen Dotierungsstoffes nimmt mit steigender Probenummer zu. Tabelle 23 zeigt die allgemeinen Aktivkohleeigenschaften, Abbildung 23 die Ergebnisse der Benzolbeladung und Tabelle 25 die Analysendaten nach der Schwefelwasserstoffbeladung. Die in Tabelle 24 zusammengefassten und in Abbildung 24 dargestellten Ergebnisse der Durchbruchstests zeigen die Leistungsfähigkeit der Aktivkohle zur Schwefelwasserstoffbindung.

Tabelle 23: Analysedaten der zweiten Versuchsreihe

| Probe | Bezeichnung | RD | Jodzahl | Stoßhärte | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g/l | mg/g | % | % | % | |
| 2.1 | dopetac 4K | 460 | 1079 | 89 | 13,56 | 8,2 | 10,0 |
| 2.2 | dopetac 4K | 460 | 1084 | 85 | 13,88 | 7,9 | 10,2 |
| 2.3 | dopetac 2K | 345 | 1037 | 50 | 40,33 | 6,8 | 10,5 |

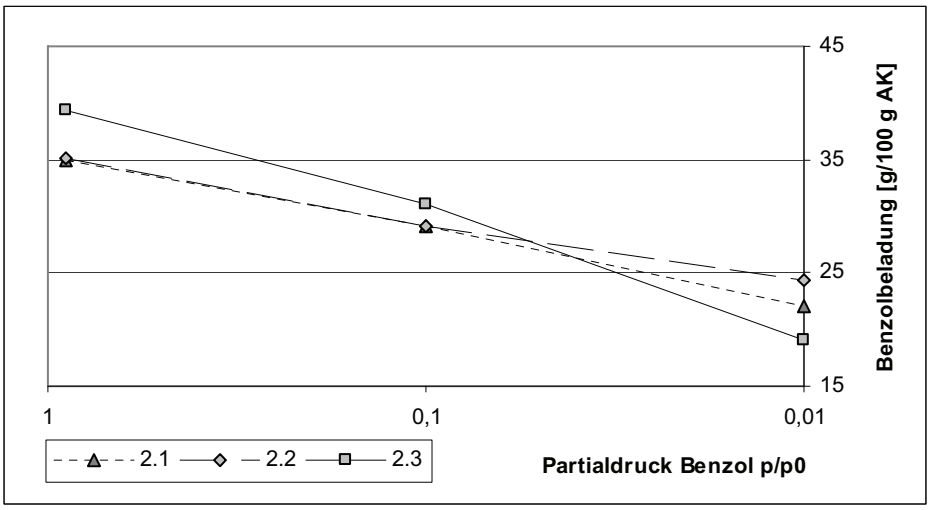


Abbildung 23: Benzolbeladung 2. Versuchsreihe

Tabelle 24: Entschwefelungsleistung der Proben der zweiten Versuchsreihe

| Probe | Dotierung | Entschwefelungsleistung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% rel. GF | | 100 % rel. GF | |
| | | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK |
| 2.1 | K | 15,4 | 7,1 | 45,5 | 20,9 |
| 2.2 | K | 18,2 | 8,4 | 42,2 | 19,4 |
| 2.3 | K | 27,8 | 9,6 | 68,1 | 23,5 |

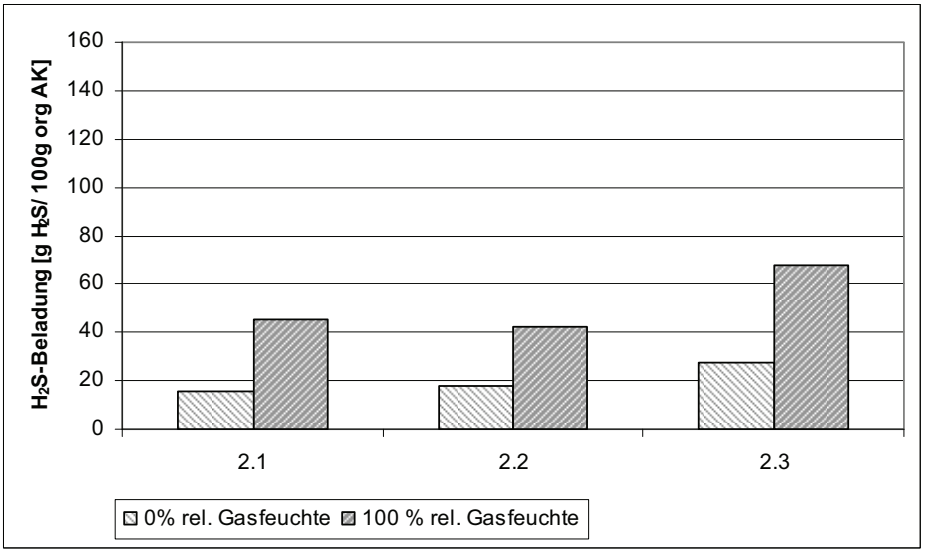


Abbildung 24: $H_2S$-Beladung der 2. Versuchsreihe

Tabelle 25: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der ersten Versuchsreihe

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 2.1 | 15,4 | 739 | 13,87 | 16,01 | 2,45 | 9,8 | 11,3 | 3,1 | 6,2 |
| | 45,5 | 427 | 12,84 | 18,68 | 5,12 | 28,5 | 41,5 | 33,3 | 5,9 |
| 2.2 | 18,2 | 815 | 13,29 | 15,70 | 1,82 | 12,8 | 15,2 | 7,3 | 6,3 |
| | 42,2 | 433 | 10,66 | 15,16 | 1,28 | 29,2 | 41,6 | 33,7 | 7,2 |
| 2.3 | 27,8 | 594 | 36,17 | 46,21 | 5,88 | 17,2 | 22,0 | 15,2 | 5,7 |
| | 68,1 | 544 | 33,57 | 56,42 | 16,09 | 41,2 | 69,2 | 62,4 | 3,6 |

### 4.3.4 3. Versuchsreihe Dotierung mit zwei Dotierungsstoffen

In der dritten Versuchsreihe wurden dotierte Aktivkohlen mit jeweils zwei Dotierungsstoffen erzeugt. Bei allen Aktivkohlen dieser Versuchsreihe wurde eine Kaliumverbindung als erstes Dotierungsreagenz verwendet. Als zweites Dotierungsreagenz wurden eine Mangan-, Zink-, Calciumverbindung oder Kaliumjodid eingesetzt.

Mangan- und Zinkverbindungen als auch Kaliumjodid als Zusätze von Aktivkohlen oder als reine Pellets werden in bereits zur Entschwefelung von Biogas eingesetzt *[5] [50].* Da die mit Melasse als Bindemittel hergestellte Aktivkohle (Probe 1.4) relativ hohe Beladungsergebnisse erzielte, wurden mit Hilfe einer Elementaranalyse der Gehalt an Mineralien und deren Verteilung in der Melasse ermittelt. Es zeigte sich, dass nach Kalium Calcium am stärksten vertreten ist (siehe Abbildung 33). Daher wurde die Kombination von Kalium- und Calciumverbindungen für die Dotierung in dieser Versuchreihe erstmals untersucht. Die ermittelten Daten der Aktivkohlen sind in Tabelle 26 und die Ergebnisse der Benzolbeladung in Abbildung 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Analysedaten der zweiten Versuchsreihe

| Probe | Bezeichnung | RD | Jodzahl | Stoßhärte | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g/l | mg/g | % | % | % | |
| 3.1 | dopetac 2I | 457 | 1168 | 83 | 15,54 | 8,9 | 10,2 |
| 3.2 | dopetac 4Z | 448 | 1115 | 82 | 14,08 | 9,4 | 10,3 |
| 3.3 | dopetac 4M | 478 | 1066 | 80 | 20,36 | 6,3 | 10,4 |
| 3.4 | dopetac 2M | 441 | 1131 | 81 | 21,24 | 8,0 | 10,4 |
| 3.5 | dopetac 4M | 410 | 1083 | 87 | 31,57 | 6,5 | 10,4 |
| 3.6 | dopetac 4C | 467 | 914 | 82 | 26,78 | 11,0 | 11,6 |

Tabelle 27, Abbildung 25 und Tabelle 28 zeigen die Ergebnisse der Schwefelwasserstoffbeladung und die Analysenwerte der beladenen Aktivkohlen. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die mit Mangan dotierten Aktivkohlen sich in der Menge des eingebrachten Dotierungsstoffes unterscheiden. Mit steigender Probenummer nimmt der Anteil des Dotierungsstoffes zu.

Tabelle 27: Entschwefelungsleistung der Proben der zweiten Versuchsreihe

| Probe | Dotierung | Entschwefelungsleistung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% rel. GF | | 100 % rel. GF | |
| | | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK |
| 3.1 | K, KI | 22,3 | 10,2 | 74,6 | 34,1 |
| 3.2 | K, Zn | 7,9 | 3,5 | 57,7 | 25,9 |
| 3.3 | K, Mn | 6,3 | 3,0 | 57,3 | 27,4 |
| 3.4 | K, Mn | 9,4 | 4,1 | 59,5 | 26,2 |
| 3.5 | K, Mn | 14,7 | 6,0 | 62,8 | 25,8 |
| 3.6 | K, Ca | 13,1 | 6,1 | 57,1 | 26,7 |

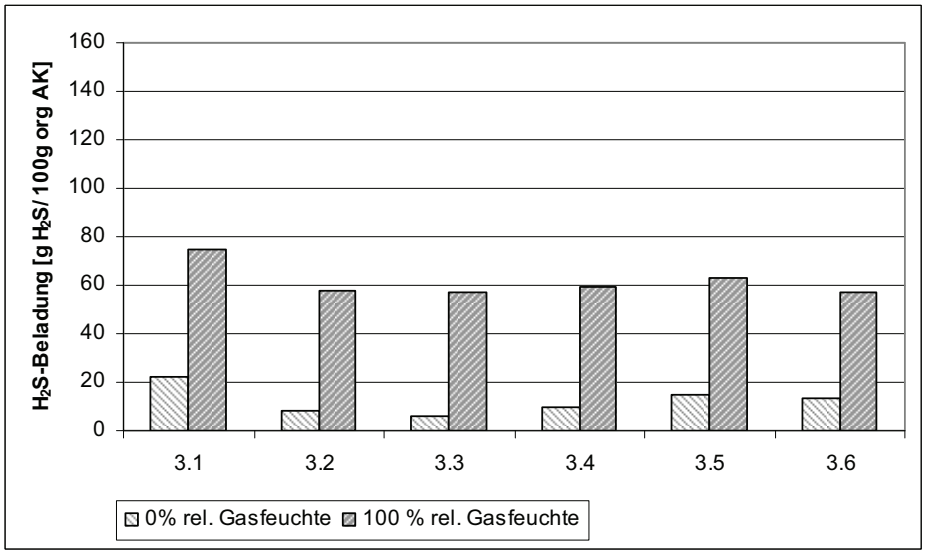


Abbildung 25: $H_2S$-Beladung der 3. Versuchsreihe

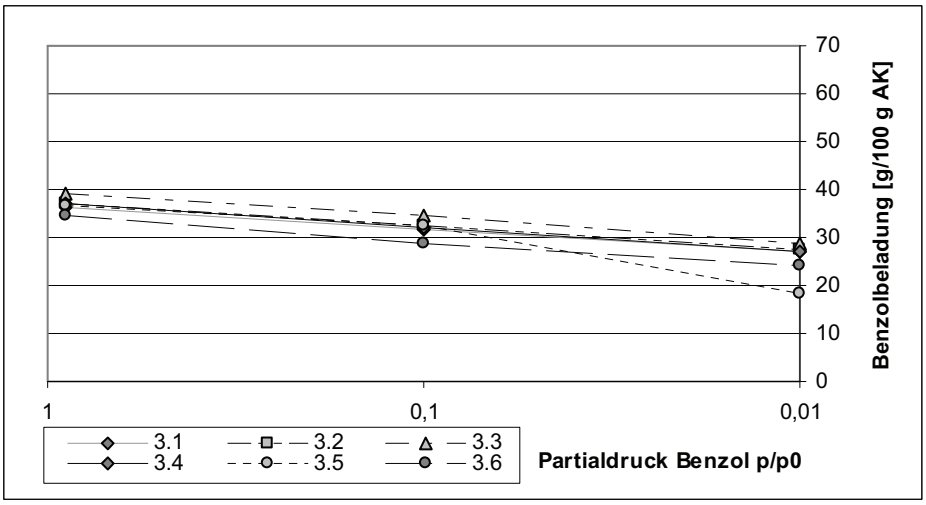


Abbildung 26: Benzolbeladung 3. Versuchsreihe

Tabelle 28: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der zweiten Versuchsreihe

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 3.1 | 22,3 | 408 | 13,72 | 16,78 | 1,24 | 23,6 | 28,8 | 20,0 | 8,4 |
| | 74,6 | 304 | 12,74 | 22,25 | 6,71 | 13,5 | 23,6 | 14,7 | 6,1 |
| 3.2 | 7,9 | 916 | 17,07 | 18,42 | 4,34 | 15,5 | 16,7 | 7,3 | 9,3 |
| | 57,7 | 275 | 13,37 | 21,09 | 7,01 | 21,5 | 34,0 | 24,6 | 7,3 |
| 3.3 | 6,3 | 823 | 21,25 | 23,31 | 2,07 | 14,2 | 15,6 | 7,6 | 10,1 |
| | 57,3 | 364 | 20,47 | 32,20 | 10,96 | 18,4 | 28,9 | 20,9 | 6,8 |
| 3.4 | 9,4 | 801 | 20,49 | 22,41 | 2,05 | 13,0 | 14,2 | 7,9 | 9,9 |
| | 59,5 | 351 | 20,14 | 32,11 | 11,75 | 15,3 | 24,3 | 18,0 | 7,2 |
| 3.5 | 14,7 | 697 | 30,39 | 33,85 | 2,28 | 13,3 | 14,9 | 8,3 | 9,5 |
| | 62,8 | 343 | 29,40 | 47,87 | 16,30 | 12,2 | 19,8 | 13,3 | 7,1 |
| 3.6 | 13,1 | 701 | 30,43 | 34,42 | 7,64 | 18,0 | 20,4 | 9,4 | 9,9 |
| | 57,1 | 146 | 23,80 | 37,40 | 10,62 | 39,3 | 61,8 | 50,8 | 7,3 |

### 4.3.5 4. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kalium- und einer Calciumverbindung

In der 4. Versuchsreihe wurde die Rezeptur von mit Kalium und Calcium dotierter Aktivkohle weiterentwickelt. Es wurde der Anteil der Dotierungsstoffe variiert und der Einfluss eines zweiten Kohlenstoffträgers auf den Herstellungsprozess der Aktivkohle und ihre Entschwefelungsleistung untersucht.

Probe 4.1 bis 4.4 wurden unter Einsatz von Holzkohle als Kohlenstoffträger, die übrigen Proben dieser Versuchsreihe unter Verwendung von Steinkohle als Kohlenstoffträger hergestellt. Es sollte damit die Möglichkeit des Einsatzes unterschiedlicher Rohstoffe für die Aktivkohleerzeugung aufgezeigt werden. Der Anteil der Dotierungsstoffe nimmt für Kalium als auch für Calcium mit steigender Probenummer ab.

Einige der in der Versuchsreihe hergestellten Aktivkohlen wurden aufgrund von zu schlechten Aktivkohleeigenschaften bzw. Problemen in der Herstellung nicht mit in die Beladungsversuche und die nachfolgende Auswertung einbezogen. Dabei handelt es sich um Aktivkohlen, die unter Einsatz einer alternativen Steinkohlesorte mit hohem Anteil an Oberflächenoxiden hergestellt wurden. Lediglich eine Aktivkohle dieser Charge (Probe 4.6) wurde trotz relativ schlechter allgemeiner Aktivkohleeigenschaften mit in die Untersuchungen zur Entschwefelungsleistung einbezogen.

Die ermittelten Aktivkohleeigenschaften sind in Tabelle 29 und Abbildung 27 zusammengefasst. Tabelle 30, Abbildung 28 und Tabelle 31 zeigen die Entschwefelungsleistung und die Aktivkohleeigenschaften nach der Beladung.

Tabelle 29: Analysedaten der vierten Versuchsreihe

| Probe | Bezeichnung | RD | Jodzahl | Stoßhärte | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g/l | mg/g | % | % | % | |
| 4.1 | dopetac 4C | 403 | 1148 | 63 | 28,33 | 8,3 | 12,3 |
| 4.2 | dopetac 4C | 472 | 1034 | 78 | 21,07 | 7,1 | 11,8 |
| 4.3 | dopetac 4C | 467 | 914 | 82 | 26,78 | 11,0 | 11,6 |
| 4.4 | dopetac 4C | 467 | 1032 | 80 | 21,46 | 9,1 | 11,3 |
| 4.5 | dopetac 4C | 443 | 1020 | 80 | 18,51 | 4,2 | 11,3 |
| 4.6 | dopetac 4C | 411 | 1081 | 71 | 31,82 | 5,6 | 11,3 |
| 4.7 | dopetac 4C | 428 | 1170 | 77 | 16,56 | 3,6 | 11,0 |
| 4.8 | dopetac 4C | 445 | 1040 | 79 | 13,56 | 3,0 | 10,8 |

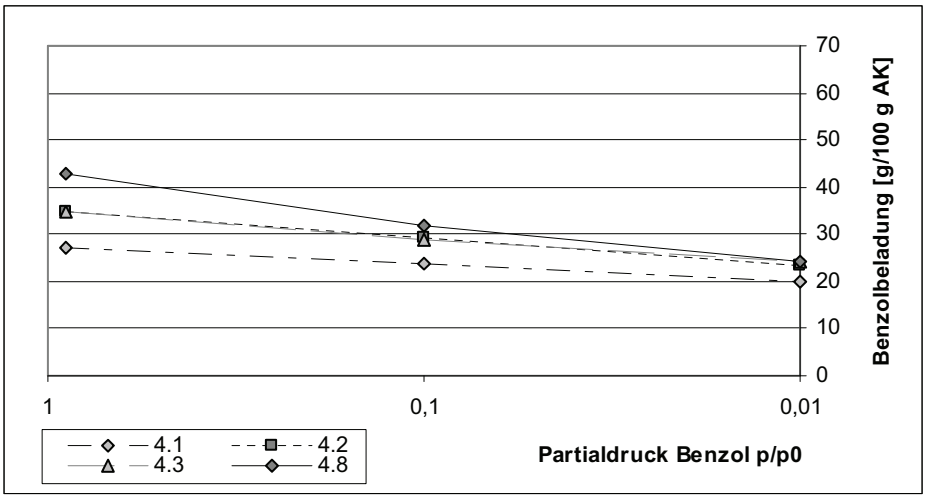


Abbildung 27: Benzolbeladung 4. Versuchsreihe

Tabelle 30: Entschwefelungsleistung der Proben der vierten Versuchsreihe

| Probe | Dotierung | Entschwefelungsleistung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% rel. GF | | 100 % rel. GF | |
| | | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK |
| 4.1 | K, Ca | 16,6 | 6,7 | 61,0 | 24,6 |
| 4.2 | K, Ca | 11,7 | 5,5 | 50,4 | 23,8 |
| 4.3 | K, Ca | 13,1 | 6,1 | 57,1 | 26,7 |
| 4.4 | K, Ca | 9,9 | 4,6 | 49,9 | 23,3 |
| 4.5 | K, Ca | 7,6 | 3,4 | 39,1 | 17,3 |
| 4.6 | K, Ca | 7,5 | 3,1 | 58,1 | 23,9 |
| 4.7 | K, Ca | 6,8 | 2,9 | 80,7 | 34,5 |
| 4.8 | K, Ca | 11,3 | 5,0 | 46,7 | 20,8 |

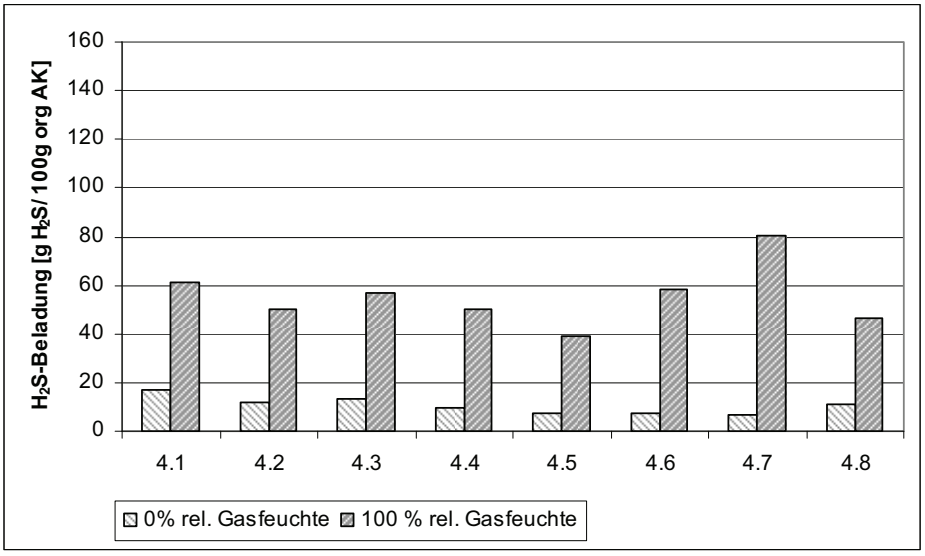


Abbildung 28: $H_2S$-Beladung der 4. Versuchsreihe

Tabelle 31: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der vierten Versuchsreihe

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 4.1 | 16,6 | 815 | 33,76 | 39,64 | 11,31 | 15,3 | 18,0 | 9,7 | 9,8 |
| | 60,99 | 334 | 25,52 | 41,91 | 13,58 | 40,4 | 66,3 | 58,0 | 6,3 |
| 4.2 | 11,71 | 797 | 24,81 | 28,41 | 7,34 | 15,1 | 17,3 | 10,2 | 9,3 |
| | 50,43 | 154 | 19,83 | 30,21 | 9,14 | 35,6 | 54,2 | 47,1 | 7,0 |
| 4.3 | 13,11 | 701 | 30,43 | 35,42 | 8,64 | 18,0 | 21,0 | 10,0 | 9,9 |
| | 57,14 | 146 | 23,8 | 39,85 | 13,07 | 39,3 | 65,9 | 54,9 | 7,3 |
| 4.4 | 9,94 | 758 | 23,36 | 26,66 | 5,20 | 15,0 | 17,1 | 8,0 | 8,8 |
| | 49,9 | 425 | 20,73 | 30,95 | 9,49 | 27,8 | 41,4 | 32,3 | 7,6 |
| 4.5 | 7,57 | 887 | 20,22 | 22,20 | 3,69 | 9,3 | 10,2 | 6,0 | 9,0 |
| | 39,12 | 528 | 16,98 | 23,78 | 5,27 | 27,9 | 39,0 | 34,8 | 6,0 |
| 4.6 | 7,45 | 865 | 34,13 | 37,68 | 5,86 | 11,2 | 12,4 | 6,8 | 9,4 |
| | 58,05 | 385 | 25,85 | 41,29 | 9,47 | 36,3 | 57,9 | 52,3 | 7,4 |
| 4.7 | 6,78 | 920 | 18,65 | 20,46 | 3,90 | 5,5 | 6,1 | 2,5 | 10,1 |
| | 80,66 | 205 | 12,39 | 23,07 | 6,51 | 39,9 | 74,2 | 70,7 | 6,5 |
| 4.8 | 11,27 | 778 | 13,72 | 15,66 | 2,10 | 8,4 | 9,6 | 6,6 | 7,3 |
| | 46,69 | 290 | 11,13 | 16,64 | 3,08 | 30,7 | 45,9 | 42,9 | 5,7 |

### 4.3.6 5. Versuchsreihe: Pelletdurchmesser und Aktivierungsgrad

In dieser Versuchsreihe sollten nochmals andere Kombinationen von Dotierungsstoffen und der Einfluss der Pelletdurchmesser auf die Entschwefelung untersucht werden. Die Aktivkohlen dieser Versuchsreihe wurden unter Einsatz von Steinkohle und Rübendicksaft erzeugt. Als Dotierung wurden Kalium und Calcium bei den Proben 5.1 bis 5.3 verwendet. Bei den übrigen Proben wurde Kalium, Eisen und Calciumverbindungen verwendet.

Die Proben 5.1 bis 5.3 wurden aus der gleichen Grundmischung (gleiche Rezeptur und gleiche Dotierungsmengen) hergestellt. Die Proben unterscheiden sich lediglich im Durchmesser der Formlinge. Die Probe 5.1 hat einen Pelletdurchmesser von 4 mm und die Proben 5.2 und 5.3 von 2 mm.

Die Proben 5.4 bis 5.6 wurden mit Hilfe einer Kombination aus 3 Dotierungsstoffen (Kalium-, Calcium- und Eisenverbindungen) als 2 mm Formlinge hergestellt. Die Kombination sollte neben der Entschwefelungsleistung auch die Eigenschaften der Aktivkohle positiv beeinflussen. Es sollte die Erzeugung stabiler Formlinge mit ausgeprägtem Porensystem und hoher Entschwefelungsleistung nachgewiesen werden.

Tabelle 32: Analysedaten der fünften Versuchsreihe

| Probe | Bezeichnung | RD | Jodzahl | Stoßhärte | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g/l | mg/g | % | % | % | |
| 5.1 | dopetac 4C | 443 | 1020 | 80 | 18,51 | 4,2 | 11,3 |
| 5.2 | dopetac 2C | 419 | 1145 | 80 | 22,85 | 5,6 | 11,5 |
| 5.3 | dopetac 2C | 408 | 1102 | 73 | 36,63 | 6,2 | 11,5 |
| 5.4 | dopetac 2Fe | 389 | 1287 | 58 | 26,69 | 5,1 | 10,1 |
| 5.5 | dopetac 2Fe | 417 | 1086 | 51 | 41,77 | 7,8 | 11,1 |
| 5.6 | dopetac 2Fe | 405 | 1237 | 52 | 23,68 | 5,7 | 10,5 |

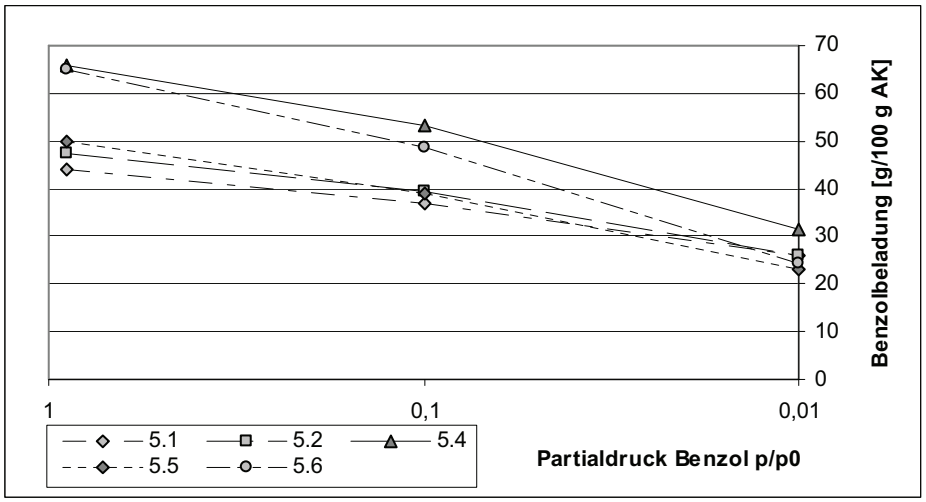


Abbildung 29: Ergebnisse der Benzolbeladung der fünften Versuchsreihe

Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse der Benzolbeladungsversuche der Aktivkohlen der fünften Versuchsreihe. Es wird deutlich, dass durch die Veränderung der Dotierungsstoffe eine Veränderung des Gesamtporenvolumens und der Porenverteilung erreicht werden konnte. Dabei konnten keine negativen Auswirkungen auf die Härte und Stabilität der Formlinge festgestellt werden.

Die ermittelten Aktivkohleeigenschaften sind in Tabelle 32 zusammengefasst. Tabelle 33, Abbildung 30 und Tabelle 34 zeigen die Entschwefelungsleistung und die Aktivkohleeigenschaften nach der Beladung

Tabelle 33: Entschwefelungsleistung der Proben der fünften Versuchsreihe

| Probe | Dotierung | Entschwefelungsleistung | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0% rel. GF | | 100 % rel. GF | |
| | | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK | g $H_2S$/100 g AK | g $H_2S$/100 ml AK |
| 5.1 | K, Ca | 9,9 | 4,4 | 45,3 | 20,1 |
| 5.2 | K, Ca | 19,1 | 8,0 | 96,7 | 40,5 |
| 5.3 | K, Ca | 17,1 | 7,0 | 153,7 | 62,7 |
| 5.4 | K, Ca, Fe | 6,4 | 2,5 | 71,8 | 27,9 |
| 5.5 | K, Ca, Fe | 10,1 | 4,2 | 107,2 | 44,7 |
| 5.6 | K, Ca, Fe | 5,0 | 2,0 | 103,4 | 41,9 |

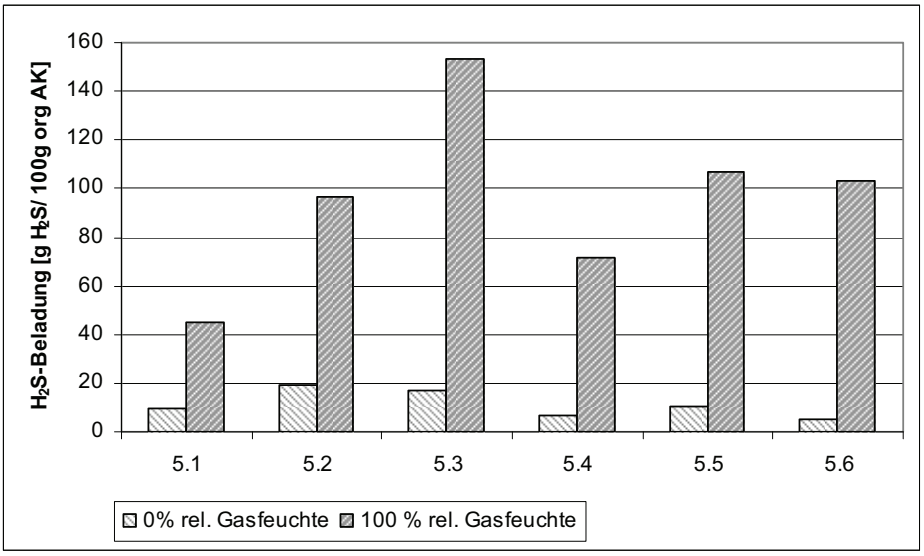


Abbildung 30: $H_2S$-Beladung der 5. Versuchsreihe

Tabelle 34: Analysedaten der beladenen Aktivkohlen der fünften Versuchsreihe

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 5.1 | 9,9 | 758 | 23,36 | 26,66 | 5,20 | 15,0 | 17,1 | 8,0 | 8,7 |
| | 45,3 | 425 | 20,73 | 30,95 | 9,49 | 27,8 | 41,4 | 32,3 | 7,6 |
| 5.2 | 19,1 | 736 | 23,71 | 29,20 | 6,35 | 15,3 | 18,8 | 13,2 | 8,5 |
| | 96,7 | 195 | 16,34 | 32,70 | 9,85 | 45,4 | 90,8 | 85,2 | 7,3 |
| 5.3 | 17,1 | 478 | 36,53 | 44,72 | 8,09 | 16,0 | 19,6 | 13,4 | 10,4 |
| | 153,7 | 189 | 21,2 | 54,56 | 17,93 | 54,6 | 140,4 | 134,2 | 8,9 |
| 5.4 | 6,4 | 1143 | 30,12 | 32,24 | 5,55 | 8,1 | 8,6 | 3,5 | 7,7 |
| | 71,8 | 554 | 21,1 | 37,09 | 10,40 | 37,8 | 66,5 | 61,3 | 4,9 |
| 5.5 | 10,1 | 924 | 44,19 | 48,72 | 6,95 | 9,7 | 10,7 | 2,9 | 9,7 |
| | 107,2 | 311 | 26,06 | 54,00 | 12,23 | 49,3 | 102,1 | 94,2 | 6,2 |
| 5.6 | 5,03 | 1049 | 35,31 | 38,03 | 14,35 | 7,6 | 8,2 | 2,6 | 10,0 |
| | 103,4 | 359 | 19,49 | 41,93 | 18,25 | 50,1 | 107,7 | 102,0 | 7,5 |

## 4.4 Auswertung/ Diskussion

Um die Leistungsfähigkeit der dotierten Aktivkohlen besser darstellen zu können und sie mit den handelsüblichen imprägnierten Aktivkohlen zu vergleichen, wurden vier verschiedene Kaliumjodid imprägnierte Aktivkohlen mit in die Untersuchungen einbezogen.

Für den Vergleich der Entschwefelungsleistung wurden in den beschriebenen Versuchen für alle gewählten Aktivkohlen die gleichen Randbedingungen eingestellt. Diese entsprechen nicht den optimalen Bedingungen zur Erreichung einer maximalen Entschwefelung, lassen jedoch einen Vergleich der Leistungsfähigkeit und des Verlaufes der Entschwefelung zu.

### 4.4.1 Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohle

Die in die Untersuchungen mit einbezogenen imprägnierten Aktivkohlen unterscheiden sich in ihrer äußeren Form (2 und 4 mm Formlinge) und im Umfang der Imprägnierung. Dadurch ergeben sich Unterschiede in der Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung.

Insgesamt konnten, verglichen mit den dotierten Aktivkohlen, nur geringe Mengen an Schwefelwasserstoff eliminiert werden. Die Werte bei der trockenen Beladung (bei 0 % rel. Gasfeuchte) lagen zwischen 1,3 und 6,3 g $H_2S$/100 g Aktivkohle.

Bei wassergesättigtem Gasstrom (100 % rel. Gasfeuchte) konnten Werte von 16,9 bis 27,4 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle erreicht werden. Dies entspricht der Entschwefelungsleistung dotierter Aktivkohlen bei 0 % rel. Gasfeuchte (z.B. Probe 1.4 und 2.3). Probe K1 wies dabei die höchste Entschwefelungsleistung auf. Dies ist mit dem höheren Porenvolumen und der sich dadurch ergebenden höheren katalytischen Leistungsfähigkeit zu begründen, die 2 mm Formlinge im Vergleich zu 4 mm Formlingen haben. Bei der Bewertung der Leistungsfähigkeit der Aktivkohlen ist aber auch der durch den geringeren Pelletdurchmesser hervorgerufene Strömungswiderstand zu beachten, der in der Nutzung einen erhöhten Energieaufwand nach sich zieht. So entsteht bei gleicher Anströmgeschwindigkeit bei 2 mm Formlingen ein doppelt so hoher Druckverlust, wie bei 4 mm Formlingen (siehe Abbildung 31).

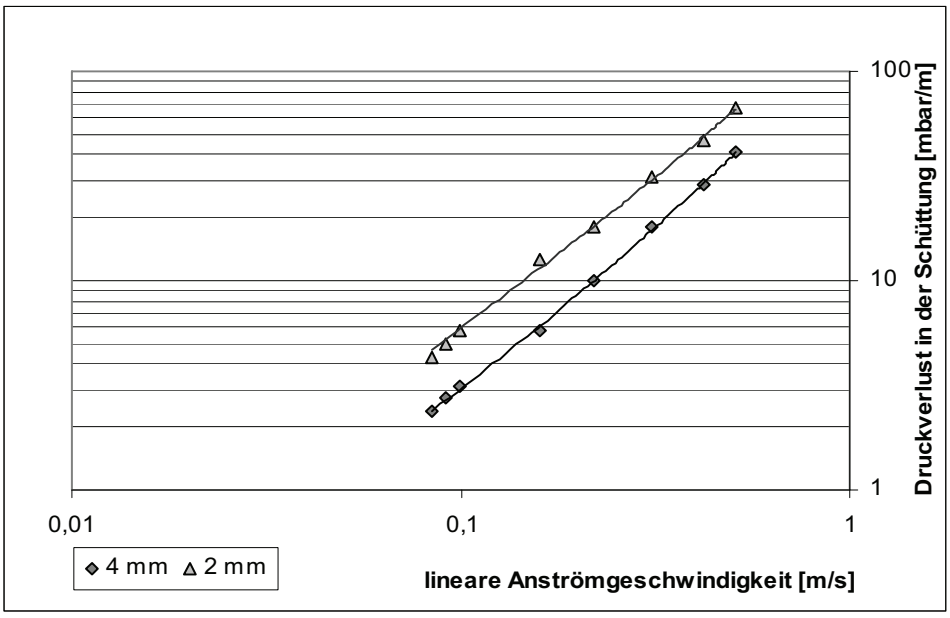


Abbildung 31: Druckverlustdiagramm für 2 und 4 mm Formlinge

Auffällig ist bei den imprägnierten Aktivkohlen der Abfall des pH-Wertes trotz der relativ geringen $H_2S$-Beladung. Der pH-Wert sank durch die Schwefelwasserstoffbeladung von 7,7-8,5 bei den unbeladenen Aktivkohlen auf 2,2-4,1 bei den beladenen Aktivkohlen ab. Dies deutet auf die verstärkte Bildung von Schwefelsäure in der Oxidation des Schwefelwasserstoffes hin. Durch die Absenkung des pH-Wertes wird die Bildung von Schwefelsäure weiter gefördert, die Löslichkeit von $H_2S$ im Porenwasser behindert und so die weitere Entschwefelung behindert. Die Gesamtreaktion der Schwefelwasserstoffumwandlung und Bindung wird durch das gebildete Endprodukt, die Schwefelsäure, gehemmt.

Vergleicht man die Durchbruchskurven der imprägnierten Aktivkohlen mit denen dotierter Aktivkohlen, so wird deutlich, dass der Durchbruch imprägnierter Aktivkohlen steiler verläuft. Das bedeutet, dass nach Beginn des Durchbruches schnell hohe Durchbruchkonzentrationen erreicht werden. Dies kann positiv als auch negativ gewertet werden. Eine steile Durchbruchskurve kann positiv gewertet werden, da die Aktivkohle so stärker ausgenutzt wird. Für den praktischen Einsatz der Aktivkohlen bedeutet eine steile Durchbruchskurve, dass nach dem ersten Durchbruch nur wenig Zeit bleibt um gegenzusteuern oder die verbrauchte Aktivkohle zu ersetzen. Abbildung 32 zeigt zum Vergleich 2 Durchbruchskurven in denen der unterschiedliche Punkt des ersten Durchbruches und der unterschiedliche Anstieg der Durchbruchskurve deutlich erkennbar sind.

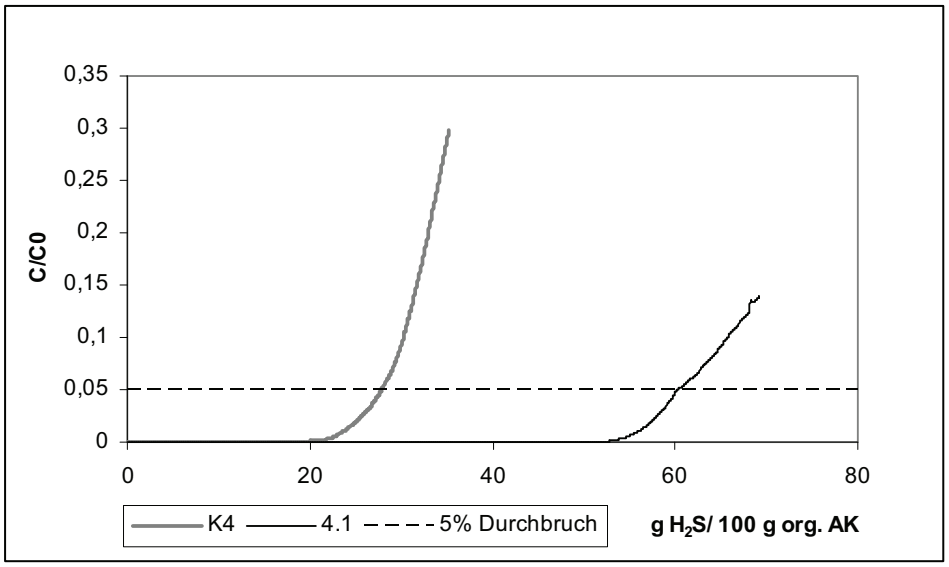

Abbildung 32: Vergleichende Darstellung der Durchbruchskurven Probe K4 und 4.1

### 4.4.2 1. Versuchsreihe: keine Dotierungs- bzw. Imprägnierungsstoffe

Die Aktivkohlen der ersten Versuchsreihe wurden ohne die Zugabe von Dotierungsstoffen hergestellt. Auch die ansonsten genutzten Aktivierungskatalysatoren wurden der Aktivkohlemischung nicht zugegeben, da sie ebenfalls Einfluss auf die Entschwefelungsleistung der Aktivkohlen haben können. Da die Aktivierungskatalysatoren für die Ausbildung des Porensystems wichtig sind und die für die Aktivierung benötigte Energie herabsetzen, gestaltete sich die Herstellung dieser Aktivkohlen als schwierig. Für die Erzeugung der Proben 1.1 bis 1.3 musste die Verweilzeit und die Temperatur im Herstellungsprozess erhöht werden.

Verglichen mit den üblicherweise erzeugten Aktivkohlen (mit Aktivierungskatalysatoren) wiesen die Aktivkohlen dieser Versuchsreihe tendenziell eine geringere innere Oberfläche und eine geringere Härte auf. Dabei unterscheidet sich auch das äußere Erscheinungsbild der Formlinge von dem dotierter Aktivkohle. Die Aktivkohlen sind weich, staubig und brüchig. Dies wird durch die erhöhte Beanspruchung während des

Herstellungsprozesses (höhere Temperaturen und längere Verweilzeiten) hervorgerufen.

Durch die Verwendung von Steinkohle als Kohlenstoffträger (Probe 1.3) verbesserte sich das äußeres Erscheinungsbild der Aktivkohle (weniger brüchige Pellets, weniger staubig) gegenüber der Verwendung von Holzkohle (Probe 1.1 und 1.2). Durch die höhere Widerstandskraft der Steinkohle konnten trotz höherer Temperaturen und Verweilzeiten im Aktivierungsprozess bessere allgemeine Aktivkohleeigenschaften erreicht werden.

Die Aktivkohleprobe 1.4 unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Proben dieser Versuchsreihe. Durch den Einsatz von Zuckerrübenmelasse als Bindemittel wurden der Aktivkohlemischung Mineralien zugeführt, die als Aktivierungskatalysator dienen. Dadurch konnten im Herstellungsprozess sowohl die Temperatur als auch die Verweilzeit verringert werden. Trotzdem wies die Probe 1.4, genau wie die übrigen Aktivkohlen dieser Versuchreihe ein schlechtes äußeres Erscheinungsbild (brüchige Pellets, staubig) und eine schlechte Härte auf. Dies ist durch den hohen Gesamtanteil an mineralischen Bestandteilen begründet, die das genutzte Bindemittel mit sich bringt.

In der Entschwefelungsleistung konnten bei der Verwendung von trockenem Gas Werte zwischen 1,5 und 27,7 g $H_2S$/100 g Aktivkohle erreicht werden. Dabei ist jedoch hervorzuheben, dass die Proben 1.1 bis 1.3 Werte zwischen 1,5 und 3,2 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle lagen und allein die Probe 1.4 einen Wert von 27,7 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle erreichte. Hier zeigt sich deutlich, dass die zunächst als Aktivierungskatalysatoren nützlichen Mineralien der Zuckerrübenmelasse auch die Entschwefelungsleistung deutlich steigern.

Bei der Entschwefelung von wassergesättigtem Gas konnten Werte zwischen 37,0 und 49,3 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle ermittelt werden. Damit konnte verglichen mit den untersuchten imprägnierten Aktivkohlen mehr Schwefelwasserstoff pro 100 g Aktivkohle umgewandelt und gebunden werden. Hervorzuheben ist auch, dass der pH-Wert am Ende der Beladung nicht in den sauren Bereich absank. Die ermittelten pH-Werte der beladenen Aktivkohle lagen zwischen 6,8 und 10,3. Aufgrund der genutzten Ausgangsmaterialien, vor allem der genutzten Bindemittel liegt der pH-Wert der hergestellten Aktivkohlen weiter im basischen Bereich als bei den imprägnierten Aktivkohlen. Dies wirkt sich auch positiv auf die Entschwefelungsleistung aus, da die Prozesse im basischen Milieu effizienter ablaufen (siehe Abschnitt 2.5.5.2). Der pH-Wert der eingesetzten Aktivkohlen lag vor der Beladung zwischen 10,0 und 10,6.

Die unter Einsatz der Aktivkohlen (1.1 bis 1.4) erzielte Entschwefelungsleistung bestätigt das in der Literatur beschriebene Vermögen unbehandelter Aktivkohlen zur Schwefelwasserstoffoxidation. Die katalytische Leistungsfähigkeit dieser Aktivkohlen reicht aus, um vor allem in den Mikroporen die Oxidation des Schwefelwasserstoffes zu gewährleisten *[129].* Vor allem der basische pH-Wert der Aktivkohlen, bewirkt bei der Entschwefelung von wassergesättigtem Gas eine hohe Entschwefelungsleistung *[112].*

Bei der Verwendung der Probe 1.4 fällt deutlich die vergleichsweise hohe Entschwefelungsleistung bei trockenem Gasstrom auf, wohingegen bei wassergesättigtem Gas nur geringfügig mehr Schwefelwasserstoff oxidiert und gebunden werden kann. Zudem wurde in den Analysen der beladenen Aktivkohlen ein deutlicher Anstieg des Aschegehaltes bei der Beladung im trockenem Gasstrom ermittelt, der bei den übrigen Proben nicht auftrat. Dies lässt darauf schließen, dass bei Abwesenheit von Wasser ein Teil des Schwefelwasserstoffes mit den Mineralien reagiert und abgelagert wird.

Bei Betrachtung der erzielten Ergebnisse wird deutlich, dass die Auswahl des eingesetzten Kohlenstoffträgers, in diesem Fall Holzkohle und Steinkohle, keinen signifikanten Einfluss auf die Entschwefelungsleistung hat. Das eingesetzte Bindemittel hat aufgrund der enthaltenen Mineralien hingegen sowohl Einfluss auf den Herstellungsprozess, als auch auf die Entschwefelungsleistung.

Durch Elementaranalysen einer unter Verwendung von Zuckerrübenmelasse hergestellten Aktivkohle zeigte sich, dass vor allem Kalium- und Calciumverbindungen in großen Mengen vorhanden sind (Abbildung 33). Diese bewirken die beobachteten positiven Effekte.

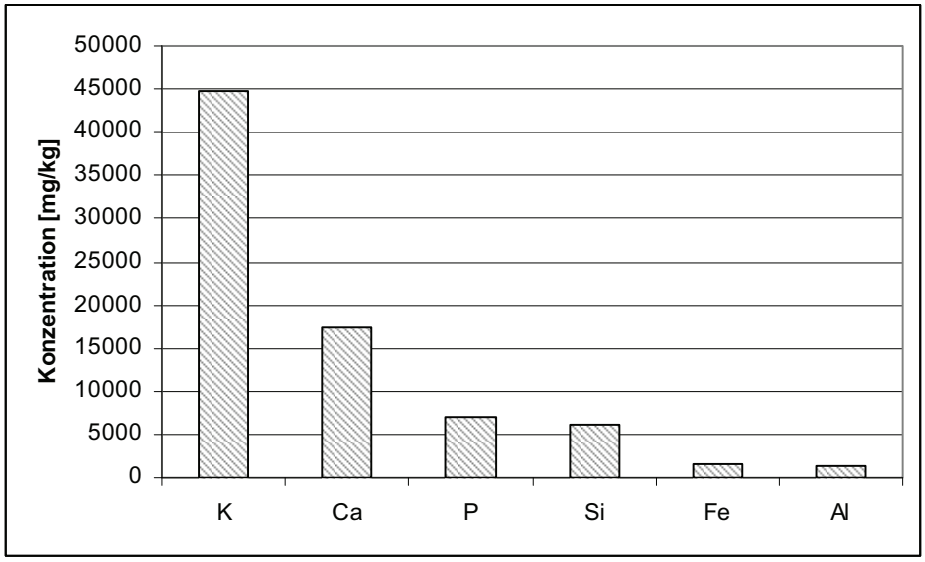


Abbildung 33: Mineralanteile einer mit Hilfe von Zuckerrübenmelasse erzeugten Aktivkohle

### 4.4.3 2. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kaliumverbindung

Die in der zweiten Versuchsreihe zusammengefassten Aktivkohlen enthalten lediglich einen Dotierungsstoff, der gleichzeitig als Aktivierungskatalysator im Herstellungsprozess wirkt. Durch die Zugabe einer Kaliumverbindung als Aktivierungsreagenz und Dotierungsstoff wird der Prozess der Herstellung vereinfacht. Die gewünschten Aktivkohleeigenschaften (z.B.: innere Oberfläche, Porenverteilung) können unter „milderen“ Aktivierungsbedingungen (geringere Temperatur, kürzere Verweilzeit) erreicht werden. Diese Veränderungen im Herstellungsprozess wirken sich auch positiv auf die übrigen physikalischen Eigenschaften und das äußere Erscheinungsbild der Aktivkohle aus. Die erzeugten Aktivkohlen sind härter, weniger brüchig und staubärmer als die Aktivkohlen der ersten Versuchsreihe.

Mit der Menge der eingesetzten Kaliumverbindung stieg der Aktivierungsgrad und damit auch das Gesamtporenvolumen der Aktivkohleprobe an. Probe 2.3, die die höchste Dotierungsmenge enthält, weist gemessen mit Hilfe der Benzolbeladung bei unterschiedlichen Partialdrücken das größte Porenvolumen im Mikroporenbereich auf.

Je höher der Anteil des Dotierungsstoffes ist, desto stärker ist dessen katalytische Wirkung im Herstellungsprozess aber desto schlechter werden die allgemeinen Aktivkohleeigenschaften. So nimmt z.B. die Härte ab, die Brüchigkeit und der Abrieb nehmen hingegen zu. Dies führt dazu, dass die Aktivkohle bei zu großen Dotierungsmengen nicht mehr für den großtechnischen Einsatz in Adsorbersystemen geeignet ist (Probe 2.4).

Die Menge der zugegebenen Kaliumverbindung hat neben der beschriebenen Wirkung im Herstellungsprozess auch Auswirkungen auf die Entschwefelungsleistung

der Aktivkohle. Es konnten bei trockenem Gasstrom eine Schwefelwasserstoffbeladung zwischen 15,4 und 27,8 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle und bei wassergesättigtem Gasstrom zwischen 45,5 und 68,1 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle experimentell ermittelt werden. Dabei konnte mit steigender Menge des eingesetzten Dotierungsreagenz ein Anstieg in der Entschwefelungsleistung beobachtet werden.

Die Probe 2.3 mit dem größten Anteil an Dotierungsstoff ist in der Entschwefelungsleistung bei trockenem Gasstrom mit dem der Probe 1.4 vergleichbar. Bei wassergesättigtem Gas übertrifft sie die Entschwefelungsleistung der Probe 1.4 sogar. Dies zeigt, dass die Wirkung der in der Zuckerrübenmelasse enthaltenen Mineralien durch die Zugabe einer Kaliumverbindung nachgestellt werden kann. Jedoch fällt bei der Auswertung der Analysenergebnisse nach der Schwefelwasserstoffbeladung der vergleichsweise niedrige pH-Wert der Kaliumdotierten Aktivkohlen auf. Der pH-Wert sank von 10,0 bis 10,5 auf 3,6 bis 7,2 ab. Vor allem bei der Probe 2.3, die die stärkste Schwefelwasserstoffbeladung aufwies, war ein starker Abfall des pH-Wertes um 6,92 Punkte zu beobachten. Dies weist genau wie bei den imprägnierten Aktivkohlen darauf hin, dass durch die Oxidation des Schwefelwasserstoffes Schwefelsäure gebildet wird, die in der Folge den Entschwefelungsprozess behindert.

Ausgehend von den ermittelten Ergebnissen wurde eine Kombination verschiedener Dotierungsstoffe für die nachfolgenden Versuchsreihen gewählt, um den Abfall des pH-Wertes und damit die Verschlechterung der Bedingungen zur Schwefelwasserstoffoxidation zu unterbinden.

### 4.4.4 3. Versuchsreihe: Dotierung mit 2 Dotierungsstoffen

In der dritten Versuchsreihe wurde die Kombination jeweils zwei verschiedener Dotierungsstoffe untersucht. Dabei diente jeweils die schon in Versuchsreihe 2 eingesetzte Kaliumverbindung als Aktivierungskatalysator. Das zweite Dotierungsreagenz sollte die Entschwefelungsleistung verbessern und die Oxidationsreaktion des Schwefelwasserstoffes so beeinflussen, das möglichst viel Schwefel und möglichst wenig Schwefelsäure gebildet wird.

Die Auswahl der verwendeten Dotierungsstoffe erfolgte anhand gängiger und in der Literatur beschriebener Imprägnierungsstoffe, die für die Entschwefelung von Gasströmen eingesetzt werden. Es wurden Mangan- und Zinkverbindungen, Kaliumjodid und eine Calciumverbindung mit in die Untersuchungen einbezogen.

Zunächst wurde die Auswirkung des zusätzlichen Dotierungsreagenz auf den Herstellungsprozess untersucht. Bei der Verwendung von Kaliumjodid, der Zink- und der Calciumverbindung traten keine Beeinträchtigungen des Herstellungsprozesses auf. Hingegen musste das zunächst verwendete Kaliumpermanganat aufgrund seiner hohen Oxidationskraft und der negativen Auswirkungen im Herstellungsprozess durch eine andere Manganverbindung ersetzt werden. Die in den ersten Schritten der Aktivkohleherstellung, vor allem beim Mischen und der Formgebung der Ausgangsstoffe, entstandene Wärme (exotherme Oxidationsreaktionen) beeinträchtigte die technischen Aggregate und in der Folge auch die Eigenschaften der Aktivkohlevorprodukte (Trockenformlinge). Durch die Verwendung einer anderen chemischen Form des Mangans konnten diese Beeinträchtigungen eliminiert werden.

Rein äußerlich konnten keine Unterschiede zwischen den verschiedenen erzeugten Aktivkohlen festgestellt werden. Die Auswahl und die Mischung von zwei Dotierungsstoffen hatte weder negative Auswirklungen auf den Herstellungsprozess, noch auf die Eigenschaften der erzeugten Aktivkohlen. Auch die Porenbildung wurde nicht beeinträchtigt. Alle Aktivkohlen wiesen eine ähnliche Porenverteilung und Porenvolumen auf.

Bei der erzielten Entschwefelungsleistung sind hingegen Unterschiede zwischen den Aktivkohlen erkennbar. Das beste Ergebnis erreichte die mit Kaliumjodid dotierte Aktivkohle (22,3 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle bei 0 % rel. Gasfeucht und 74,6 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle bei 100 % rel. Gasfeuchte). Die mit Mangan, Zink und Calcium dotierten Aktivkohlen wiesen niedrigere Beladungsergebnisse auf. Bei trockenem Gasstrom konnten Werte zwischen 6,3 und 14,7 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle und bei wassergesättigtem Gasstrom zwischen 57,1 und 62,8 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle erreicht werden.

Die bei der Verwendung von Mangan untersuchte Erhöhung der Dotierungsmenge wirkte sich genau wie in Versuchsreihe 2 in einer Erhöhung der Entschwefelungsleistung aus.

Bei den Ergebnissen fällt auf, dass sich die mit Kaliumjodid dotierte Aktivkohle durch die Höhe der Beladung bei trockenem und wassergesättigtem Gasstrom von den übrigen Proben unterscheidet. Die hohe Entschwefelungsleistung wird hier, genau wie bei Kaliumjodid imprägnierten Aktivkohlen durch die katalytische Wirkung des Jods auf die Schwefelwasserstoffoxidation hervorgerufen.

Die zunächst vermutete katalytische Leistungsfähigkeit der zugeführten Manganverbindung oder die direkte Reaktion der Zinkverbindung mit dem Schwefelwasserstoff haben sich nicht bestätigt. Die erzielten Schwefelwasserstoffbeladungen lagen im Normalbereich der dotierten Aktivkohlen. Der positive Effekt der Mangan- und der Zinkverbindung lag in der Stabilisierung des pH-Wertes der Aktivkohle während der Beladung.

Es konnte bei den Aktivkohlen dieser Versuchsreihe beobachtet werden, dass der pH-Wert durch die Schwefelwasserstoffbeladung nicht in den saurem Bereich absank. Bei allen beladenen Aktivkohlen wurde eine Abnahme des pH-Wertes ermittelt. Der am Ende der Beladung erreichte pH-Wert lag jedoch im neutralen bis schwach basischen Bereich. Lediglich bei der mit Kaliumjodid dotierten Aktivkohle verminderte sich der pH-Wert auf 6,1.

Anhand der ermittelten Ergebnisse kann man schlussfolgern, dass alle untersuchten Kombinationen verschiedener Dotierungsstoffe für die Entschwefelung von Gasströmen geeignet sind. Neben dem Verhalten im Herstellungsprozess und der Entschwefelungsleistung in der Anwendung dürfen natürlich die Herstellungskosten der Aktivkohle und die Verfügbarkeit auf dem Markt nicht aus den Augen gelassen werden. Die genutzten Dotierungsstoffe weisen große Unterschiede in Verfügbarkeit und Preis auf.

Bei der Verfügbarkeit der Dotierungsstoffe stellte sich die Manganverbindung als am schwierigsten erhältlich heraus. Von den Beschaffungskosten kann folgende Reihenfolge vom teuersten zum günstigsten Produkt aufgestellt werden: Kaliumjodid; Mangan, Zink, Calcium.

Aufgrund des hohen Beschaffungspreises für Kaliumjodid wurde dieses trotz seiner guten Entschwefelungsleistung nicht mit in die weiteren Untersuchungen einbezogen. Die Absenkung des pH-Wertes durch die Schwefelwasserstoffbeladung stellte einen zweiten Punkt dar, der für den Ausschluss aus den Untersuchungen sprach. Der saure pH-Wert kann im praktischen Einsatz in Verbindung mit dem sich bildenden Kondenswasser zu Korrosionsproblemen im Adsorbersystem oder in den nachfolgenden Aggregaten führen.

Die Verwendung der Mangan- und der Zinkverbindung lieferte gute Ergebnisse in der Entschwefelungsleistung. Es konnte kein Absinken des pH-Wertes in den sauren Bereich beobachtet werden. Trotzdem wurden diese Aktivkohlen nicht mit in die weite-

ren Untersuchungen einbezogen, da es sich bei den verwendeten Dotierungsstoffen um Schwermetalle handelt. Dadurch müssen die beladenen Aktivkohlen als Sondermüll entsorgt werden, was erhöhte Kosten mit sich bringt.

Als aussichtsreichste Kombination an Dotierungsstoffen für den Einsatz zur Entschwefelung von Gasströmen wurde die Kombination einer Kalium- und einer Calciumverbindung ausgewählt. Bei dieser Kombination traten keine negativen Erscheinungen in der Herstellung auf. Beide Dotierungsstoffe sind am Markt gut und kostengünstig verfügbar. Außerdem weist diese Aktivkohle eine gute Entschwefelungsleistung auf, ohne dass der pH-Wert der beladenen Aktivkohlen in den sauen Bereich absinkt.

### 4.4.5 4. Versuchsreihe: Dotierung mit einer Kalium- und einer Calciumverbindung

Die vierte Versuchsreihe diente dem weiteren Screening der dotierten Aktivkohlen unter der kombinierten Verwendung einer Kalium- und einer Calciumverbindung als Dotierung. Es wurde der Einfluss der Dotierungsmenge und der Einfluss des Kohlenstoffträgers auf die Herstellung, die Aktivkohleeigenschaften und die Entschwefelungsleistung untersucht.

Beim Einsatz verschiedener Steinkohlen als Kohlenstoffträger musste festgestellt werden, dass die Eigenschaften der Steinkohle selbst erheblichen Einfluss auf den Herstellungsprozess der Aktivkohle haben. So führt der Einsatz von Steinkohle mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Verbindungen zu schlechten Aktivkohleeigenschaften (Dichte, Härte) und einem schlechten äußeren Erscheinungsbild. Die Formlinge sind sehr weich, staubig und brüchig. Es konnte lediglich eine der so erzeugten Aktivkohleprobe mit in die Untersuchungen zur Entschwefelungsleistung einbezogen werden (Probe 4.6). Alle anderen mussten aufgrund der zu schlechten Aktivkohleeigenschaften ausgesondert werden. Bei gleicher Rezeptur konnten unter Verwendung einer anderen Steinkohlesorte oder Holzkohle wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden.

Der hohe Gehalt flüchtiger Verbindungen, der unter anderem durch vorhandene Oberflächenoxide hervorgerufen wird, stellte bei der Entschwefelung hingegen einen Vorteil dar *[112].* Der in den Oberflächenoxiden enthaltene Sauerstoff kann laut Literaturangaben zur Oxidation von Schwefelwasserstoff genutzt werden *[71].* Anhand von Elementaranalysen konnte in der verwendeten Steinkohle ein Sauerstoffgehalt von ca. 10 Gew.-% ermittelt werden *[130].* Probe 4.6 zeigte trotz gleicher Dotierungsmenge wie bei Probe 4.5 bessere Ergebnisse in der Entschwefelung. Aufgrund der vergleichsweise schlechten allgemeinen Aktivkohleeigenschaften kann eine derartige Aktivkohle, trotz einer guten Entschwefelungsleistung nicht für den großtechnischen Einsatz genutzt werden.

Bei der Variation der Dotierungsmengen sind folgende Effekte deutlich geworden: Mit sinkendem Gehalt an Dotierungsstoffen nehmen der Gehalt an mineralischen Bestandteilen (Asche) und der pH-Wert der Aktivkohle ab. Auch die Entschwefelungsleistung bei trockenem Gas nimmt mit sinkender Dotierungsmenge ab. Bei der Bewertung der Entschwefelungsergebnisse ist zu beachten, dass der Effekt der Dotierungsmenge von anderen Effekten (z.B. Gastemperatur, Porenvolumen) überlagert werden kann. Dadurch kommen Ergebnisse zustande, die von den übrigen abweichen (z.B. Probe 4.8)

Bei wassergesättigtem Gasstrom ist der Effekt der sinkenden Dotierungsmenge nicht klar erkennbar. Bei Probe 4.1 bis 4.5 zeigt sich das gleiche Bild, wie bei der Entschwefelung von trockenem Gas. Mit sinkender Dotierungsmenge sinkt die Entschwefelungsleistung, wobei wiederum Ausreißer durch die Überlagerung mit anderen Effekten der Entschwefelung zustande kommen (Probe 4.3). Probe 4.7 hat auf-

grund der größeren inneren Oberfläche (gemessen als Jodzahl) ein größeres Vermögen zur Entschwefelung als die übrigen Proben der Versuchsreihe. Dies macht sich besonders bei wassergesättigtem Gas bemerkbar.

Ein weiterer Effekt, der durch die Absenkung des Dotierungsmengen hervorgerufen wurde, ist die Absenkung des pH-Wertes und der pH-Stabilität. Dies wird auch beim Vergleich der pH-Werte der beladenen Aktivkohlen deutlich. Mit sinkender Dotierungsmenge sinkt der pH-Wert der beladenen Aktivkohlen ab. Der niedrigste ermittelte pH-Wert von 5,7 bei Probe 4.8 liegt bereits im sauren Bereich, wodurch der Prozess der Schwefelwasserstoffoxidation behindert wird.

Durch die Überlagerung verschiedener Effekte (z.B. Dotierungsmenge, Gastemperatur, Größe der inneren Oberfläche) kann die Auswirkung einer Verminderung der Dotierungsmenge nicht ohne weiteres definiert werden. Tendenziell kann man aus den Ergebnissen schlussfolgern, dass eine zu starke Absenkung der Dotierungsmenge negativen Einfluss auf die Entschwefelungsleistung hat. Wobei vor allem der pH-Wert und die pH-Stabilität während der Beladung darunter leiden.

### 4.4.6 5. Versuchsreihe: Pelletdurchmesser und Aktivierungsgrad

In der fünften Versuchsreihe wurde der Einfluss der äußeren Form der Aktivkohlen (2mm oder 4 mm Formlinge) untersucht. Bei allen untersuchten Probechargen stellten sich keinerlei Probleme oder Beeinträchtigungen im Herstellungsprozess ein.

Die Proben 5.1 bis 5.3 wurden unter Verwendung der gleichen Ausgangsrezeptur hergestellt. Probe 5.1 wurde als 4 mm Formling und Probe 5.2 und 5.3 als 2 mm Formling erzeugt. Beim Vergleich der Aktivkohleeigenschaften vor der Beladung wird deutlich, dass bei 2 mm Formlingen ein höherer Aktivierungsgrad erreicht wurde. Offensichtlich wird dies durch eine größere innere Oberfläche. Sekundäres Zeichen für den höheren Aktivierungsgrad ist der höhere Aschegehalt, trotz gleicher Ausgangsstoffe und Dotierungsmengen.

In den Beladungsversuchen ergaben sich bei den 2 mm Formlingen deutlich höhere Beladungsergebnisse als bei den 4 mm Formlingen. Sowohl bei trockenem, als auch bei wassergesättigtem Gasstrom konnten unter Verwendung der 2 mm Formlinge erheblich bessere Ergebnisse erzielt werden. Dies lässt sich auf die größere innere Oberfläche und damit die höhere katalytische Leistungsfähigkeit der Aktivkohle zurückführen. Daneben ist bezogen auf 100 g Aktivkohle aufgrund des höheren Aktivierungsgrades eine größere Menge an Dotierungsstoffen enthalten (gemessen als Aschegehalt), was sich ebenfalls positiv auf die Entschwefelungsleistung auswirkt.

In der Folge wurde versucht, den Aktivierungsgrad und damit die innere Oberfläche zu erhöhen, um die Entschwefelungsleistung weiter zu verbessern. Durch eine verlängerte Verweilzeit im Aktivierungsprozess konnte der Grad der Aktivierung nicht weiter gesteigert werden. Es kam in der Folge der Veränderungen der Aktivierungsparameter zum so genanntem “äußeren Abbrand“. Das heißt, dass die Formlinge von außen her durch das Aktivierungsgas angegriffen werden und dadurch von außen nach innen der Kohlenstoff herausgelöst wurde. Die Ausbildung des inneren Porensystems wird dabei nicht weiter vorangetrieben. Deutlich wird dieser Effekt durch eine gleich bleibende innere Oberfläche bei steigendem Aschegehalt, sinkender Ausbeute und kleiner werdendem Durchmesser der Formlinge. Trotz der Verschlechterung der allgemeinen Aktivkohleeigenschaften, die mit einer derartigen „Überaktivierung“ einhergehen, wurde Probe 5.3 mit in die Untersuchungen zur Entschwefelungsleistung herangezogen. Es zeigte sich ein höheres Beladungsergebnis als bei Probe 5.2. Durch die Überaktivierung stieg der Anteil der Dotierungsstoffe im Aktivkohleformling an, was vermutlich die Entschwefelungsleistung erhöhte.

Um bei guten Aktivkohleeigenschaften den positiven Effekt in der Entschwefelungsleistung beizubehalten, wurde die Rezeptur der dotierten Aktivkohlen verändert. Es wurden andere chemische Formen der Dotierungsstoffe und ein dritter Dotierungsstoff (Eisenverbindung) für die Erzeugung der Proben 5.4 bis 5.6 verwendet. Durch die Wirkung der zugegebenen Dotierungsstoffe konnte der Aktivierungsgrad weiter erhöht werden, ohne die allgemeinen Aktivkohleeigenschaften zu verschlechtern.

Im Ergebnis der Beladungsversuche konnte ermittelt werden, dass die Proben 5.4 bis 5.6 bei der Verwendung eines trockenen Gasstromes ähnliche Ergebnisse erzielten, wie bei den übrigen Proben dotierter Aktivkohle. Bei wassergesättigtem Gas konnten hingegen vor allem von Probe 5.5 und 5.6 mit 103,4 und 107,2 g $H_2S$/100 g Aktivkohle sehr hohe Beladungswerte erreicht werden. Demgegenüber steht der Abfall des pH-Wertes in den sauren Bereich. Der stärkste Abfall konnte bei Probe 5.4 auf einem Wert von 4,9 ermittelt werden.

Da mit Hilfe der veränderten Rezeptur der Herstellungsprozess und die allgemeinen Aktivkohleeigenschaften deutlich verbessert werden konnten und auch die Entschwefelungsleistung der Proben sehr hoch war, sollte an dieser Stelle eine weitere Optimierung vorgenommen werden. Ziel ist es neben den beschriebenen positiven Effekten auch den pH-Wert der beladenen Aktivkohlen im neutralen bis leicht basischen Bereich zu halten.

## 4.5 Zusammenfassung

Mit den beschriebenen Versuchen konnte ermittelt werden, dass mit Hilfe dotierter Aktivkohlen bei den gewählten Randbedingungen (Verweilzeit, Gaszusammensetzung, Gaskonditionierung) wesentlich größere Mengen an Schwefelwasserstoff gebunden werden können als mit handelsüblicher Kaliumjodid-imprägnierter Aktivkohle.

Vergleicht man die imprägnierte Aktivkohle mit der höchsten Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung (Probe K1) mit den dotierten Aktivkohlen, können folgende Unterschiede festgestellt werden. Die mit Kaliumjodid imprägnierte Aktivkohle weist einen Durchmesser der Formlinge von 2 mm auf. Dadurch bedingt sich der hohe Aktivierungsgrad und die große innere Oberfläche. Diese ist verantwortlich für die katalytische Leistungsfähigkeit der Aktivkohle selbst.

Die untersuchten dotierten Aktivkohlen mit einem Formlingsdurchmesser von 4 mm, weisen eine kleinere innere Oberfläche und ein kleineres Porenvolumen auf. Trotzdem können wesentlich größere Schwefelwasserstoffmengen oxidiert und gebunden werden. Zieht man nun zum Vergleich eine dotierte Aktivkohle mit einem Formlingsdurchmesser von 2 mm heran, so zeigen sich weitaus größere Unterschiede in der Leistungsfähigkeit. Bei annähernd gleicher innerer Oberfläche und annähernd gleichem Porenvolumen kann bis zu vier mal so viel Schwefelwasserstoff durch die dotierten Aktivkohlen gebunden werden, als es bei imprägnierten Aktivkohlen unter den gewählten Bedingungen möglich ist. Der Vergleich der Porenverteilung und des Porenvolumens ist in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt.

Bei der Weiterentwicklung der Rezeptur der dotierten Aktivkohlen konnten wesentliche Verbesserungen sowohl der Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung von Gasströmen, als auch für die allgemeinen Aktivkohleeigenschaften erreicht werden. Es wurde deutlich, dass die Dotierungsmenge und auch die chemische Form der Dotierungsstoffe für die Qualität und die Leistungsfähigkeit der Aktivkohle von entscheidender Bedeutung sind.

Es konnten folgende wesentliche Einflüsse der Dotierungsstoffe ermittelt werden: Eine geringe Dotierungsmenge führt zur Verbesserung der allgemeinen Aktivkohleeigenschaften. Auf der anderen Seite verringert sich aber auch die pH-Stabilität und

damit die Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung. Eine große Menge an Dotierungsstoffen führt zu einer hohen pH-Stabilität und damit zu einer erhöhten Leistungsfähigkeit in der Schwefelwasserstoffoxidation und Bindung. Daneben können die Aktivkohleeigenschaften durch große Dotierungsmengen aber auch negativ beeinflusst werden.

Bei der Beladung in trockenem Gasstrom konnte mit der Steigerung der Dotierungsmenge eine Steigerung der Schwefelwasserstoffbeladung ermittelt werden. Dies lässt darauf schließen, dass bei Abwesenheit von Wasser ein größerer Teil des Schwefelwasserstoffes mit den Dotierungsstoffen zu schwefelhaltigen Salzen reagiert. Ohne das Vorhandensein von Dotierungsstoffen konnte diese Entschwefelungsleistung bei trockenem Gasstrom nicht erreicht werden.

Neben der Menge an zugegebenem Dotierungsstoff hat auch dessen chemische Form Einfluss auf die Aktivkohle. Es konnte durch die Variation der chemischen Form der Dotierungsstoffe eine Verbesserung in der Härte und Stabilität der Formlinge erreicht werden. Dadurch konnte bei Beibehaltung der allgemeinen Aktivkohleeigenschaften der Aktivierungsgrad, die innere Oberfläche und so die Entschwefelungsleistung erhöht werden.

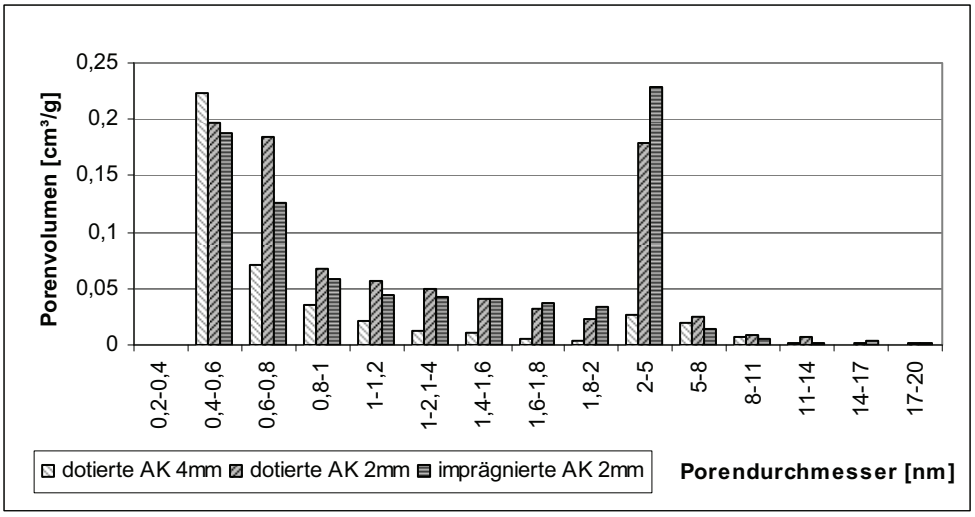


Abbildung 34: Porenverteilung und Porenvolumen verschiedener Aktivkohlen im Vergleich

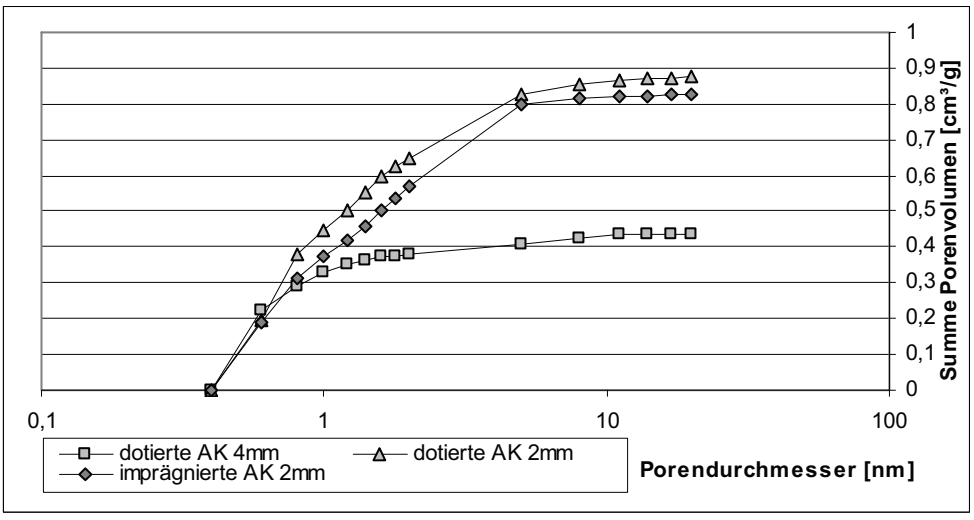


Abbildung 35: Summenkurve des Porenvolumens verschiedener Aktivkohlen im Vergleich

# 5 Labortechnische Ermittlung der Entschwefelungsleistung

## 5.1 Ziel der Laboruntersuchungen

In den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wird der Einfluss verschiedener Randbedingungen auf die Entschwefelungsleitung der Aktivkohle mit Hilfe von Laboruntersuchungen beschrieben. Dabei wird versucht, den Einfluss jedes Parameters einzeln zu ermitteltn, um die sich ergebenden Änderungen in der Entschwefelungsleistung der Aktivkohle identifizieren und zuordnen zu können.

Die Ergebnisse dienen zum einen dazu, die für die Entschwefelung notwendigen Aktivkohleeigenschaften weiter zu spezifizieren. Zum anderen können für den praktischen Einsatz Bedingungen definiert werden, mit denen eine optimale Entschwefelung möglich ist.

Durch die parallele Untersuchung der Entschwefelungsleistung einer handelsüblichen Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohle sollten die Unterschiede im Vergleich zu dotierten Aktivkohle in der Entschwefelungsleistung, sowie das unterschiedliche Verhalten bei veränderten Randbedingungen ermittelt werden.

## 5.2 Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurden mit Kalium und Calcium dotierte und eine mit Kaliumjodid imprägnierte Aktivkohle verwendet. Bei der Kaliumiodid imprägnierten Aktivkohle handelt es sich um eine unter Punkt 4.3.1 beschriebene Aktivkohle K2. Die dotierten Aktivkohlen wurden nach der Rezeptur der Probe 4.5 beschrieben (unter Punkt 4.3.5) hergestellt. Die Aktivkohlen wurde vor dem Einsatz in den Beladungsversuchen getrocknet und analysiert. Die Beladungsversuche wurden mit der unter Punkt 3.3 beschriebenen Versuchsapparatur durchgeführt und die ermittelten Daten als Durchbruchskurve gemäß Abschnitt 3.4 ausgewertet. Nach Ende des Beladungsversuches dienten die Analysen der Aktivkohlen der Ermittlung des Einflusses der Entschwefelung auf die Aktivkohleeigenschaften.

### 5.2.1 Rahmenbedingungen

#### 5.2.1.1 Schwefelwasserstoffkonzentration

Die Schwefelwasserstoffzufuhr wurde während der Versuche aus Gasflaschen mit einem Anteil von 5 Vol.-% Schwefelwasserstoff in Stickstoff bereitgestellt. Um die in den Versuchen benötigten Konzentrationen von 1.000 bis 3.000 ppm zu erzeugen, wurde das $H_2S/N_2$-Gemisch mit einem Stickstoffstrom verdünnt.

Durch die Variation der einzelnen Volumenströme konnte die gewünschte Konzentration erzeugt und den Adsorbern zugeführt werden. In Tabelle 35 sind für einen Gesamtvolumenstrom von 40 l/h beispielhaft die Mischungsverhältnisse für die durchgeführten Versuche dargestellt.

Tabelle 35: Mischungsverhältnis der Einzelgase zur Einstellung der Schwefelwasserstoffkonzentration

| Gesamt-volumenstrom | $H_2S/N_2$ | Luft | $N_2$ | $H_2S$-Konz. |
|---|---|---|---|---|
| *[l/h]* | *[l/h]* | *[l/h]* | *[l/h]* | *[ppm]* |
| 40 | 0,8 | 0,4 | 38,8 | 1.000 |
| 40 | 2,0 | 1,0 | 37,0 | 2.500 |
| 40 | 2,5 | 1,3 | 36,3 | 3.125 |

#### 5.2.1.2 Sauerstoffkonzentration

Für die Entschwefelung der Gase ist die Oxidation des Schwefelwasserstoffes notwendig. Der dafür benötigte Sauerstoff muss der Aktivkohle mit dem Gasstrom zugeführt werden. Um das benötigte Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff zu ermitteln, wurde der Sauerstoffanteil im zu reinigenden Gasstrom variiert und die Entschwefelungsleistung bestimmt.

Die Einstellung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff wurde durch die Zudosierung eines getrockneten Luftstromes vorgenommen. Tabelle 36 zeigt beispielhaft für einen Gesamtvolumenstrom von 40 l/h das Mischungsverhältnis für die Erzeugung der unterschiedlichen $O_2$:$H_2S$-Verhältnisse.

Tabelle 36: Mischungsverhältnis der Gasströme zur Regulierung des Sauerstoffanteils

| Bezeichnung | Volumenströme | | | Konzentrationen | | Faktor $O_2$:$H_2S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $N_2$ | $H_2S/N_2$ | Luft | $O_2$ | $H_2S$ | |
| | *[l/h]* | *[l/h]* | *[l/h]* | *[ppm]* | *[ppm]* | |
| 0:1 | 38,0 | 2,0 | 0,0 | 0 | 2.500 | 0 |
| 0,5:1 | 37,8 | 2,0 | 0,3 | 1.306 | 2.500 | 0,58 |
| 0,9:1 | 37,6 | 2,0 | 0,4 | 2.089 | 2.500 | 0,84 |
| 1,3:1 | 37,4 | 2,0 | 0,6 | 3.135 | 2.500 | 1,25 |
| 2:1 | 37,0 | 2,0 | 1,0 | 5.225 | 2.500 | 2,09 |
| 5:1 | 35,5 | 2,0 | 2,5 | 13.056 | 2.500 | 5,23 |
| 79:1 | - | 2,0 | 38,0 | 189.550 | 2.500 | 79,42 |

#### 5.2.1.3 Temperatur

Die Temperatur der Aktivkohleschüttung konnte innerhalb der Versuche der Umgebungstemperatur entsprechen, über eine Beheizung erhöht oder über eine Kühlung abgesenkt werden.

Die Erhöhung der Temperatur wurde über die Erwärmung der Aktivkohleschüttung in doppelwandigen Adsorbern mittels temperiertem Wasser erreicht. Die Absenkung der Temperatur unter Raumtemperatur wurde mit Hilfe von Kryostaten mit gekühltem Wasser erreicht. Genau wie das erwärmte, durchströmte das gekühlte Wasser die doppelwandigen Adsorber.

Die Temperatur wurde mit Hilfe einer installierten Temperaturmessung mittig in der Aktivkohleschüttung überwacht. Es wurden Versuche bei 5, 10, ca. 23 (Raumtemperatur), 30 und 50 °C durchgeführt.

#### 5.2.1.4 Gasfeuchte

Die relative Feuchte des Gasstromes wurde über die gezielte Zugabe von Wasser in den Gasstrom erzeugt. Es wurden 0, 25, 50, 75 und 100 % relative Gasfeuchte eingestellt. Die zuzugebenden Wassermengen wurden je nach Höhe des Volumenstromes, der Temperatur und der gewünschten relativen Feuchte berechnet.

Die Zugabe des Wassers erfolgte bei Versuchen bei Raumtemperatur über die Befeuchtung des Gasstromes durch das Durchströmen einer mit Wasser gefüllten Waschflasche. Gasvolumenstrom und Wassermenge mussten so aufeinander abgestimmt werden, dass eine vollständige Befeuchtung gewährleistet werden konnte. Über die Mischung eines trockenen und eines feuchten Gasstromes konnten auch 25, 50 und 75 % rel. Gasfeuchte erreicht werden. Die zugeführte Wassermenge wurde durch den Gewichtsverlust der Waschflaschen überwacht.

Die für die übrigen Temperaturen benötigten Wassermengen wurden mit Hilfe einer Mikrodosierpumpe in einen Verdampfer geleitet und so in Form von Dampf dem Gasstrom zugemischt. Durch dieses Vorgehen konnte eine genaue Einhaltung der berechneten Gasfeuchte erreicht werden.

Die Berechnung der zu zudosierenden Wassermenge wurde anhand der im Folgenden aufgeführten Gleichungen berechnet. Abbildung 36 zeigt die Sättigungswassermenge für Luft und Biogas bei unterschiedlichen Gastemperaturen.

*Wassermenge bei Sättigung*

$$x = \frac{RG}{RD} \cdot \frac{p_s}{p - p_s}$$ Formel 39

*Dampfdruck Wasserdampf*

$$p_s = 100 \cdot 6{,}10780 \cdot e^{(17{,}09085 \cdot T)/(234{,}175+T)}$$ Formel 40

*Absolute Wassermenge*

$$m_{H_2O_akt} = \left(\frac{m_{H_2O\max}}{1000}\right) \cdot \dot{V}_{ges} \cdot \left(\frac{rF}{100}\right)$$ Formel 41

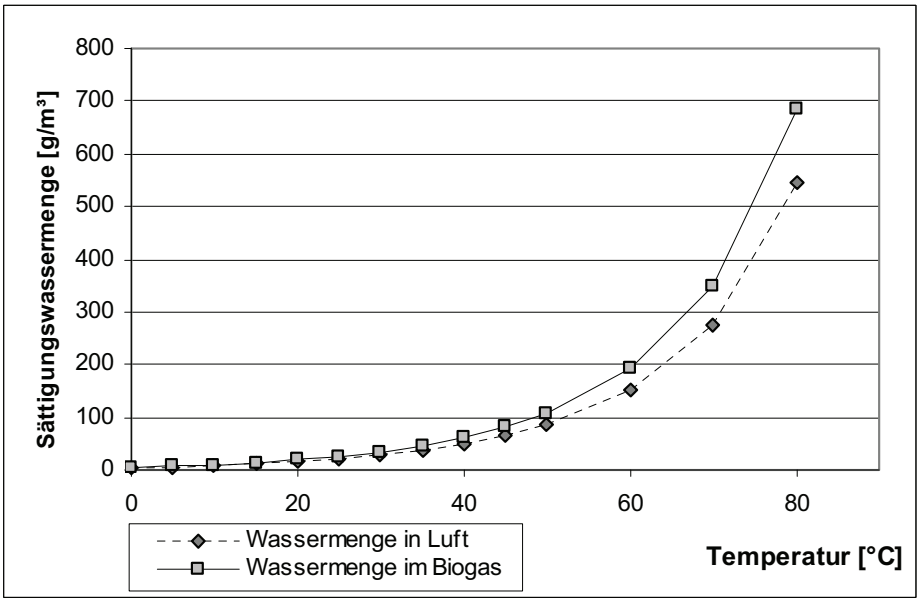


Abbildung 36: Sättigungsmenge von Wasserdampf in Luft und Biogas *[131] [132]*

### 5.2.1.5 Verweilzeit

Die Verweilzeit des Gasstromes in der Schüttung kann durch die Variation von Gasvolumenstrom und Schütthöhe der Aktivkohle variiert werden. Unter Berücksichtigung der Porosität der Schüttung kann die Verweilzeit vom Eintritt des Gases bis zum Austritt des Gases aus der Aktivkohle berechnet werden.

In Tabelle 37 sind die für die Laborversuche gewählten Kombinationen vom Volumen der Aktivkohleschüttung und Gasvolumenstrom für Pelletdurchmesser von 2 und 4 mm zusammengestellt. Der Gasvolumenstrom wurde über Schwebekörperdurchflussmengenmesser mit integrierten Nadelventilen gemessen und geregelt. Das Volumen der Aktivkohleschüttung wurde über manuelle Ermittlung von Höhe und Durchmesser der Schüttung rechnerisch bestimmt. Die Porosität wurde wie unter Punkt 3.2 beschrieben für die verschiedenen Formlingsdurchmesser ermittelt.

Tabelle 37: Versuchseinstellungen zur Regelung der Verweilzeit

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Pelletdurchmesser | | *mm* | 2 | 4 |
| Porosität | | | 0,2 | 0,3 |
| 2 s | Volumenstrom | *l/h* | 40 | 40 |
| | Schütthöhe | *mm* | 100 | 65 |
| 4 s | Volumenstrom | *l/h* | 20 | 20 |
| | Schütthöhe | *mm* | 100 | 65 |
| 6 s | Volumenstrom | *l/h* | 20 | 20 |
| | Schütthöhe | *mm* | 147 | 100 |
| 8 s | Volumenstrom | *l/h* | 10 | 20 |
| | Schütthöhe | *mm* | 100 | 130 |

### 5.2.2 Aktivkohlecharakterisierung

Zur Bewertung der Entschwefelungsleistung und der Einflüsse der Schwefelwasserstoffumwandlung wurden die Aktivkohlen vor und nach der Beladung auf ihre physikalischen und adsorptiven Eigenschaften hin untersucht. Die Methoden zur Analyse sind unter Punkt 3.2 beschrieben.

Die Analysenwerte der eingesetzten unbehandelten Aktivkohlen sind in Tabelle 38 zusammengefasst. Da bei den Untersuchungen der dotierten Aktivkohlen verschiedene Chargen genutzt wurden sind die einzelnen Analysenwerte als Bereiche vom kleinsten bis zum größten ermittelten Wert angegeben.

Tabelle 38: Analysenwerte der eingesetzten Aktivkohlen

| Probe | Bezeichnung | Durch messer | RD | Jodzahl | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mm | g/l | mg/g | % | % | |
| 1 | dopetac 4C | 4 | 403-467 | 914-1.148 | 19,57-28,33 | 8,3-11,0 | 10,9-12,3 |
| 2 | KI-imprägniert | 4 | 508 | 837 | 13,19 | 6,1 | 7,7 |

## 5.3 Ergebnisse

Um den Einfluss der einzelnen Parameter auf die Entschwefelungsleistung der Aktivkohle zu identifizieren, wurde bei den Beladungsversuchen jeweils nur ein Parameter verändert. Werden mehrere Parameter gleichzeitig verändert, kann der erzielte Effekt nicht immer eindeutig zugeordnet werden.

In den folgenden Abschnitten sind die Ergebnisse der Beladungsversuche getrennt nach den einzelnen Randbedingungen zusammengestellt und beschrieben.

### 5.3.1 Gasfeuchte

Die relative Gasfeuchte hat großen Einfluss auf die Entschwefelungsleistung. Laut Literatur gibt es zwei verschiedene Mechanismen für die Oxidationsreaktion des Schwefelwasserstoffes *[62] [63] [79] [86] [71].* Ohne das Vorhandensein von Wasser findet die Oxidationsreaktion direkt an der Aktivkohleoberfläche nach vorangehender physikalischer Adsorption der Gase statt. Beim Vorhandensein von Wasser werden die Gase gelöst bzw. dissoziieren im Wasserfilm, werden adsorbiert und reagieren in Form einer Oxidationsreaktion. Die Reaktion im Wasserfilm erfolgt schneller als die Reaktion an der trockenen Aktivkohleoberfläche. Welcher von beiden abläuft, hängt vom Vorhandensein von Wasser im Porensystem der Aktivkohle ab *[86] [87] [88] [89].*

Die Adsorption von Wasser erfolgt mit Hilfe der physikalischen Adsorption. Mit steigendem Partialdruck, also mit steigender Gasfeuchte steigt der Anteil an adsorbiertem Wasser. Dies zeigte sich auch in den durchgeführten Versuchen zur Wasseradsorption (siehe Abbildung 37). Zwischen 5 und 45 % rel. Gasfeuchte wird lediglich zwischen 1 und 3 g $H_2O$/ 100 g Aktivkohle adsorbiert. Bei 50 % rel. Gasfeuchte steigt der Wert auch 5 g $H_2O$/ 100 g Aktivkohle an. Zwischen 50 und 100 % rel. Gasfeuchte ist ein stetiger Anstieg der adsorbierten Wassermenge bis auf 35 g $H_2O$/ 100 g Aktivkohle zu verzeichnen.

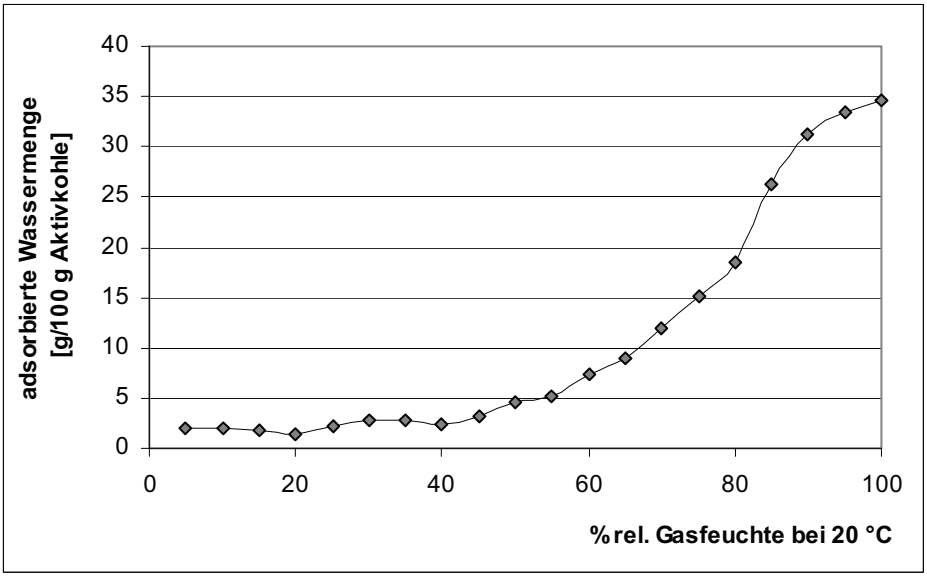


Abbildung 37: Wasseradsorption der eingesetzten dotierten Aktivkohle bei unterschiedlichen rel. Gasfeuchten

Um den Einfluss der Feuchtigkeit auf die Entschwefelungsleistung zu ermitteln, wurde bei ansonsten gleichen Randbedingungen (2 s Verweilzeit, 2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1) die relative Gasfeuchte des zugeführten Gasstromes verändert. Es wurden 0, 25, 50, 75 und 100 % relativer Gasfeuchte eingestellt. Um zu prüfen, ob neben der relativen auch die absolute Feuchte des Gasstromes Einfluss auf die Entschwefelung hat, wurden die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Je höher die Gastemperatur ist, desto mehr Wasser (absolut) ist bei gleicher relativer Gasfeuchte im Gasstrom vorhanden (siehe Abbildung 36). Die zugeführte Wassermenge bei den einzelnen Einstellungen ist in Tabelle 39, die Ergebnisse der Schwefelwasserstoffbeladungen sind in Abbildung 38 zusammengestellt.

Tabelle 39: Absolute Gasfeuchte bei unterschiedlichen Gastemperaturen und relativen Gasfeuchten

| Gastemp. [°C] | relative Gasfeuchte [%] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| | absolute Gasfeuchte bei 40 l/h [g/h] | | | | |
| 5 | 0 | 0,068 | 0,136 | 0,204 | 0,271 |
| 10 | 0 | 0,096 | 0,192 | 0,288 | 0,384 |
| 23 | 0 | 0,223 | 0,446 | 0,670 | 0,893 |
| 30 | 0 | 0,342 | 0,684 | 1,026 | 1,368 |
| 50 | 0 | 1,084 | 2,168 | 3,252 | 4,337 |

Mit Hilfe der Analysen der beladenen Aktivkohlen konnte ermittelt werden, dass der pH-Wert sich mit der Höhe der Schwefelwasserstoffbeladung aber auch mit der Höhe der rel. Gasfeuchte während der Beladung verändert. Bei der Bewertung der pH-Änderung wurden die ermittelten Werte als prozentuale Änderung des pH-Wertes pro

g oxidiertem Schwefelwasserstoff berechnet. Die ermittelten Analysenwerte sind in Abbildung 39 grafisch dargestellt und in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlichen Gastemperaturen und relativen Gasfeuchten (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$ 2:1; 2s; 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *rel. GF* | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 5°C | | | | | | | | | |
| 0 | 22,0 | 677 | 24,01 | 29,97 | 10,40 | 20,6 | 25,4 | 16,6 | 7,4 |
| 25 | 37,7 | 332 | 20,26 | 28,33 | 8,76 | 29,2 | 40,8 | 32,0 | 9,4 |
| 50 | 73,1 | 178 | 18,56 | 32,19 | 12,62 | 38,0 | 65,8 | 57,0 | 6,8 |
| 75 | 54,1 | 228 | 19,61 | 30,65 | 11,08 | 33,7 | 52,6 | 43,8 | 7,6 |
| 100 | 52,4 | 346 | 20,32 | 31,42 | 11,85 | 32,7 | 50,6 | 41,7 | 6,0 |
| 10 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 16,3 | 777 | 23,44 | 27,96 | 8,39 | 15,7 | 18,8 | 9,9 | 8,6 |
| 25 | 56,3 | 382 | 20,73 | 33,01 | 13,44 | 28,2 | 44,9 | 36,1 | 8,6 |
| 50 | 67,0 | 119 | 17,65 | 30,54 | 10,97 | 41,1 | 71,2 | 62,4 | 9,7 |
| 75 | 64,0 | 253 | 19,21 | 33,25 | 13,68 | 33,9 | 58,7 | 49,8 | 6,3 |
| 100 | 43,4 | 328 | 19,80 | 28,89 | 9,32 | 31,6 | 46,1 | 37,3 | 6,7 |
| 23 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 14,6 | 710 | 30,38 | 36,67 | 9,89 | 17,4 | 22,7 | 11,7 | 9,9 |
| 25 | 37,3 | 497 | 21,70 | 30,02 | 10,45 | 25,0 | 30,4 | 21,6 | 8,5 |
| 50 | 83,4 | 110 | 17,74 | 33,48 | 13,91 | 38,6 | 45,5 | 36,7 | 8,8 |
| 75 | 74,0 | 128 | 18,81 | 33,25 | 13,68 | 39,8 | 47,2 | 38,4 | 8,6 |
| 100 | 49,9 | 286 | 25,81 | 40,59 | 13,81 | 34,8 | 43,7 | 32,7 | 5,9 |
| 30 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 15,7 | 730 | 31,27 | 37,66 | 26,65 | 16,6 | 21,8 | 10,2 | 10,0 |
| 25 | 48,4 | 289 | 20,29 | 31,09 | 22,28 | 28,6 | 34,4 | 23,5 | 9,3 |
| 50 | 98,9 | 105 | 15,37 | 31,17 | 22,36 | 39,0 | 45,0 | 34,1 | 9,1 |
| 75 | 74,5 | 175 | 18,81 | 32,96 | 24,15 | 34,9 | 41,5 | 30,6 | 10,1 |
| 100 | 47,9 | 395 | 20,38 | 30,25 | 21,44 | 28,1 | 33,8 | 22,9 | 6,0 |
| 50 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 18,9 | 710 | 29,57 | 36,01 | 9,23 | 17,4 | 22,6 | 11,5 | 9,6 |
| 25 | 43,6 | 387 | 20,95 | 31,09 | 11,52 | 25,3 | 30,6 | 21,8 | 9,9 |
| 50 | 107,3 | 203 | 16,02 | 34,26 | 14,69 | 46,3 | 53,7 | 44,9 | 6,2 |
| 75 | 84,1 | 117 | 18,39 | 34,12 | 14,55 | 39,9 | 47,3 | 38,5 | 6,3 |
| 100 | 58,8 | 218 | 19,02 | 30,23 | 10,66 | 36,9 | 44,0 | 35,1 | 4,5 |

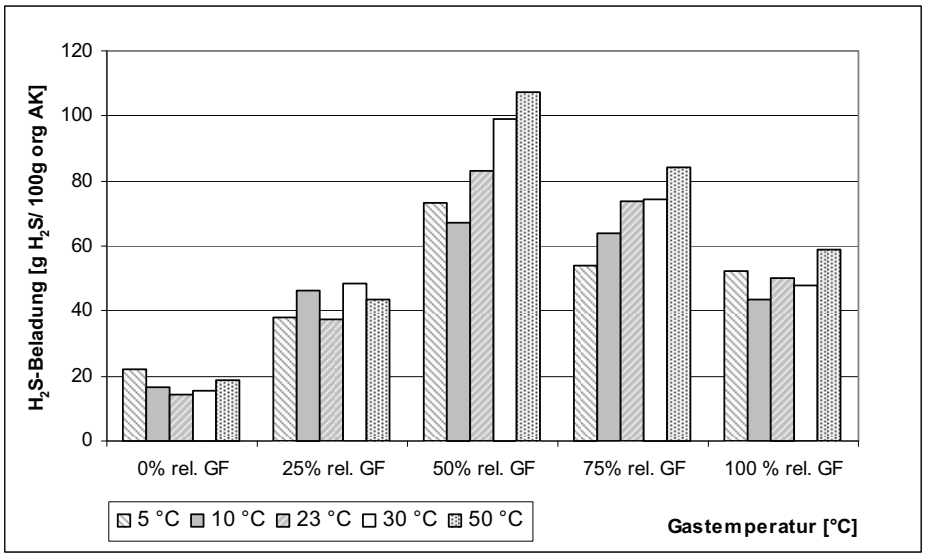


Abbildung 38: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlicher rel. Gasfeuchte und 5 °C Gastemperatur (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C)

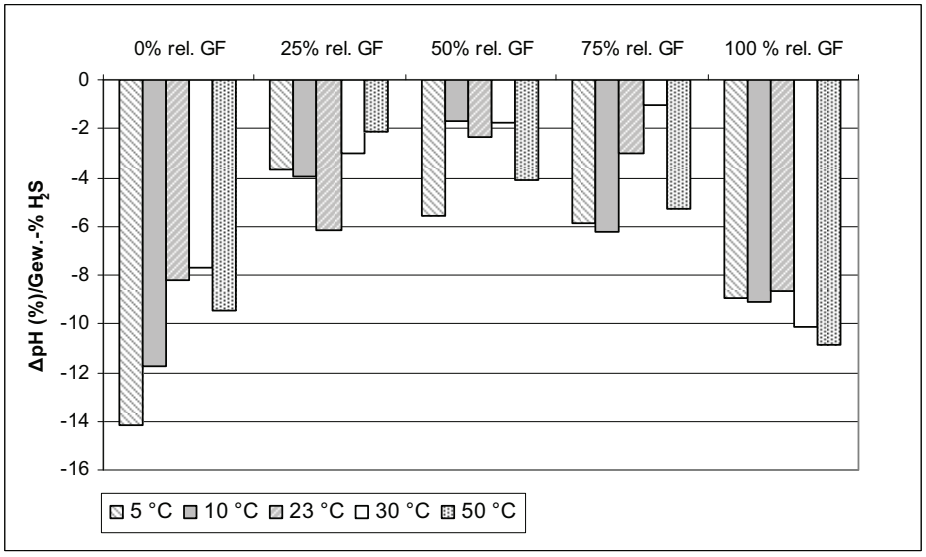


Abbildung 39: Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Beladungshöhe und der rel. Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C)

### 5.3.2 Schwefelwasserstoffkonzentration

Für die Untersuchung des Konzentrationseinflusses von Schwefelwasserstoff auf die Leistungsfähigkeit der Aktivkohle zur Entschwefelung wurden folgende Randbedingungen eingehalten. Es wurde die relative Gasfeuchte auf 0% bzw. auf 100 % eingestellt. Die Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung betrug 2 s. Die Schwefelwasserstoffkonzentration wurde auf 1.000, 2.000 und 3.000 ppm eingestellt und jeweils ein $O_2$: $H_2S$ Verhältnis von 2:1 eingehalten.

Die Beladungsergebnisse, bezogen auf einen Durchbruch von 5 % der Eingangskonzentration sind in Abbildung 40 grafisch dargestellt und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohlen in Tabelle 41 zusammengestellt.

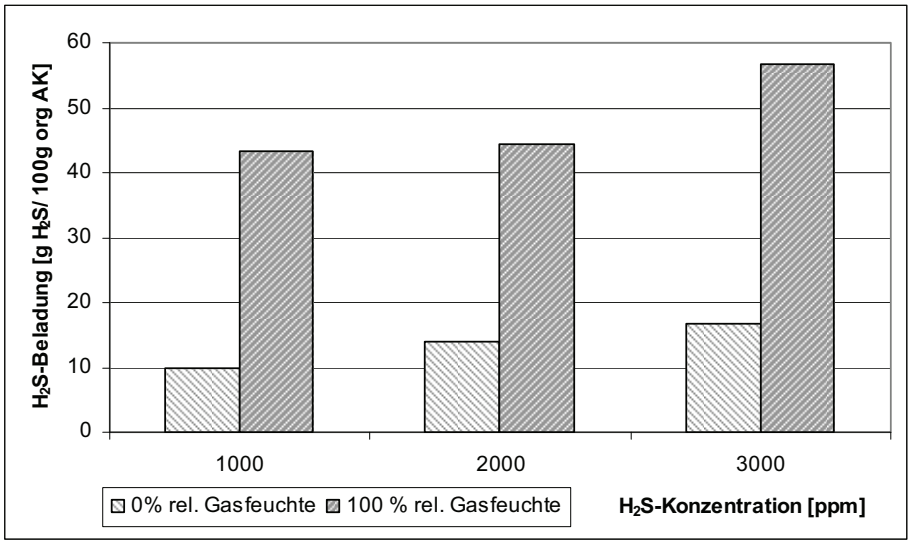


Abbildung 40: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlicher $H_2S$-Konzentration (2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

Tabelle 41: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei Schwefelwasserstoffkonzentrationen (2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *ppm $H_2S$* | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 1.000 | 9,9 | 758 | 23,36 | 26,66 | 5,20 | 15,0 | 17,1 | 8,0 | 7,6 |
| 2.000 | 14,1 | 676 | 30,82 | 35,76 | 8,98 | 16,2 | 18,8 | 7,8 | 9,5 |
| 3.000 | 16,8 | 605 | 29,32 | 35,34 | 8,56 | 20,3 | 24,4 | 13,4 | 9,0 |
| 100% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 1.000 | 43,4 | 465 | 20,55 | 30,45 | 8,99 | 28,5 | 42,2 | 33,0 | 6,2 |
| 2.000 | 44,4 | 286 | 25,81 | 38,04 | 11,26 | 34,8 | 51,2 | 40,2 | 5,9 |
| 3.000 | 56,8 | 223 | 25,68 | 40,62 | 13,84 | 34,8 | 55,0 | 44,0 | 8,0 |

### 5.3.3 Sauerstoffkonzentration; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis

Für die Oxidationsreaktion von Schwefelwasserstoff zu Schwefel wird nach der chemischen Reaktion 0,5 Mol Sauerstoff pro Mol Schwefelwasserstoff benötigt. Das entspricht einem Konzentrationsverhältnis von ca. 0,5 ppmv $O_2$ zur 1 ppmv $H_2S$. Durch die Variation des Verhältnisses von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff wurde dessen Einfluss auf das Entschwefelungsergebnis untersucht. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten. Das Gas wurde bei einer Verweilzeit in der Aktivkohleschüttung von 2 s mit 0 bzw. 100 % rel. Gasfeuchte und einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2.000 ppm konditioniert. Die Luftzudosierung wurde variiert, um das Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff zu verändern. Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in Abbildung 41 und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohlen in Tabelle 42 zusammengestellt.

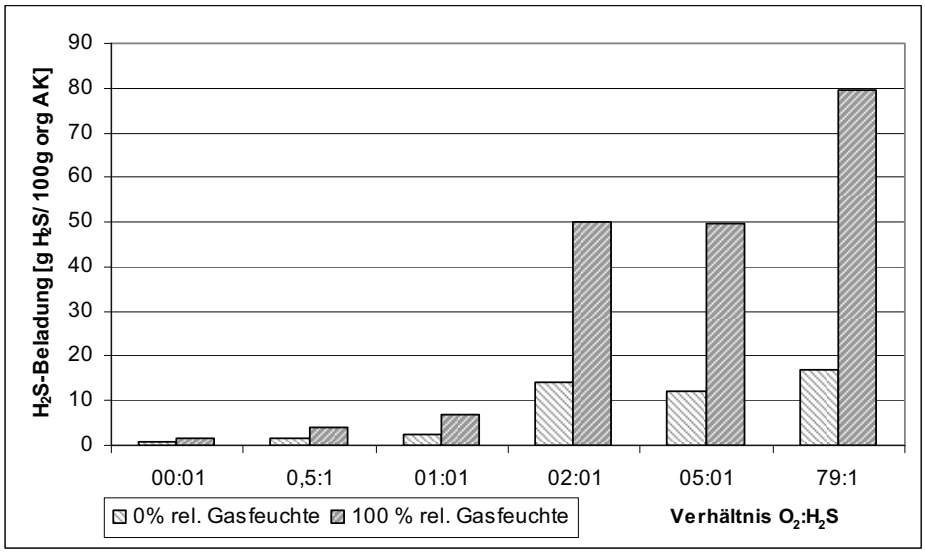


Abbildung 41: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis (2.000 ppm $H_2S$, 2s; 23 °C)

Tabelle 42: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlichem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis innerer Oberfläche (2.000 ppm $H_2S$, 2s, 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *$O_2$:$H_2S$* | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 00:01 | 0,9 | 1.021 | 20,66 | 21,01 | 1,44 | 11,5 | 11,7 | 2,9 | 10,9 |
| 0,5:1 | 1,7 | 992 | 20,65 | 21,08 | 1,51 | 11,2 | 11,4 | 2,6 | 11,4 |
| 01:01 | 2,4 | 965 | 20,91 | 21,51 | 1,94 | 11,2 | 11,5 | 2,7 | 11,2 |
| 02:01 | 14,1 | 676 | 30,82 | 25,76 | 6,19 | 16,2 | 16,8 | 8,0 | 9,5 |
| 05:01 | 12,2 | 782 | 23,64 | 27,17 | 7,60 | 13,2 | 15,2 | 6,6 | 9,2 |
| 07:01 | 17,0 | 821 | 24,10 | 29,18 | 9,61 | 13,6 | 16,5 | 7,7 | 9,3 |
| 100% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 00:01 | 1,8 | 764 | 20,23 | 20,69 | 1,12 | 11,8 | 12,0 | 3,2 | 10,9 |
| 0,5:1 | 4,0 | 891 | 24,02 | 25,37 | 5,80 | 15,9 | 16,8 | 8,0 | 8,3 |
| 01:01 | 6,8 | 902 | 23,87 | 25,82 | 6,25 | 14,3 | 15,4 | 6,7 | 9,1 |
| 02:01 | 49,9 | 311 | 19,63 | 30,87 | 11,30 | 31,2 | 49,1 | 40,3 | 6,3 |
| 05:01 | 49,6 | 371 | 20,41 | 31,28 | 11,71 | 28,0 | 42,9 | 34,1 | 7,4 |
| 07:01 | 79,4 | 498 | 20,76 | 37,88 | 18,31 | 26,5 | 48,3 | 39,5 | 6,6 |

### 5.3.4 Innere Oberfläche

Für die Untersuchung des Einflusses der inneren Oberfläche auf die Entschwefelungsleistung wurden unter Verwendung der gleichen Aktivkohlegrundrezeptur verschiedene Aktivkohlechargen hergestellt. Durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen wurde der Aktivierungsgrad variiert, wodurch Aktivkohlen mit unterschiedlich großer innerer Oberfläche entstanden. Die Größe der inneren Oberfläche wurde durch die Bestimmung der Jodzahl (Abschnitt 3.2) ermittelt.

Die Entschwefelungsleistung wurde unter Einhaltung folgender Randbedingungen untersucht. Der Gasstrom wurde mit 0 bzw. 100 % rel. Gasfeuchte, einer Verweilzeit von 2 s, einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2.000 ppm und einem $O_2$:$H_2S$-Verhälntis von 2:1 der Aktivkohle zugeführt. Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in Abbildung 42 und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohlen in Tabelle 43 zusammengefasst.

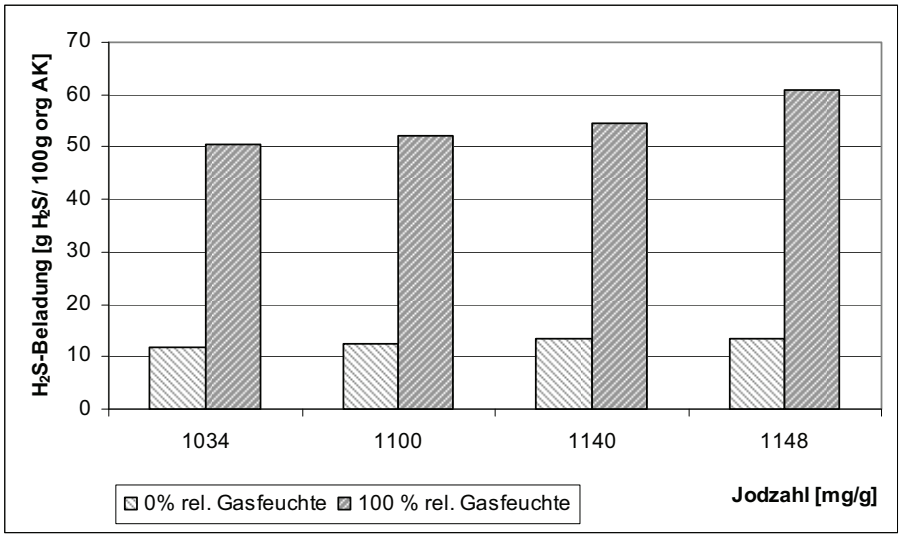


Abbildung 42: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlicher innerer Oberfläche (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C)

Tabelle 43: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlicher innerer Oberfläche (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Jodzahl* | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 1034 | 11,7 | 797 | 24,81 | 28,41 | 7,34 | 15,1 | 17,3 | 10,2 | 9,3 |
| 1100 | 12,4 | 687 | 27,79 | 34,46 | 10,56 | 18,6 | 23,0 | 15,1 | 9,0 |
| 1140 | 13,6 | 805 | 30,85 | 35,88 | 9,91 | 13,9 | 16,2 | 8,6 | 9,6 |
| 1148 | 13,3 | 815 | 33,76 | 39,64 | 11,31 | 15,3 | 18,0 | 9,7 | 9,8 |
| 100% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 1034 | 50,4 | 154 | 19,83 | 30,40 | 9,33 | 35,6 | 54,6 | 47,5 | 7,0 |
| 1100 | 52,1 | 240 | 22,46 | 37,89 | 13,99 | 38,4 | 64,8 | 56,8 | 6,8 |
| 1140 | 54,6 | 319 | 23,79 | 37,55 | 11,58 | 38,4 | 60,6 | 53,0 | 6,2 |
| 1148 | 61,0 | 334 | 25,52 | 41,91 | 13,58 | 40,6 | 66,3 | 58,0 | 6,3 |

### 5.3.5 pH-Wert

Zur Identifizierung des pH-Einflusses auf die Entschwefelungsleistung wurde die Aktivkohleprobe in 3 Teilproben geteilt und für die weiteren Untersuchungen wie folgt vorbereitet. Der erste Teil wurde ohne eine Vorbehandlung im Beladungsversuch eingesetzt. Die übrigen 2 Teilproben wurden zur Veränderung des pH-Wertes einer Säurewäsche unterzogen. Dabei wurden die Proben in 37 %-iger Salzsäure getränkt. Durch den hohen pH-Wert der dotierten Aktivkohlen wurde die Säure während des Waschvorganges neutralisiert. Bei der 2. Teilprobe wurde das Säurebad 2 mal erneuert, bei der 3. Teilprobe 4 mal.

Die Proben wurden anschließend mehrfach mit Wasser gespült und anschließend bei 105 °C getrocknet, analysiert und im Anschluss die Entschwefelungsleistung im Beladungsversuch ermittelt. Die Analyseergebnisse der für die Schwefelwasserstoffbeladung eingesetzten Teilproben ist in Tabelle 44 zusammengefasst.

Tabelle 44: Analyseergebnisse der Teilproben vor der $H_2S$-Beladung

| Probe | RD | Jodzahl | Asche | Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|
| | g/l | mg/g | % | % | |
| 1. Teilprobe | 467 | 1.032 | 21,46 | 9,2 | 11,3 |
| 2. Teilprobe | 404 | 1.135 | 12,22 | 7,5 | 7,5 |
| 3. Teilprobe | 371 | 1.183 | 6,86 | 5,9 | 5,9 |

Mit Hilfe der Säurewäsche konnte der pH-Wert der dotierten Aktivkohle deutlich abgesenkt werden. Dabei wurde ein Teil der Dotierungsstoffe aus der Aktivkohle entfernt. Vermutlich bewirken in der Aktivkohle vorhandene puffernde Substanzen die Stabilität des pH-Wertes. Dafür sprechen auch die trotz intensiver Säurewäsche relativ hohen pH-Werte der 2. und 3. Teilprobe. Die Analysen zeigen deutlich, dass mit steigendem Waschaufwand der Abfall des pH-Wertes steigt, die Gehalte an mineralischen Bestandteilen und flüchtigen Verbindungen abnehmen und die innere Oberfläche zunimmt.

Die Ermittlung der Entschwefelungsleistung erfolgte unter Verwendung eines Gasstromes mit 100 % rel. Gasfeuchte, 2.000 ppm Schwefelwasserstoff, einem $O_2$:$H_2S$-verhältnis von 2:1 und einer Verweilzeit des Gases in der Schüttung von 2 s. Die ermittelten Ergebnisse der Beladungsversuch sind in Abbildung 43 grafisch dargestellt, die Analysedaten der beladenen Aktivkohlen in Tabelle 45 zusammengefasst.

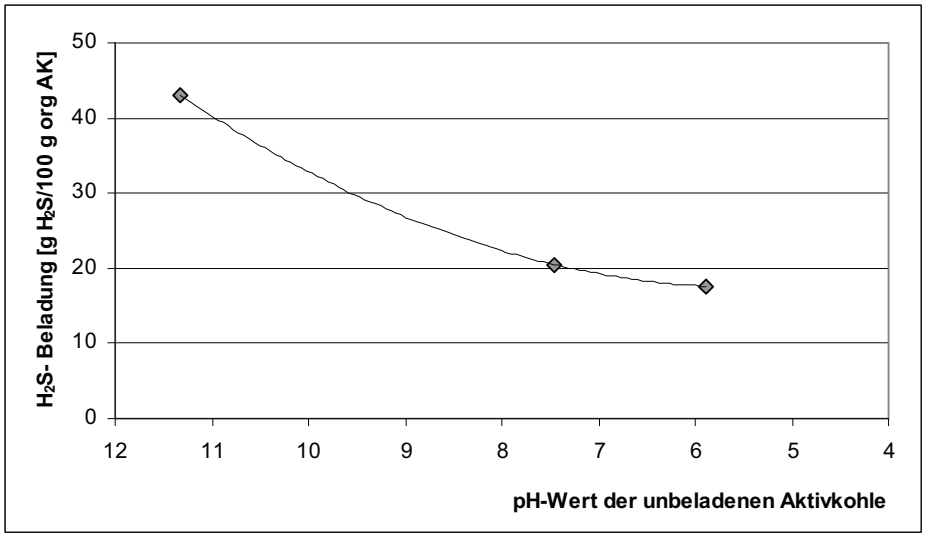


Abbildung 43: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichen pH-Werten der Aktivkohle
(2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2s, 23 °C 100 % rel. Gasfeuchte)

Tabelle 45: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlichen pH-Werten
(2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2s, 23 °C 100 % rel. Gasfeuchte)

| Teil-probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 1 | 42,9 | 328 | 19,80 | 28,89 | 7,43 | 31,6 | 37,9 | 28,7 | 6,7 |
| 2 | 20,5 | 731 | 14,32 | 17,96 | 5,74 | 19,8 | 22,7 | 14,9 | 2,5 |
| 3 | 17,6 | 720 | 7,75 | 10,20 | 3,34 | 21,4 | 23,1 | 15,5 | 2,5 |

### 5.3.6 Temperatur

Für die Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Entschwefelungsleistung wurde ein Temperaturbereich gewählt, der für den praktischen Einsatz der Aktivkohlen bei der Biogasentschwefelung relevant ist. Es wurden Temperaturen von 5 °C bis 50 °C untersucht. Um die gewünschte Temperatur einzustellen wurde das Gasgemisch vor dem Eintritt in den Adsorber, sowie im Adsorber selbst gekühlt bzw. beheizt. Dadurch konnte eine gleichmäßige Temperatur in der gesamten Aktivkohleschüttung gewährleistet werden.

Während der Versuche wurden folgende Randbedingungen eingestellt: Verweilzeit des Gasgemisches in der Aktivkohleschüttung 2 s, $H_2S$-Konzentration 2.000 ppm, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1, relative Gasfeuchte 0, 50 und 100 %. Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in Abbildung 44 dargestellt. Tabelle 46 zeigt die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohlen.

Tabelle 46: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlicher Gastemperatur und Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *rel. GF* | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 5°C | | | | | | | | | |
| 0 | 22,0 | 677 | 24,01 | 29,97 | 10,40 | 20,6 | 25,4 | 16,6 | 7,4 |
| 50 | 73,1 | 178 | 18,56 | 32,19 | 12,62 | 38,0 | 65,8 | 57,0 | 6,8 |
| 100 | 52,4 | 346 | 20,32 | 31,42 | 11,85 | 32,7 | 50,6 | 41,7 | 6,0 |
| 10 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 16,3 | 777 | 23,44 | 27,96 | 8,39 | 15,7 | 18,8 | 9,9 | 8,6 |
| 50 | 67,0 | 119 | 17,65 | 30,54 | 10,97 | 41,1 | 71,2 | 62,4 | 9,7 |
| 100 | 43,4 | 328 | 19,80 | 28,89 | 9,32 | 31,6 | 46,1 | 37,3 | 6,7 |
| 23 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 14,6 | 710 | 30,38 | 36,67 | 9,89 | 17,4 | 22,7 | 11,7 | 9,9 |
| 50 | 83,4 | 110 | 17,74 | 33,48 | 13,91 | 38,6 | 45,5 | 36,7 | 8,8 |
| 100 | 49,9 | 286 | 25,81 | 40,59 | 13,81 | 34,8 | 43,7 | 32,7 | 5,9 |
| 30 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 15,7 | 730 | 31,27 | 37,66 | 26,65 | 16,6 | 21,8 | 10,2 | 10,0 |
| 50 | 98,9 | 105 | 15,37 | 31,17 | 22,36 | 39,0 | 45,0 | 34,1 | 9,1 |
| 100 | 47,9 | 395 | 20,38 | 30,25 | 21,44 | 28,1 | 33,8 | 22,9 | 6,0 |
| 50 °C | | | | | | | | | |
| 0 | 18,9 | 710 | 29,57 | 36,01 | 9,23 | 17,4 | 22,6 | 11,5 | 9,6 |
| 50 | 107,3 | 203 | 16,02 | 34,26 | 14,69 | 46,3 | 53,7 | 44,9 | 6,2 |
| 100 | 58,8 | 218 | 19,02 | 30,23 | 10,66 | 36,9 | 44,0 | 35,1 | 4,5 |

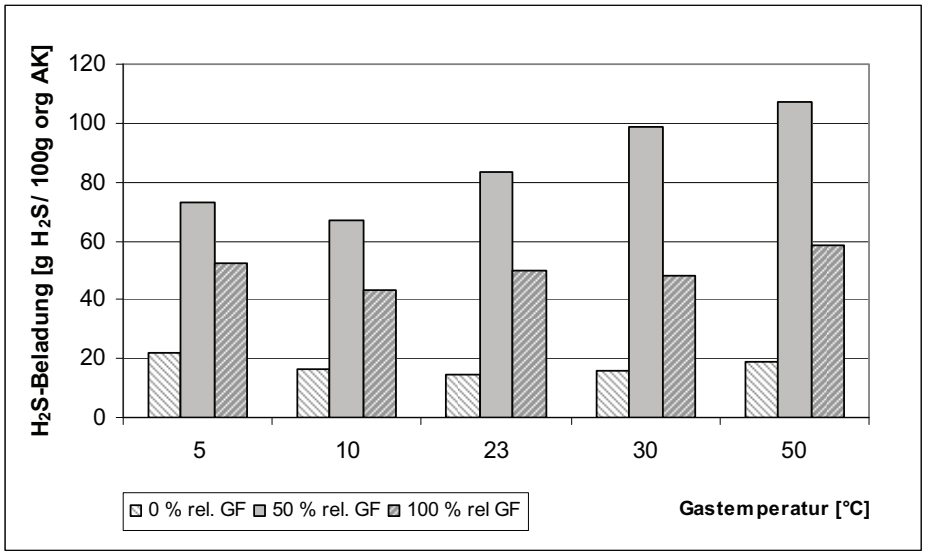


Abbildung 44: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichen Gastemperaturen
(2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 2 s; 23 °C)

### 5.3.7 Verweilzeit

Die Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung wird bestimmt durch die Abmessungen des Aktivkohlebettes und die Höhe des Gasvolumenstromes. Durch die Variation dieser Parameter konnte die Verweilzeit zwischen 2 bis 8 s variiert werden. Die Versuche wurden unter Beibehaltung der übrigen Randbedingungen durchgeführt (2.000 ppm $H_2S$, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C Gastemperatur, 0 bzw. 100 % rel. Gasfeuchte). Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in Abbildung 45 und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohle in Tabelle 47 zusammengefasst.

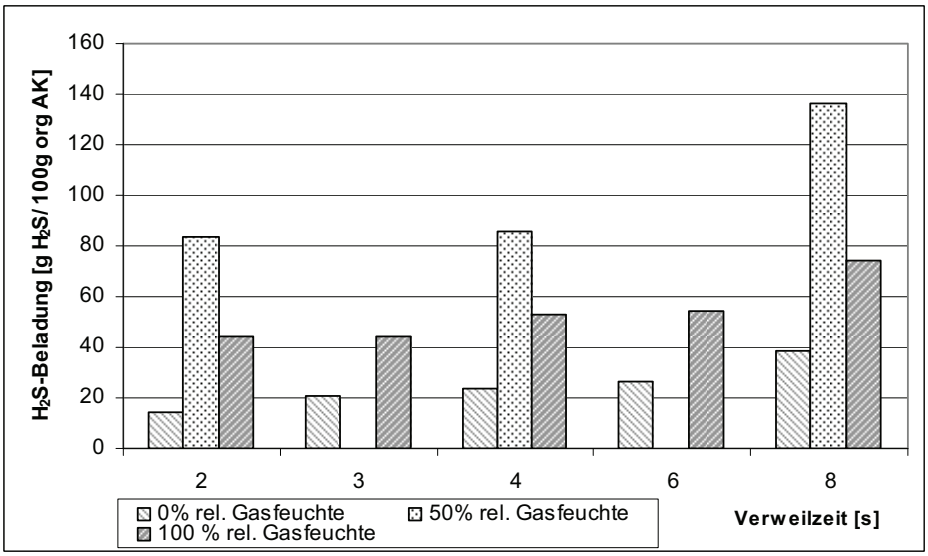


Abbildung 45: $H_2S$-Beladung bei unterschiedlichen Verweilzeiten
(2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

Tabelle 47: Analysedaten der beladenen dotierten Aktivkohlen bei unterschiedlicher Verweilzeit und Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Verweilzeit [s]* | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0 % rel. GF | | | | | | | | | |
| 2 | 14,1 | 676 | 30,82 | 35,76 | 8,98 | 16,2 | 21,2 | 10,2 | 9,5 |
| 3 | 20,4 | 647 | 30,57 | 37,99 | 11,21 | 17,4 | 22,7 | 11,7 | 9,4 |
| 4 | 23,5 | 653 | 30,33 | 37,71 | 10,93 | 18,8 | 24,5 | 13,5 | 9,1 |
| 6 | 26,4 | 626 | 28,74 | 36,68 | 9,90 | 21,8 | 28,1 | 17,1 | 9,5 |
| 8 | 38,4 | 575 | 28,94 | 40,35 | 13,57 | 24,0 | 30,9 | 19,9 | 8,9 |
| 50 % rel. GF | | | | | | | | | |
| 2 | 83,4 | 110 | 17,74 | 33,48 | 13,91 | 38,6 | 45,5 | 36,7 | 8,8 |
| 4 | 85,7 | 107 | 16,91 | 31,66 | 12,09 | 45,1 | 52,7 | 43,9 | 9,2 |
| 8 | 136,5 | 114 | 16,99 | 40,36 | 20,79 | 44,9 | 52,5 | 43,7 | 7,0 |
| 100 % rel. GF | | | | | | | | | |
| 2 | 44,4 | 286 | 25,81 | 38,04 | 11,26 | 34,8 | 43,7 | 32,7 | 5,9 |
| 3 | 44,5 | 394 | 26,19 | 38,23 | 11,45 | 31,8 | 40,1 | 29,1 | 6,1 |
| 4 | 52,6 | 316 | 26,35 | 40,76 | 13,98 | 32,0 | 40,5 | 29,5 | 6,5 |
| 6 | 54,2 | 368 | 26,05 | 40,40 | 13,62 | 32,1 | 40,5 | 29,5 | 6,4 |
| 8 | 74,5 | 175 | 23,22 | 40,64 | 13,86 | 39,3 | 48,4 | 37,4 | 6,7 |

### 5.3.8 Ergebnisse der Beladungsversuche der Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohle

Unter Einsatz der mit Kaliumjodid imprägnierten Aktivkohle wurden Versuche unter Variation der äußeren Randbedingungen vorgenommen. Es wurde die Gasfeuchte, die Gastemperatur, die Verweilzeit und das $O_2$:$H_2S$-Verhältnis variiert.

Die Untersuchungen zum Einfluss der relativen Gasfeuchte wurden bei einer Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung von 2 s, einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2.000 ppm, einem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 2:1 und bei einer Gastemperatur von ca. 23 °C durchgeführt. Abbildung 46 zeigt die ermittelten Werte der Schwefelwasserstoffbeladung. Die nach der Beladung ermittelten Analysedaten sind in Tabelle 48 zusammengefasst.

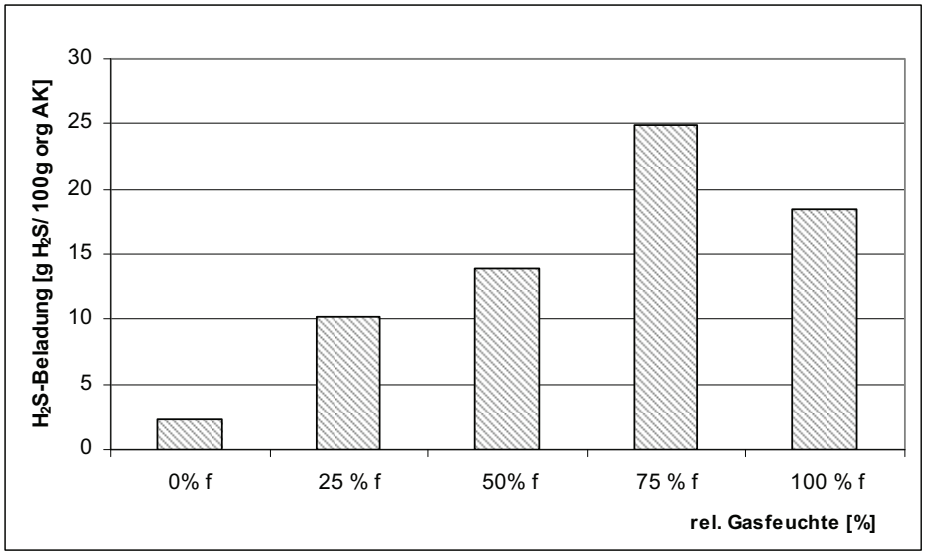


Abbildung 46: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation der Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; 2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

Tabelle 48: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen Gasfeuchten beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2.000 ppm $H_2S$; 2s, $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. GF | 2,3 | 652 | 10,95 | 12,01 | -1,18 | 7,7 | 8,5 | 2,4 | 2,3 |
| 25% rel. GF | 10,2 | 621 | 10,03 | 11,62 | -1,57 | 7,7 | 8,9 | 2,8 | 3,4 |
| 50% rel. GF | 14,0 | 590 | 10,72 | 12,60 | -0,59 | 10,8 | 12,7 | 6,7 | 3,5 |
| 75% rel. GF | 24,9 | 695 | 11,07 | 14,97 | 1,78 | 12,5 | 17,0 | 10,9 | 3,0 |
| 100% rel. GF | 18,4 | 528 | 9,69 | 12,45 | -0,74 | 16,3 | 21,0 | 14,9 | 2,2 |

Der Einfluss der Gastemperatur auf die Entschwefelungsleitung wurde bei 0, 50 und 100 % rel. Gasfeuchte untersucht. Es wurde bei einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2.000 ppm ein $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 2:1 eingehalten. Die Verweilzeit betrug 2 s. Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in Abbildung 47 und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohle in Tabelle 49 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 49: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen Gastemperaturen beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2.000 ppm; 2 s; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 5°C | 1,7 | 806 | 10,27 | 10,46 | -2,73 | 5,0 | 5,1 | -1,0 | 8,5 |
| 10 °C | 2,3 | 706 | 9,50 | 10,25 | -2,94 | 7,6 | 8,2 | 2,2 | 3,4 |
| 23 °C | 2,3 | 652 | 10,95 | 12,01 | -1,18 | 7,7 | 8,5 | 2,4 | 2,3 |
| 30 °C | 3,7 | 650 | 9,79 | 11,39 | -1,80 | 10,3 | 12,2 | 6,0 | 2,6 |
| 50 °C | 3,9 | 716 | 10,94 | 11,66 | -1,53 | 5,6 | 6,0 | -0,1 | 7,6 |
| 50% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 5°C | 8,4 | 631 | 11,26 | 12,43 | -0,76 | 7,6 | 8,4 | 2,3 | 4,1 |
| 10 °C | 11,4 | 602 | 11,21 | 12,60 | -0,59 | 9,5 | 10,7 | 4,6 | 3,6 |
| 23 °C | 14,0 | 590 | 10,72 | 12,60 | -0,59 | 10,8 | 12,7 | 6,7 | 3,5 |
| 30 °C | 28,0 | 455 | 9,91 | 13,96 | 0,77 | 18,0 | 25,4 | 19,3 | 3,7 |
| 50 °C | 41,4 | 430 | 8,76 | 12,75 | -0,44 | 18,5 | 26,9 | 20,8 | 3,5 |
| 100% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 5°C | 13,4 | 617 | 10,30 | 11,95 | -1,24 | 9,1 | 10,6 | 4,5 | 3,2 |
| 10 °C | 18,5 | 569 | 9,47 | 11,77 | -1,42 | 18,3 | 22,7 | 16,6 | 2,2 |
| 23 °C | 18,4 | 528 | 9,69 | 12,45 | -0,74 | 16,3 | 21,0 | 14,9 | 2,2 |
| 30 °C | 41,0 | 481 | 9,47 | 12,54 | -0,65 | 15,2 | 20,2 | 14,1 | 4,1 |
| 50 °C | 47,3 | 310 | 8,55 | 12,80 | -0,39 | 22,7 | 34,0 | 27,9 | 3,0 |

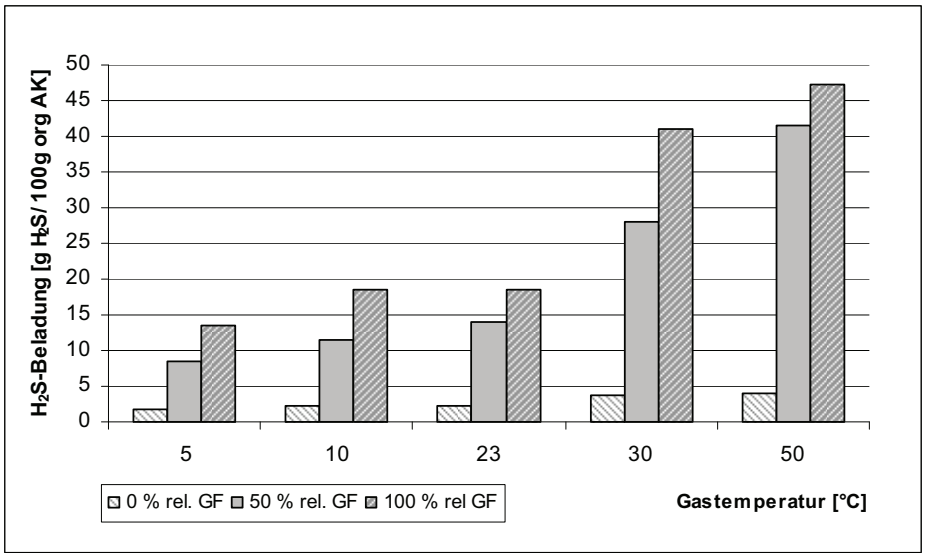


Abbildung 47: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation der Gastemperatur (2000 ppm; 2 sec; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1)

Der Einfluss der Verweilzeit auf die Entschwefelungsleistung wurde bei 0 und 100 % rel. Gasfeuchte, einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2.000 ppm und einem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 2:1 untersucht. Es wurden durch die Variation des zugeführten Gasvolumenstromes und der Höhe der Aktivkohleschüttung 2, 4 und 8 s. Verweilzeit eingehalten. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 48 und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohlen in Tabelle 50 zusammengestellt.

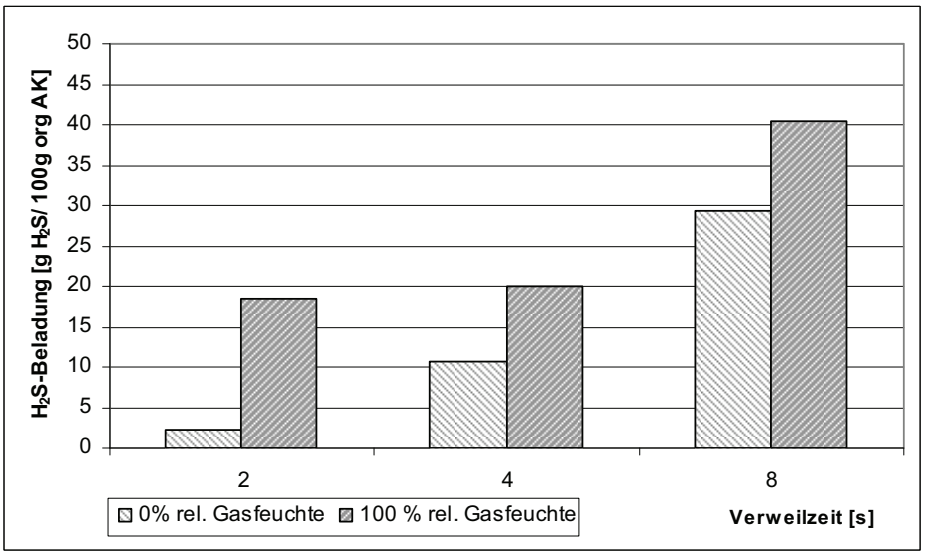


Abbildung 48: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation der Verweilzeit (2.000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 0, 100 % rel. Gasfeuchte, 23 °C)

Tabelle 50: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen Verweilzeiten beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2000 ppm $H_2S$; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 0, 100 % rel. Gasfeuchte, 23 °C)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 2 s | 2,3 | 652 | 10,95 | 12,01 | -1,18 | 7,7 | 8,5 | 2,4 | 2,3 |
| 4 s | 10,6 | 544 | 9,20 | 13,44 | 0,25 | 12,7 | 18,6 | 12,5 | 4,1 |
| 8 s | 29,4 | 470 | 9,19 | 12,06 | -1,13 | 15,5 | 20,3 | 14,2 | 3,8 |
| 100% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 2 s | 18,4 | 528 | 9,69 | 12,45 | -0,74 | 16,3 | 21,0 | 14,9 | 2,2 |
| 4 s | 20,1 | 551 | 9,38 | 11,53 | -1,66 | 15,4 | 18,9 | 12,8 | 2,4 |
| 8 s | 40,5 | 379 | 8,72 | 12,32 | -0,87 | 21,2 | 29,9 | 23,8 | 2,7 |

Bei einer Verweilzeit von 2 s, einer Gastemperatur von ca. 23 °C und einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 2.000 ppm wurde das Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefelwasserstoff variiert. Mit Hilfe der Untersuchungen sollte, genau wie bei den dotierten Aktivkohlen der zur Schwefelwasserstoffoxidation nötige Sauerstoffanteil ermittelt werden. Die Untersuchungen wurden jeweils bei 0 und 100 % rel. Gasfeuchte durchgeführt. Die Ergebnisse der Beladungsversuche sind in Abbildung 49 und die Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohlen in Tabelle 51 zusammengestellt.

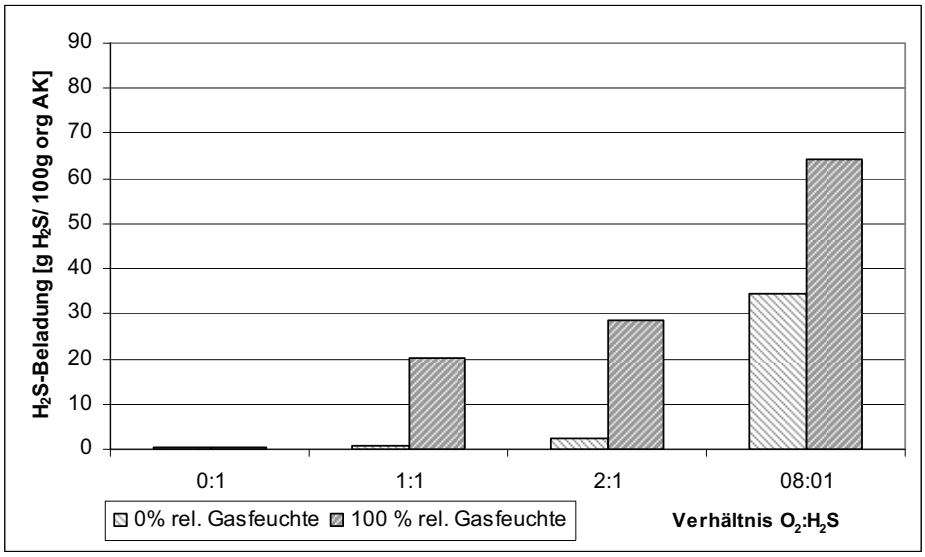


Abbildung 49: $H_2S$-Beladung der KI-imprägnierten Aktivkohle bei Variation des $O_2$:$H_2S$-Verhältnisses (2.000 ppm $H_2S$; 2s, 23 °C 0, 100 % rel. Gasfeuchte)

Tabelle 51: Analyseergebnisse der bei unterschiedlichen $O_2$-$H_2S$-Verhältnissen beladenen KI-imprägnierten Aktivkohle (2.000 ppm $H_2S$; 2s, 23 °C 0, 100 % rel. Gasfeuchte)

| Probe | Beladung | Jodzahl | Asche | | Zunahme Asche | Flüchtige | | Zunahme Flüchtige | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g $H_2S$/ 100 g AK* | *mg/g* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | *%* | *g/100 g org. AK* | *g/100 g org. AK* | |
| 0% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 0:1 | 0,2 | 861 | 11,22 | 11,26 | -1,93 | 4,1 | 4,1 | -2,0 | 8,7 |
| 1:1 | 0,8 | 790 | 12,22 | 12,54 | -0,65 | 4,5 | 4,6 | -1,5 | 7,5 |
| 2:1 | 2,3 | 652 | 10,95 | 12,01 | -1,18 | 7,7 | 8,5 | 2,4 | 2,3 |
| 8:1 | 34,5 | 412 | 8,50 | 11,93 | -1,26 | 14,2 | 19,9 | 13,9 | 2,3 |
| 100% rel. Feuchte | | | | | | | | | |
| 0:1 | 0,5 | 859 | 11,31 | 11,40 | -1,79 | 4,4 | 4,4 | -1,6 | 7,1 |
| 1:1 | 20,2 | 447 | 9,59 | 13,40 | 0,21 | 18,3 | 25,6 | 19,5 | 2,3 |
| 2:1 | 28,4 | 528 | 9,69 | 12,45 | -0,74 | 16,3 | 21,0 | 14,9 | 2,2 |
| 8:1 | 64,2 | 386 | 7,48 | 12,43 | -0,76 | 19,6 | 32,5 | 26,4 | 2,1 |

## 5.4 Auswertung/ Diskussion

### 5.4.1 Gasfeuchte

Wie bereits in der Literatur beschrieben, hat die Gasfeuchte wesentlichen Einfluss auf die Entschwefelungsleistung von Aktivkohlen *[133].* Die für imprägnierte und unbehandelte Aktivkohlen gefundenen Zusammenhänge haben sich in den durchgeführten Untersuchungen auch für dotierte Aktivkohlen bestätigt.

Es konnte in den Untersuchungen ermittelt werden, dass bei einer relativen Gasfeuchte um 50 % die maximale Schwefelwasserstoffbeladung erreicht wird. Dieser Zusammenhang zeigte sich bei den fünf gewählten Gastemperaturen. Dies zeigt auch, dass die absolute, mit dem Gasstrom zugeführte Wassermenge nicht entscheidet für das erzielte Entschwefelungsergebnis ist. Allein die relative Gasfeuchte und damit der Grad der Adsorption des Wassers im Porensystem entscheidet über die Höhe der Schwefelwasserstoffbeladung.

Die durchgeführten Untersuchungen zum Adsorptionsvermögen von Wasser an der zur Entschwefelung eingesetzten Aktivkohle zeigten, dass bei steigender rel. Gasfeuchten der adsorbierte Anteil an Wasser steigt. Die Höhe der absolut zugeführten Wassermenge, z.B. durch Erhöhung der Temperatur bei gleicher rel. Gasfeuchte, verändert die erzielten Werte nicht. Lediglich der Zeitraum bis zum Erreichen der für die gewählte rel. Feuchte maximalen Wasseradsorption verändert sich.

In der Literatur wird eine relative Gasfeuchte von 50 % als Optimum für die Entschwefelung angegeben *[101] [102] [103].* Hier liegt laut Chiang (2002) eine Einschichtadsorption im gesamten Porensystem der Aktivkohle vor *[134].* Ist die rel. Gasfeuchte geringer, ist nicht das gesamte Porensystem der Aktivkohle mit einem Wasserfilm belegt. Liegt die rel. Gasfeuchte über 50 %, kommt es zur Mehrschichtadsorption des Wassers. Dadurch verlängern sich die Transportwege der gelösten und dissoziierten Gase, die Gesamtreaktion (Abbildung 6) verlangsamt sich. Da bei Beginn der Versuche nicht klar war, wie sich die Gasfeuchte und die Adsorption des Wassers im Porensystem bei dotierten Aktivkohlen auf die Entschwefelungsleistung auswirkt, wurden auch Versuche mit anderen relativen Gasfeuchten durchgeführt.

Relative Gasfeuchten von 0 und 100 % sollten bei der Entschwefelung vermieden werden, da in beiden Fällen die Entschwefelungsleistung vergleichsweise niedrig ist. Bei 0 % rel. Gasfeuchte können aufgrund der geringen physikalischen Adsorptionskraft von Schwefelwasserstoff an Aktivkohle nur geringe Mengen adsorbiert werden.

Da die Schwefelwasserstoffoxidation an der trockenen Aktivkohleoberfläche vergleichsweise langsam abläuft, kommt es zu Teildurchbrüchen, wenn alle Adsorptionsstellen belegt sind.

Bei 100 % rel. Gasfeuchte ist das gesamte Porensystem der Aktivkohle mit adsorbiertem Wasser gefüllt. Die dadurch entstehenden langen Transportwege der gelösten und dissoziierten Gase führen zur Verlangsamung der Gesamtreaktion. Durch den hohen Anteil an gelöstem und dissoziiertem Schwefelwasserstoff im Wasserfilm kommt es zur Absenkung des pH-Wertes, wodurch die Löslichkeit weiter herabgesetzt wird. Ist die Löslichkeitsgrenze erreicht tritt ein Teil des zugeführten Schwefelwasserstoffes aus dem Adsorber aus.

Zudem kommt es in der Folge der hohen rel. Gasfeuchte bei geringfügiger Verringerung der Gastemperatur zur Bildung von Kondenswasser, das sich im Adsorber ansammelt. Durch den erhöhten Strömungswiderstand und die Verringerung des freien Strömungsquerschnittes in der Aktivkohleschüttung verschlechtern sich die Bedingungen für die Entschwefelung. Durch die steigende Gasgeschwindigkeit sinkt die Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung. Es kommt zu Durchbrüchen, noch vor Erreichen der maximalen Beladung.

### 5.4.2 Schwefelwasserstoffkonzentration

Durch die Erhöhung der Schwefelwasserstoffkonzentration am Eingang der Adsorber erhöhte sich die Schwefelwasserstoffbeladung. Bei 0% rel. Gasfeuchte konnte durch die Erhöhung von 1.000 auf 3.000 ppm Schwefelwasserstoff das Beladungsergebnis von 9,9 auf 16,8 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle erhöht werden. Dies entspricht einer Steigerung um 69,4 %. Bei 100 % rel. Gasfeuchte bewirkte die gleiche Steigerung der zugeführten Schwefelwasserstoffkonzentration eine Erhöhung der Beladung von 43,4 auf 56,8 g $H_2S$/ 100 g org. Aktivkohle. Dies entspricht einer Steigerung um 30,8 %.

Die Steigerung der Schwefelwasserstoffbeladung im Zuge der Konzentrationserhöhung findet demnach je nach Gasfeuchtigkeit unterschiedlich starke statt. Dies kann durch die unterschiedlichen Reaktionswege und Mechanismen bei An- und Abwesenheit von Wasser im Porensystem erklärt werden (siehe 5.4.1). Ohne die Anwesenheit von Wasser kommt es im Porensystem der Aktivkohle zur physikalischen Adsorption. Die Höhe des physikalische adsorbierten Schwefelwasserstoffes steigt mit steigender Konzentration, also mit steigendem Partialdruck, an. Durch die dadurch verursachte Aufkonzentration im Porensystem werden alle nachfolgenden Prozesse der Schwefelwasserstoffoxidation positiv beeinflusst.

Ist im Porensystem Wasser adsorbiert gehen die Gase in Lösung, bevor sie adsorbiert werden und anschließend weiter reagieren. Da die Gesamtreaktion zur Oxidation des Schwefelwasserstoffes in der Flüssigphase schneller vonstatten geht als in der Gasphase kommen hier größere Beladungswerte zustande. In diesem Falle hat die Erhöhung der Eingangskonzentration nur Einfluss auf den Lösungsvorgang des Gases im Wasserfilm. Die positive Auswirkungen der Konzentrationserhöhung sind daher bei wassergesättigtem Gasstrom geringer als bei trockenem Gas.

### 5.4.3 Sauerstoffkonzentration; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis

Um den Einfluss der Sauerstoffkonzentration zu ermitteln wurde in den durchgeführten Untersuchungen das Verhältnis zum Schwefelwasserstoffgehalt angegeben. Für die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel werden laut stöchiometrischer Berechnung pro Mol Schwefelwasserstoff 0,5 Mol Sauerstoff benötigt. Dies entspricht 0,5 ppm Sauerstoff pro 1 ppm Schwefelwasserstoff. Es war demnach bei Unterschreitung dieses Verhältnisses eine geringe bzw. keine Entschwefelungsleistung zu

erwarten. Bei höheren Konzentrationen sollte sich ein Anstieg der Entschwefelungsleistung mit steigendem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis zeigen.

In den Versuchen zeigte sich jedoch bis zum einem Verhältnis von 1:1 keine nennenswerte Entschwefelungsleistung. Die in geringem Umfang stattfindende Oxidation des Schwefelwasserstoffes wird in diesen Fällen durch bereits an der Aktivkohle adsorbierten Sauerstoff ermöglicht. Auch der mit dem Gasstrom zugeführte Sauerstoff sorgt dafür, dass ein Teil des zugeführten Schwefelwasserstoffes oxidiert wird.

Erst ab einem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 2:1 steigt die Entschwefelungsleistung an. Bei trockenem Gasstrom steigt die oxidierte Schwefelwasserstoffmenge auf 14,1 g $H_2S$/ 100 g org. AK und bei wassergesättigtem Gasstrom auf 49,9 g $H_2S$/ 100 g org. AK. Eine weitere Steigerung auf einen Sauerstoffanteil von 5:1 zeigt hingegen keine Verbesserung der Entschwefelungsleistung. Auch die beim Einsatz von Schwefelwasserstoff in Luft ($O_2$:$H_2S$ 79:1) erreichten Ergebnisse stehen nicht im Verhältnis zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes. Während sich der Sauerstoffanteil um fast das 40-fache erhöht steigt die Schwefelwasserstoffbindung lediglich um 60% auf 79,4 g $H_2S$/ 100 g org. AK an.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse sollte also ein $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 2:1 nicht unterschritten werden. Für den Einsatz der Aktivkohle zur Entschwefelung eines realen Biogasstromes kann der notwendige Sauerstoffanteil jedoch von diesem Verhältnis abweichen, da auch andere Reaktionen Sauerstoff verbrauchen können. Der für den praktischen Einsatz nötige Sauerstoffanteil kann je nach Biogaszusammensetzung schwanken und muss in gesonderten Versuchen ermittelt werden.

### 5.4.4 Innere Oberfläche

Die Größe der inneren Oberfläche einer Aktivkohle kann durch die Wahl der Ausgangsstoffe, die Zugabe von Aktivierungskatalysatoren oder Veränderungen im Herstellungsprozess bestimmt werden. Die für die Untersuchungen verwendeten Aktivkohlen wurden alle mit Hilfe der gleichen Rezeptur und unter Verwendung identischer Ausgangsstoffe hergestellt. Die Veränderung der inneren Oberfläche wurde im Herstellungsprozess durch die Erhöhung des Aktivierungsgrades erreicht.

Mit den Versuchen konnte ermittelt werden, dass die Höhe der inneren Oberfläche, bei ansonsten gleichen Ausgangsbedingungen zu einer höheren Schwefelwasserstoffbeladung führt. Es konnte bei trockenem Gasstrom die Entschwefelungsleistung um 16,67% (von 11,7 auf 13,3 g $H_2S$/100 g org. AK) und bei wassergesättigtem Gasstrom um 20,94 % von 50,4 auf 61,0 g $H_2S$/ 100 g org. AK erhöht werden. Die Steigerung der Jodzahl betrug dabei 11,03 %.

Dies zeigt, dass sich die Erhöhung der inneren Oberfläche direkt auf die Entschwefelungsleistung auswirkt. Dabei ist der Feuchtegehalt nur für die absolut erreichten Werte aber nicht für den Grad der Steigerung der Leistungsfähigkeit verantwortlich.

### 5.4.5 Temperatur

Die Temperatur kann sich, wie unter 2.5.5.1 beschrieben, auf verschiedene Bereiche der Schwefelwasserstoffbindung und -oxidation auswirken. Wie sich mit Hilfe der Untersuchungen bestätigte, können sowohl geringe als auch hohe Temperaturen positiv auf den Gesamtprozess der Entschwefelung wirken. Die Untersuchungen wurden bei 0, 50 und 100 % rel. Gasfeuchte durchgeführt. Bei allen 3 Bedingungen ergab sich ein parabelförmiger Verlauf der Entschwefelungsleistung. Je nach Feuchtegehalt des Gasstromes veränderten sich der Tiefpunkt und die Steigung der Kurve (siehe Abbildung 50).

Die Gastemperatur darf nicht einzeln, sondern muss immer in Verbindung mit der relativen Gasfeuchte betrachtet werden. Die mitgeführte Wassermenge steigt bei gleicher relativer Feuchte mit der Temperatur an. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass sich die Temperatur bei einer Gasfeuchte von 50 % die größte Auswirkung auf die Entschwefelungsleistung der Aktivkohle hat. Bei trockenem Gas wirkt sich eine Temperaturveränderung am geringsten auf die Entschwefelungsleistung aus.

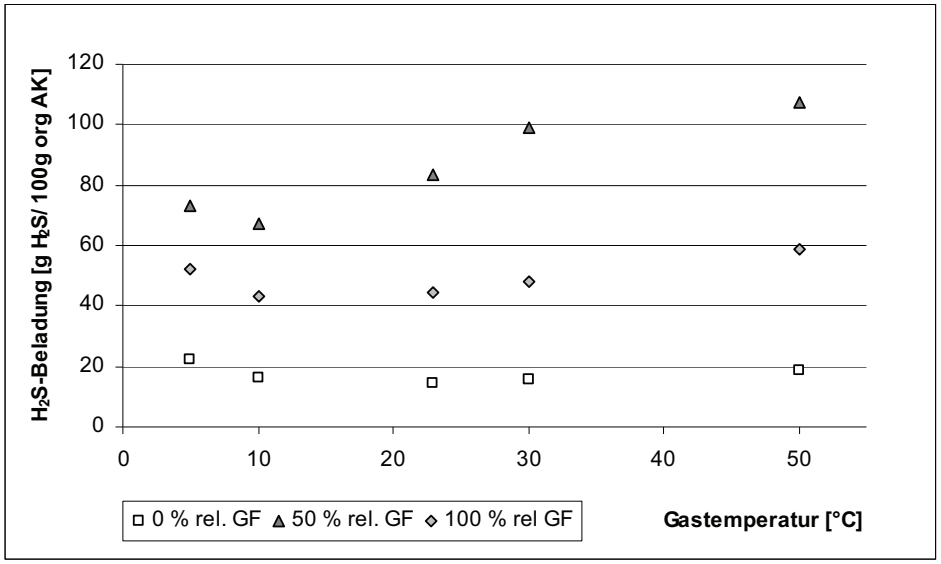


Abbildung 50: Entschweflungsleistung bei unterschiedlichen rel. Gasfeuchten und Gastemperaturen (2.000 ppm $H_2S$; 2s; $O_2$-$H_2S$-Verhältnis 2:1)

Im Ergebnis der Untersuchungen kann Folgendes festgestellt werden: Der Einfluss der Temperatur scheint im hohen, wie auch im niedrigen Bereich positiven Einfluss auf die Entschwefelungsleistung zu haben. Bei niedrigen Temperaturen werden die physikalische Adsorption und Löslichkeit der Gase im Wasserfilm begünstigt. In der Entschwefelungsleistung zeigt sich dies durch einen Anstieg der Schwefelwasserstoffbeladung bei Temperaturen kleiner 20 °C. Bei höheren Temperaturen werden die Prozesse der Chemisorption, also der verschiedenen chemischen Umwandlungsprozesse der adsorbierten Gase positiv beeinflusst, die Entschwefelungsleistung steigt bei Temperaturen größer 20 °C weiter an. Um den Temperatureffekt bei der Entschwefelung möglichst voll auszunutzen, sollte die relative Gasfeuchte bei der vorherrschenden Gastemperatur auf ca. 50% eingestellt werden.

### 5.4.6 pH-Wert

Mit Hilfe der vor der Beladung durchgeführten Säurewäsche der Aktivkohleprobe wurde der pH-Wert abgesenkt, indem ein Teil der basisch wirkenden Mineralien herausgelöst wurde. Der Effekt der Säurewäsche ist neben dem sinkenden pH-Wert auch am sinkenden Aschegehalt und der sinkenden Dichte der Proben zu erkennen. Es wurde deutlich, dass je intensiver die vorhergehende Wäsche ist, desto stärker ist auch die die pH-Absenkung. Innerhalb der Versuche ist es allerdings nicht gelungen, den pH-Wert in den stark sauren Bereich abzusenken. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der basisch wirkenden und pH-puffernden Mineralien nicht über das Porensystem erreichbar sind oder mit Hilfe der verwendeten Säure neutralisiert bzw. herausgelöst werden können.

Die mit Hilfe der vorbehandelten Proben ermittelten Ergebnisse in der Schwefelwasserstoffbeladung zeigen deutlich die Abhängigkeit der Schwefelwasserstoffoxdiation vom pH-Wert der Aktivkohle. Je niedriger der pH-Wert, desto geringer die Beladung bei gleichen Randbedingungen. Daneben war auch ein Abfall des pH-Wertes in den beladenen Aktivkohlen zu erkennen. Der pH-Wert sank bis auf 2,5 ab, was auf die

Bildung von Schwefelsäure innerhalb der Schwefelwasserstoffoxidation hindeutet. Durch die Absenkung des pH-Wertes der Ausgangskohlen wurde also nicht nur die Entschwefelungsleistung abgesenkt, sondern auch das Endprodukt der Entschwefelung hin zur Schwefelsäure verschoben. Der durch die gebildete Säure weiter absinkende pH-Wert verhindert ab einem Wert von ca. 2,5 die Lösung von Schwefelwasserstoff im Wasser und somit die weitere Bindung und Oxidation.

### 5.4.7 Verweilzeit

Die Verweilzeit ist eine wichtige Kenngröße für die Auslegung von Adsorbersystemen für den praktischen Einsatz. Aber auch für die ablaufenden Reaktionen ist die Verweilzeit von Bedeutung.

In den durchgeführten Versuchen erwies sich eine Erhöhung der Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung als positiv für die Entschwefelungsleistung. Obwohl die Aufnahme und Oxidation des Schwefelwasserstoffes nachweislich in weniger als einer Sekunde abläuft, werden zur Erreichung hoher Gesamtbeladungen höhere Verweilzeiten benötigt. Dies kann durch die Verlangsamung der Gesamtreaktion mit steigender Beladung und damit steigendem Porenverschluss begründet werden, da die Oxidationsreaktion dadurch in den Mesoporenbereich verlagert wird. *[60]*

Sowohl bei trockenem, als auch bei feuchtem Gasstrom erhöhte sich die Entschwefelungsleistung beim Anstieg der Verweilzeit. Die Entschwefelungsleistung konnte durch die Erhöhung der Verweilzeit von 2 auf 8 Sekunden bei trockenem Gasstrom um das 2,72-fache, bei 50 % rel. Gasfeuchte um das 1,64-fache und bei wassergesättigtem Gasstrom um das 1,68-fache erhöht werden. Besonders zwischen 6 und 8 Sekunden Verweilzeit zeigte sich ein starker Anstieg in der oxidierten Schwefelwasserstoffmenge.

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Abhängigkeit der Entschwefelungsleistung bei trockenem Gasstrom von der Höhe der Aufenthaltszeit wesentlich höher ist als bei feuchtem Gasstrom. Dies ist bedingt durch den unter Abwesenheit von Wasser langsamer ablaufenden Gesamtmechanismus der Entschwefelung. *[86] [87] [88] [89]*

Es zeigte sich, dass bei 0 %, bei 50 % als auch bei 100 % rel. Gasfeuchte die Schwefelwasserstoffbeladung mit steigender Verweilzeit des Gasstromes in der Aktivkohleschüttung ansteigt. So konnte die Schwefelwasserstoffbeladung bei 0% rel. Gasfeuchte von 14,1 g $H_2S$/ 100 g org. AK bei 2 s Verweilzeit auf 38,4 g $H_2S$/ 100 g org. AK bei 8 s Verweilzeit gesteigert werden. Bei 50 % rel. Gasfeuchte erhöhte sich die Entschwefelungsleistung von 83,4 g $H_2S$/100 g org. AK bei 2 s auf 136,5 g $H_2S$/100 g org. AK bei 8 s Verweilzeit. Bei 100 % rel. Gasfeuchte wurden bei einer Verweilzeit von 2 s 44,4 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle und bei 8 s von 74,5 g $H_2S$/ 100 g Aktivkohle erreicht.

### 5.4.8 Kaliumjodid-imprägnierte Aktivkohle

#### Gasfeuchte

Auch bei den mit Kaliumjodid imprägnierten Aktivkohlen spielt der Feuchtegehalt des Gases eine große Rolle. Es stellte sich bei der grafischen Darstellung je nach gewählter rel. Gasfeuchte ein parabelförmiger Verlauf der Ergebnisse dar. Die maximale Entschwefelungsleistung von 24,9 g $H_2S$/ 100 g org. Aktivkohle wurde bei einer relativen Gasfeuchte von ca. 75 %, die geringste (2,3 g $H_2S$/ 100g org. Aktivkohle) bei 0% rel. Gasfeuchte ermittelt. Die Beladung bei 100 % rel. Gasfeuchte ist mit 18,4 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle höher als bei 50 % rel. Gasfeuchte (14 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle).

Die Ergebnisse zeigen, dass für eine maximale Entschwefelungsleistung mit Hilfe der verwendeten Aktivkohle eine rel. Gasfeuchte von 75 % und damit eine Mehrschichtadsorption des Wassers im Porensystem der Aktivkohle nötig ist.

Auffällig bei der Betrachtung der Analysenwerte ist die Verringerung des pH-Wertes aufgrund der abgelagerten Endprodukte der Schwefelwasserstoffoxidation. Da bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff an Kaliumjodod-imprägnierten Aktivkohlen auch Schwefelsäure als Endprodukt entsteht, sinkt im Laufe der Beladung der pH-Wert. Dieses Phänomen war auch bei den untersuchten Proben klar zu erkennen. Es wurde außerdem deutlich, dass die Absenkung des pH-Werte von den Bedingungen der Beladung abhängig ist (siehe Abbildung 51). Bei der Bewertung der pH-Änderung wurden die ermittelten Werte als prozentuale Änderung des pH-Wertes pro g oxidiertem Schwefelwasserstoff berechnet. Bei einer rel. Gasfeuchte von 75 % trat die geringste Verminderung des pH-Wertes bezogen auf 1 g $H_2S$-Beladung auf. Dies zeigt, dass in diesem Fall die geringste Neigung zur Bildung von Schwefelsäure als Oxidationsprodukt des Schwefelwasserstoffes vorherrscht.

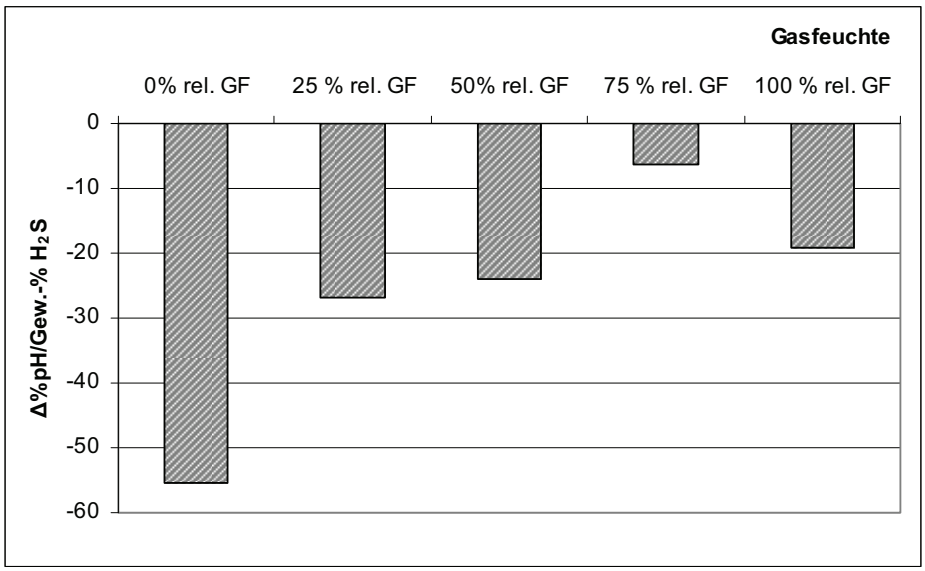


Abbildung 51: Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Beladungshöhe und der rel. Gasfeuchte (2.000 ppm $H_2S$; 2s; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1; 23 °C)

### Gastemperatur

Mit Hilfe der durchgeführten Beladungsversuche zeigte sich, dass eine Erhöhung der Temperatur bei den 3 Varianten der rel. Gasfeuchte einen positiven Effekt auf die Entschwefelungsleistung hat. So konnte bei 0% rel. Gasfeuchte durch die Erhöhung der Temperatur von 5 auf 50 °C die Entschwefelungsleistung von 1,7 auf 3,9 g $H_2S$/100 g org. AK erreicht werden. Dies entspricht einer Steigerung um 132 %. Bei einer rel. Gasfeuchte von 50 % konnte die Entschweflungsleistung um 391 % auf 41,4 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle und bei 100 % rel. Gasfeuchte um 253 % auf 47,3 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle erreicht werden. Demnach ist der Einfluss der Temperaturerhöhung je nach eingestellter relativer Gasfeuchte unterschiedlich hoch. Der größte positive Effekt wurde bei 50 % rel. Gasfeuchte erreicht.

### Verweilzeit

Bei der Variation der Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung ergab sich mit Steigerung der Verweilzeit eine Erhöhung der Entschwefelungsleistung. Es konnte bei 0% rel. Gasfeuchte eine Steigerung von 2,3 auf 29,4 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle und bei 100 % rel. Gasfeuchte von 18,4 auf 40,5 g $H_2S$/100 g org. Aktivkohle erreicht werden. Dabei konnte zwischen 4 und 8 s eine größere Steigerung der Entschwefelungsleistung ermittelt werden, als zwischen 2 und 4 s. Auffällig ist auch, dass je grö-

ßer die Verweilzeit ist, desto geringer wird der Unterschied zwischen der Beladung bei 0 und 100 % rel. Gasfeuchte. Mit einer oxidierten Schwefelwasserstoffmenge von 40,5 g $H_2S$/100 g org. AK konnte bei 8 s Verweilzeit und 100 % rel. Gasfeuchte die höchste Entschwefelungsleistung erreicht werden.

**$O_2$-$H_2S$-Verhältnis**

Die ermittelten Ergebnisse zeigen die starke Abhängigkeit der Entschwefelungsleistung vom Sauerstoffgehalt und dem Verhältnis zwischen Sauerstoff und Schwefelwasserstoff. Laut stöchiometrischer Berechnung wird für die Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel 0,5 Mol Sauerstoff je Mol Schwefelwasserstoff benötigt. Entsteht in der Oxidationsreaktion Schwefelsäure oder Schwefeldioxid so sind 2 Mol bzw. 1,5 Mol Sauerstoff je Mol Schwefelwasserstoff erforderlich.

Da laut Literatur bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff an Kaliumjodid-imprägnierter Aktivkohle neben Schwefel auch Schwefelsäure und Schwefeldioxid als Reaktionsprodukte entstehen, wird ein höherer Sauerstoffanteil als bei der reinen Oxidation zu Schwefel nötig *[60] [75]*.

Die Ergebnisse der Beladungsversuche zeigten, dass abhängig von der Gasfeuchte der Sauerstoffanteil ab unterschiedlichen Anteilen positiven Einfluss auf die Entschwefelungsleistung hat. Bei trockenem Gasstrom zeigt sich erst ab einem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 8:1 eine deutliche Verbesserung der Entschwefelungsleistung. Bei 100 % rel. Gasfeuchte ist der erste positive Effekt bereits bei einem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 1:1 deutlich erkennbar. Zwischen 2:1 und 8:1 zeigte sich nochmals eine deutliche Steigerung der Schwefelwasserstoffbeladung. Die größte Entschwefelungsleistung wurde sowohl bei 0 als auch bei 100 % rel. Gasfeuchte bei einem $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 8:1 erreicht.

### 5.4.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit Hilfe der durchgeführten Untersuchungen konnten folgende Einflussgrößen der Entschwefelungsleistung an dotierter Aktivkohle identifiziert werden:

**Reaktante Faktoren**

- Der Feuchtegehalt des Gasstromes ist von großer Bedeutung für den Prozess der Schwefelwasserstoffbindung und –oxidation. Bei einer relative Gasfeuchte von 50 % konnte jeweils die höchste Entschwefelungsleistung ermittelt werden. Der absolute Wassergehalt des Gases scheint hingegen keine Rolle zu spielen.
- Die Erhöhung der Verweilzeit des Gases in der Aktivkohleschüttung wirkt sich in einer Steigerung der Entschwefelungsleistung aus. Bei einer Verweilzeit von 8 s. konnte die höchste Schwefelwasserstoffbeladung ermittelt werden. Höhere Verweilzeiten wurden nicht untersucht, da sie für den praktischen Einsatz der Aktivkohle nicht relevant sind.
- Der laut Reaktionsgleichung und stöchiometrischer Berechnung ermittelte Wert von ca. 0,5 ppmv Sauerstoff je 1 ppmv Schwefelwasserstoff konnte mit Hilfe der Versuche nicht bestätigt werden. Es wurde ein optimaler Sauerstoffanteil von 2 ppmv pro 1 ppmv Schwefelwasserstoff ermittelt. Eine darüber hinausgehende Steigerung des Sauerstoffanteils im für Biogas relevanten Bereich zeigte kaum eine weitere Steigerung der Entschwefelungsleistung.
- Die Höhe der Schwefelwasserstoffkonzentration hatte eher einen geringen Einfluss auf das Beladungsergebnis. Jedoch konnte mit steigender Konzentration eine Erhöhung der Entschwefelungsleistung ermittelt werden. Für den praktischen Einsatz bedeutet dies, dass die Verwendung der dotierten Aktivkohle auch bei hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen möglich ist. Dabei ist jedoch auch die

zeitlich schnellere Beladung und die dadurch bedingte Verkürzung der Aktivkohlewechselintervalle zu bedenken.

- Bei der Gastemperatur wirkte sich eine Erhöhung positiv auf die Entschwefelungsleistung aus. Bei 50 °C konnte die höchste Entschwefelungsleistung ermittelt werden.

Anhand der ermittelten Ergebnisse und gefundenen Zusammenhänge konnten folgende Bedingungen als optimal für die Entschwefelung von Biogas ermittelt werden: 50 % rel. Gasfeuchte; Schwefelwasserstoffkonzentration 2.000-3.000 ppm; Gastemperatur 50 °C; Verweilzeit 8 s.; $O_2$:$H_2S$-Verhältnis 2:1. Unter Einhaltung dieser Randbedingungen konnte in abschließenden Versuchen eine Schwefelwasserstoffbeladung von 146,8 g $H_2S$/ 100 g org. AK erreicht werden.

**Intrinsische Faktoren**

- Die innere Oberfläche und damit auch der Reaktionsraum der Schwefelwasserstoffoxidation stehen in der Produktion der Aktivkohle im Zusammenhang mit der erzielbaren Ausbeute und den allgemeinen Aktivkohleeigenschaften (Dichte, Härte, Aschegehalt). Die Zusammenhänge müssen bei der Variation der inneren Oberfläche jeweils mit betrachtet werden. Bei der Entschwefelung bewirkt eine Erhöhung der inneren Oberfläche eine Verbesserung der Entschwefelungsleistung. Im Herstellungsprozess der Aktivkohle bedeutet eine Erhöhung der inneren Oberfläche gleichzeitig eine Verringerung der Ausbeute und ab einem gewissen Punkt die Verschlechterung der Aktivkohlequalität. Damit steigen die Herstellungskosten der Aktivkohle an.
- Der Einfluss des Mikroporenvolumens und des Mikroporenanteils konnte in den durchgeführten Versuchen nicht ermittelt werden. Eine genaue Analyse des Einflusses auf die Entschwefelungsleistung ist schwierig, da für die Veränderung des Mikroporenanteils die Rezepturen und Herstellungsbedingungen der Aktivkohle verändert werden müssen. Dadurch werden auch andere, für die Entschwefelungsleistung wichtige Parameter (pH-Wert, innere Oberfläche) verändert.
- Der pH-Wert und die pH-Stabilität der Aktivkohle haben wesentlichen Einfluss auf die Entschwefelungsleistung. Je höher und stabiler der pH-Wert ist, desto mehr Schwefelwasserstoff kann gebunden und oxidiert werden. Es muss dabei jedoch auch beachtet werden, dass je nach den bei der Beladung vorherrschenden Bedingungen der pH-Wert der Aktivkohle unterschiedlich stark beeinflusst wird. So bewirkt beispielsweise eine rel. Gasfeuchte von 100 % ein stärkeres Abfallen des pH-Wertes als eine geringere Feuchte.
- Die Dotierungsstoffe können als Reaktionspartner für den Schwefelwasserstoff dienen. Die dabei entstehenden Sulfat- und Sulfidverbindungen können mit Hilfe einzelner Untersuchungen anhand steigender Aschegehalte nachgewiesen werden. Der steigende Aschegehalte ist bei allen gewählten Randbedingungen der Beladung und bei allen Beladungshöhen relativ gleich hoch ausgefallen. Bei imprägnierten Aktivkohlen konnte dieser Effekt nicht festgestellt werden. Dies ist ein Indiz dafür, dass hier zum Teil andere Reaktionsmechanismen vorliegen als bei den imprägnierten Aktivkohlen. Wie der Einfluss auf die Entschwefelungsleistung genau einzustufen ist, kann anhand der durchgeführten Versuche nicht genau identifiziert werden, da eine Erhöhung der Dotierungsmenge auch immer Einfluss auf andere Aktivkohleeigenschaften, vor allem auf den pH-Wert und dessen Stabilität hat.
- Den Einfluss der Oberflächenchemie auf die Entschwefelungsleistung konnte aufgrund von Problemen in der Aktivkohleherstellung nicht eingehend untersucht werden. In den durchgeführten Untersuchungen gab es Anzeichen für einen positiven Einfluss eines erhöhten Anteils an Oberflächenoxiden auf die Entschwefe-

lungsleistung. Für die Identifizierung des Einflusses sind weiterführende Untersuchungen notwendig.

Für eine maximale Entschwefelungsleistung konnten mit Hilfe der durchgeführten Versuche folgende intrinsische Parameter ermittelt werden: Große innere Oberfläche (ohne negative Beeinträchtigung für die Qualität der Aktivkohle), stabiler basischer pH-Wert, große Menge an Dotierungsstoffen.

Bei den Untersuchungen unter Verwendung der Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohle wurden lediglich der Einfluss der reaktanten Bedingungen untersucht. Es zeigten sich prinzipiell die gleichen Zusammenhänge, wie beim Einsatz der dotierten Aktivkohle. Jedoch konnte unter Einsatz der imprägnierten Aktivkohle nicht die von der dotierten Aktivkohle gezeigte Entschwefelungsleistung erreicht werden. Die für die Erreichung der maximalen Entschwefelungsleistung einzuhaltenden Bedingungen unterschieden sich lediglich in der relativen Gasfeuchte, die bei 75 % liegen sollte, und im $O_2$:-$H_2S$-Verhältnis, dass bei imprägnierter Aktivkohle 8:1 nicht unterschritten werden sollte. Unter Einhaltung dieser als optimal identifizierten Randbedingungen konnte eine Schwefelwasserstoffbeladung von 82,5 g $H_2S$/100 g org. AK ermittelt werden.

Beim Vergleich der Leistungsfähigkeit der gewählten imprägnierten und der dotierten Aktivkohle wird deutlich, dass mit Hilfe der dotierten Aktivkohle eine weitaus größere Schwefelwasserstoffbeladung pro Tonne Aktivkohle erreicht werden kann. Im praktischen Einsatz ist daneben auch die Leistungsfähigkeit der Aktivkohle pro Volumeneinheit von Bedeutung. Dadurch wird ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Aktivkohlen in beispielsweise dem gleichen Adsorbersystem möglich. Rechnet man die ermittelten Werte der Entschwefelungsleistung auf 1 m³ Aktivkohle um, so ergibt sich bei der dotierten Aktivkohle eine Beladungshöhe von 676,3 kg $H_2S$/m³ AK und bei der imprägnierten Aktivkohle von 419,0 kg $H_2S$/m³ AK.

# 6 Großtechnischer Einsatz dotierter Aktivkohle zur Biogasentschwefelung

## 6.1 Ziel des Praxiseinsatzes

Die Übertragbarkeit labortechnisch ermittelter Daten und Zusammenhänge in die Praxis kann nicht ohne Weiteres erfolgen. Um das Verhalten und die Entschwefelungsleistung der dotierten Aktivkohlen in einem realen Biogasstrom zu ermitteln, wurde ein zwanzigmonatiger Testlauf in einer Biogasanlage durchgeführt.

In dieser Versuchszeit sollte die Funktionstüchtigkeit der dotierten Aktivkohlen im praktischen Einsatz untersucht und mit den labortechnisch ermittelten Daten und Zusammenhängen verglichen werden. Zur Auswertung der Entschwefelungsleistung wurden Betriebsdaten der Biogasanlage und Analysedaten von teilbeladenen Aktivkohlen eines der Testadsorbers genutzt.

## 6.2 Material und Methoden

### 6.2.1 Einsatzort

Der Praxistest der dotierten Aktivkohle wurde in einer Biogasanlage mit einer installierten elektrischen Leistung von 2 MW durchgeführt. Das erzeugte Biogas wird in dieser Anlage über BHKW der Firma Jenbacher in elektrische und thermische Energie umgewandelt. Aufgrund der Größe der BHKW´s wird zur Einhaltung der Abgasgrenzwerte ein Abgaskatalysator eingesetzt. Dieser bedingt eine maximale Schwefelwasserstoffbelastung des Biogases von 50 ppmv. *[135]*

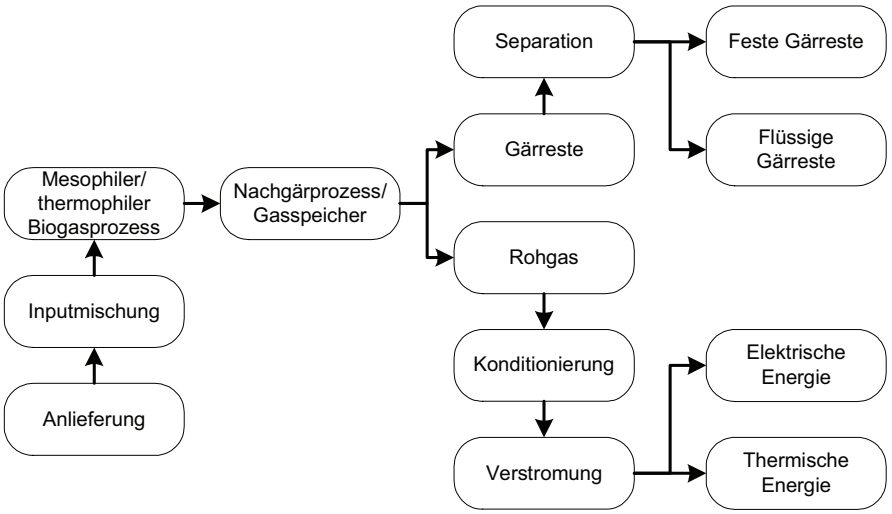


Abbildung 52: Verfahrensschema der Testbiogasanlage

Zur Erzeugung des Biogases werden in der Anlage ausschließlich pflanzliche nachwachsende Rohstoffe eingesetzt und nach dem so genannten Trockenfermentationsverfahren in einem Pfropfenstromfermenter zu Biogas umgewandelt. Bedingt durch das Verfahren (siehe Abbildung 52 und Abbildung 53), die Einsatzstoffe und die Betriebsführung der Anlage ergeben sich so große Gasmengen mit relativ geringen Schwefelwasserstoffkonzentrationen.

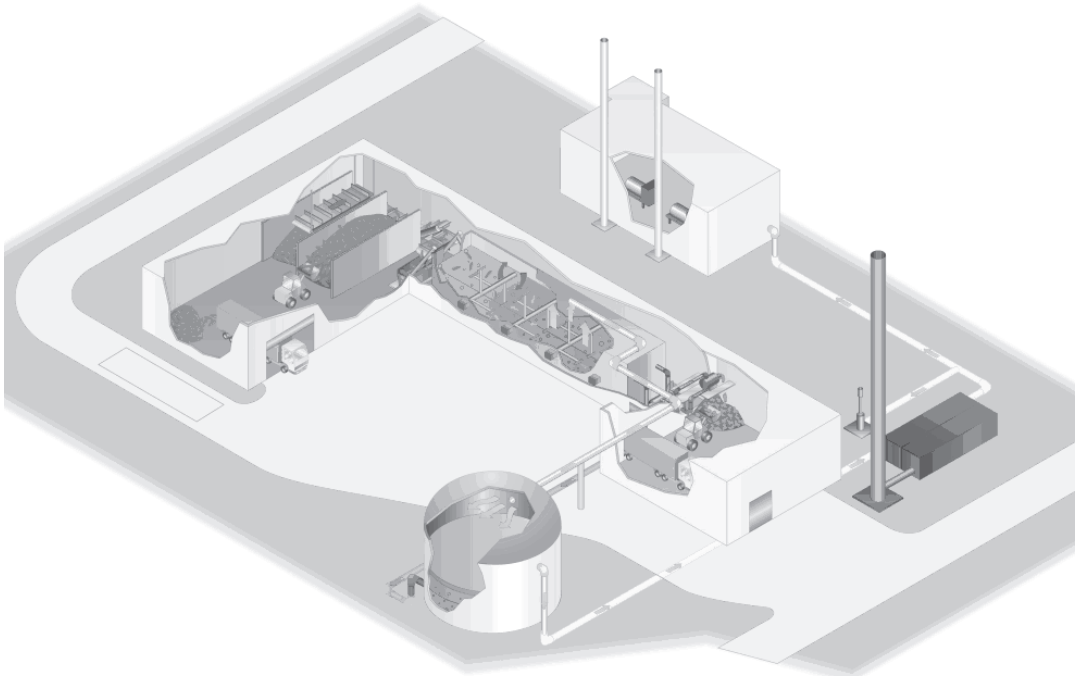

Abbildung 53: Schematische Darstellung der Biogasanlage
(Quelle: agratec Betriebsmanagement GmbH)

In der Biogasanlage wurden neben den für den Biogasprozess relevanten Daten auch die Daten der Gaszusammensetzung vor und hinter der installierten Feinentschwefelung ermittelt und dokumentiert. Hierzu wurde für das Rohgas eine stationäre Mehrgasmesseinrichtung (ADOS GmbH) genutzt, die neben der Methankonzentration auch die Kohlendioxid-, Sauerstoff- und die Schwefelwasserstoffkonzentration ermittelt. Hinter der installierten Feinentschwefelung wurde die Schwefelwasserstoffkonzentration am Ausgang jedes Adsorbers zyklisch mit Hilfe einer stationären Messeinrichtung (UAD GmbH) ermittelt. Die gewonnenen Daten wurden als 24 h Mittelwerte ermittelt und dokumentiert.

### 6.2.2 Entschwefelungssystem

Für den Einsatz im Biogasbereich wurden von der AdFiS GmbH Adsorber entwickelt, die auf die Bedürfnisse der Testanlage und der dotierten Aktivkohle zugeschnitten sind. Es handelt sich um modular aufgebaute Blechadsorber mit einem Füllvolumen von ca. 2,5 m³. Die senkrecht aufgestellten Flachbettadsorber werden horizontal durchströmt. Das Gas strömt seitwärts in den Adsorber ein, verteilt sich im Gasraum auf der Eintrittsseite und gelangt durch ein Lochblech in die Aktivkohleschüttung. Am Ende der Schüttung gelangt das entschwefelte Biogas wiederum in einen Gassammelraum und fließt durch die Gasleitung ab.

Vorteil eines Flachbettadsorbers ist die große Anströmfläche und die geringe Schütthöhe, die zu geringeren Druckverlusten und Strömungsgeschwindigkeiten führt als ein konventioneller, vertikal durchströmter Adsorber.

Vor der Feinentschwefelung in den beschriebenen Flachbettadsorbern wird das Gas mit Hilfe einer Gaskühlung getrocknet. Im Anschluss wird durch eine Druckerhöhung der für die BHKW´s 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.

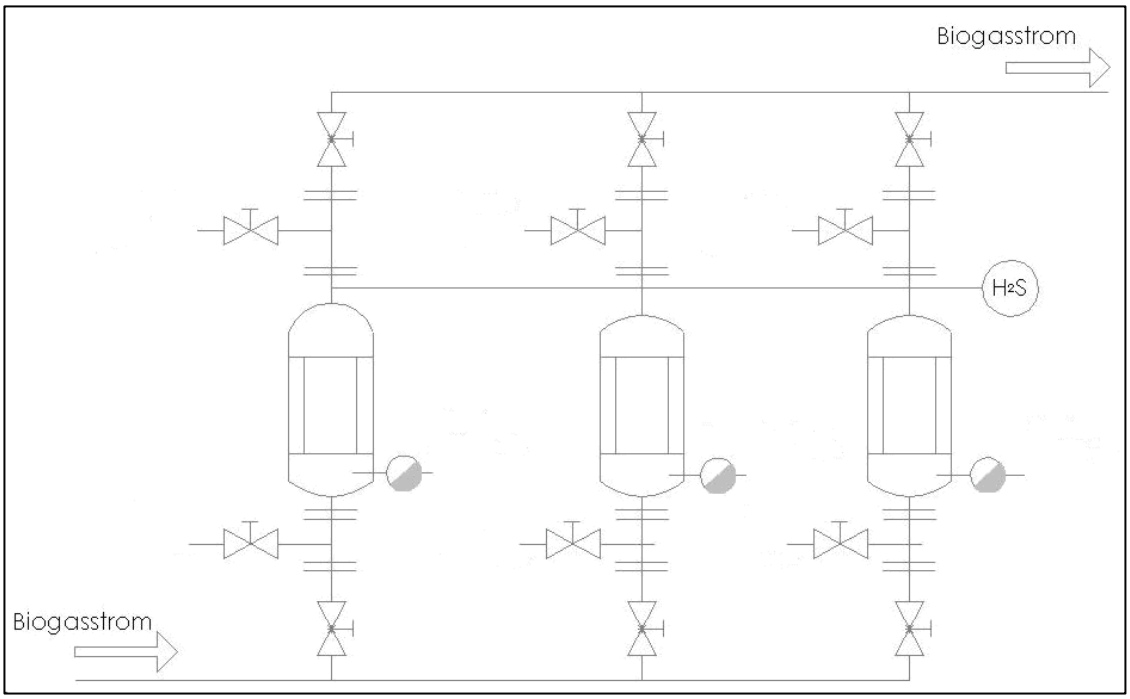


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Adsorberaufstellung und Gasverteilung (Quelle: AdFiS systems GmbH)

Abbildung 55: Entschwefelungsadsorber an der Testbiogasanlage (Quelle: AdFiS systems GmbH)

Die Gasführung innerhalb der Adsorber und die Verschaltung der drei Adsorber in der Biogasanlage erfolgte nach dem Tichelmann-Prinzip *[136].* Dabei wird durch die richtige Verschaltung der Einzelelemente eine gleichmäßige Durchströmung mit gleichen Druckverlusten an jeder Stelle des Systems erreicht. Die Länge der Zuleitung und der Ableitung muss dabei an jeder Stelle gleich sein. Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen die Aufstellung der Entschwefelungsadsorber auf der Biogasanlage. Durch die Installation der Adsorber nach dem Tichelmann-Prinzip sind weitere Maßnahmen zur gleichmäßigen Durchströmung der Adsorber, wie beispielsweise die Veränderung der Rohrquerschnitte, nicht notwendig.

Die Auslegung der gesamten Feinentschwefelung wurde auf Grundlage der Betriebsdaten der Biogasanlage vorgenommen. Die Daten sind in Tabelle 52 zusammengefasst.

Tabelle 52: Auslegung und Strömungsdaten der Entschwefelung *[135]*

| Auslegungsdaten | | |
|---|---|---|
| Volumenstrom gesamt | m³/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 | m³/h | 400 |
| Aktivkohlemenge | t | ca. 1,2 |
| Anströmfläche | m² | ca. 2 |
| Schütthöhe | m | 1 |
| Fließgeschwindigkeit (Volllast)[10] | m/s | 0,185 |
| Aufenthaltszeit (Volllast)[10] | s | 5,4 |

Für die Entschwefelung wurde auf Grundlage der vorgegebenen Betriebsdaten der Einsatz von drei ständig arbeitenden Aktivkohleadsorbern vorgesehen. Die Adsorber wurden von der AdFiS GmbH mit einer dotierten Aktivkohle gefüllt (Rezeptur entspricht der Probe 4.5 unter Punkt 4.3.5) und auf der Biogasanlage installiert. Die im Labor ermittelten Analysedaten der verwendeten dotierten Aktivkohle sind in Tabelle 53 zusammengestellt.

Tabelle 53: Auslegungsdaten der Entschwefelung und Analysedaten der eingesetzten Aktivkohle

| Aktivkohledaten | | | |
|---|---|---|---|
| Rütteldichte | | g/l | 448 |
| Jodzahl | | mg/g | 1115 |
| Asche | | Gew.-% | 14,08 |
| Flüchtige Bestandteile | | Gew.-% | 9,4 |
| pH-Wert | | | 10,3 |
| Benzolbeladung | 0,9 | Gew.-% | 37,1 |
| | 0,1 | Gew.-% | 32,5 |
| | 0,01 | Gew.-% | 27,6 |

### 6.2.3 Ermittlung der Entschwefelungsleistung und der Beladung

Zur Ermittlung der Entschwefelungsleistung und der erreichten Beladung der Adsorber mit Schwefelwasserstoff wurden die auf der Biogasanlage aufgezeichneten Betriebsdaten genutzt, die vom Betreiber der Anlage zu Auswertezwecken zur Verfügung gestellt wurden. Es wurden folgende Parameter zur Berechnung der den Adsorbern zugeführten Schwefelwasserstofffracht genutzt:

[10] Bei 30 % Porosität der Schüttung

- **Gesamtgasmenge**
  Die Gesamtgasmenge wurde an den Verbrauchszählern der vor Ort vorhandenen BHKW abgelesen. Die angegebenen Mengen stellen immer die Biogasmenge bei Betriebsbedingungen dar und müssen im Kontext mit der Gastemperatur, dem Gasdruck und der relativen Gasfeuchte betrachtet werden.

- **Schwefelwasserstoffkonzentration des Rohgases**
  Über eine stationäre Gasmessung der ADOS GmbH werden in der Anlage Methan-, Kohlendioxid-, Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffkonzentration ermittelt und als 24 h Mittelwert dokumentiert. Die Messung der Gaskonzentrationen erfolgt am Ausgang des Gärrestlagers im Rohgas. Für die Ermittlung der Gaskonzentrationen wird das Messgas getrocknet, um Messwertfehler zu vermeiden.

- **Gastemperatur**
  Die Gastemperatur wird im konditionierten Biogas ermittelt (nach Gaskühlung und anschließender Verdichtung). Sie entspricht der Temperatur, mit der das Rohgas den Adsorbern und den BHKW´s zugeführt wird. Die Temperatur wird über Temperaturfühler im Inneren der Gasleitung gemessen. Zur Dokumentierung der Daten wird der 24 h Mittelwert hinterlegt.

Mit Hilfe der folgenden Berechnungen lässt sich somit die den Adsorbern zugeführte Schwefelwasserstofffracht berechnen *[137]:*

*Gasdichte (T,p)*

$$\varsigma_{(T;p)} = \frac{p \cdot M}{R \cdot (273 + T)}$$ Formel 42

*Schwefelwasserstoffvolumen*

$$V_{H_2S} = \frac{c_{H_2S} \cdot V_{Gas}}{1000}$$ Formel 43

*Schwefelwasserstoffmasse*

$$m_{H_2S} = V_{H_2S} \cdot \rho_{(T,p)}$$ Formel 44

Zur Überwachung der Funktionsweise der Entschwefelung wurde am Einsatzort eine elektrochemische Messung der Schwefelwasserstoffkonzentration am Ausgang der Adsorber installiert (UAD GmbH). Die Messung der Konzentration erfolgte mehrfach täglich für jeden der drei Adsorber. Das Messgas wurde hierfür ebenfalls entfeuchtet und anschließend den Messzellen mit einem konstanten Volumenstrom zugeführt. Für die Protokollierung wurde der Tagesmittelwert im Betriebstagebuch der Biogasanlage hinterlegt.

### 6.2.4 Untersuchung der beladenen Aktivkohle

Zur Charakterisierung der beladenen Aktivkohle wurden die unter Punkt 3.2 beschriebenen Methoden genutzt. Außerdem wurden die beladenen Aktivkohlen einem Temperversuch[11] unterzogen. Dabei werden die getrockneten Aktivkohlen unter Luftabschluss im Muffelofen erhitzt. Die Temperatur wird auf den gewünschten Wert angehoben und für 30 Minuten gehalten. Nach der anschließenden Abkühlung der Proben im Exikator wird über eine Wiegung der Gewichtsverlust ermittelt. Aus den Ergebnissen können Rückschlüsse auf die Art der flüchtigen Verbindungen erfolgen.

In Tabelle 54 sind die gewählten Temperaturstufen zusammengestellt. Die Temperaturbereiche wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: Die erste Temperaturzone von 105 bis 200 °C diente der vollständigen Austreibung des enthaltenen

11 Versuch bei dem die Aktivkohlen unter Luftabschluss verschiedenen Temperaturen ausgesetzt werden und über den Gewichtsverlust in festgelegten Bereichen auf die Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen geschlossen wird

Wassers und aller physikalisch adsorbierter Verbindungen. Die zweite Stufe (300 °C) diente der Entfernung der vorhandenen Organik. Zwischen 300 und 950 °C kommt es zum Austreiben der abgelagerten Schwefelverbindungen. Je nach der Form des abgelagerten Schwefels, der Stärke der adsorptiven Bindung und der Höhe der Gesamtbeladung wird der Schwefel innerhalb dieses Temperaturbereiches freigesetzt. Die gewählten Temperaturbereiche wurden auf Grundlage der Siedetemperaturen verschiedener Schwefelverbindungen ausgewählt.

Tabelle 54: Temperaturstufen der Temperversuche

| Temperatur [°C] | Flüchtige Verbindungen |
|---|---|
| 200 | Wasser |
| 300 | Organik |
| 400 | Polysulfide |
| 500 | Elementarschwefel |
| 700 | stark gebundener Schwefel |
| 950 | ges.-Flüchtige |

## 6.3 Ergebnisse

### 6.3.1 Betrieb der Entschwefelung

Abbildung 56 bis Abbildung 59 zeigen die täglich verstromte Biogasmenge, die Gastemperatur und die Schwefelwasserstoffkonzentrationen (als 24-h Mittelwert). Es wird deutlich, dass während der Versuchsphase keine stationären, gleich bleibenden Bedingungen für die Entschwefelung vorherrschten. Sowohl die Gasmenge als auch die Schwefelwasserstoffkonzentration sind zum Versuchsende hin angestiegen. Dies führte zu einer ständig zunehmenden Schwefelwasserstofffracht, die der Entschwefelung zugeführt wurde (siehe Abbildung 58 und Abbildung 59).

Daneben haben sich während der Versuchsphase auch weitere, für die Entschwefelung wichtigen Parameter (Gastemperatur, Gasfeuchte und Sauerstoffgehalt) geändert. Abbildung 57 zeigt beispielsweise den Verlauf der Gastemperatur, die sich durch die Einstellungen einzelner Anlagenparameter und die Außentemperatur im Jahresverlauf ändert. Exemplarisch sind für einige Betriebsmonate relevante Parameter in Tabelle 55 zusammengestellt.

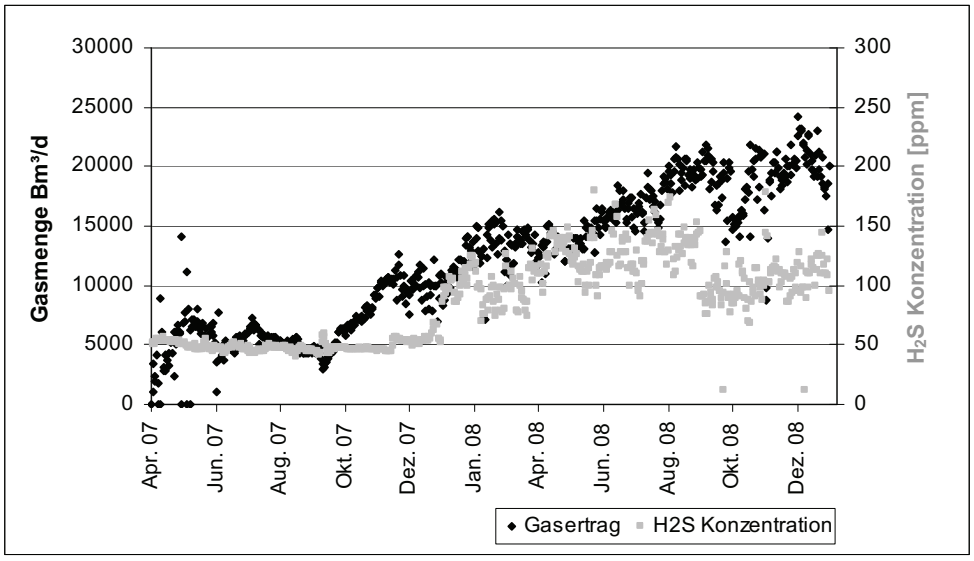


Abbildung 56: Biogasmange und Schwefelwasserstoffkonzentration der Testanlage

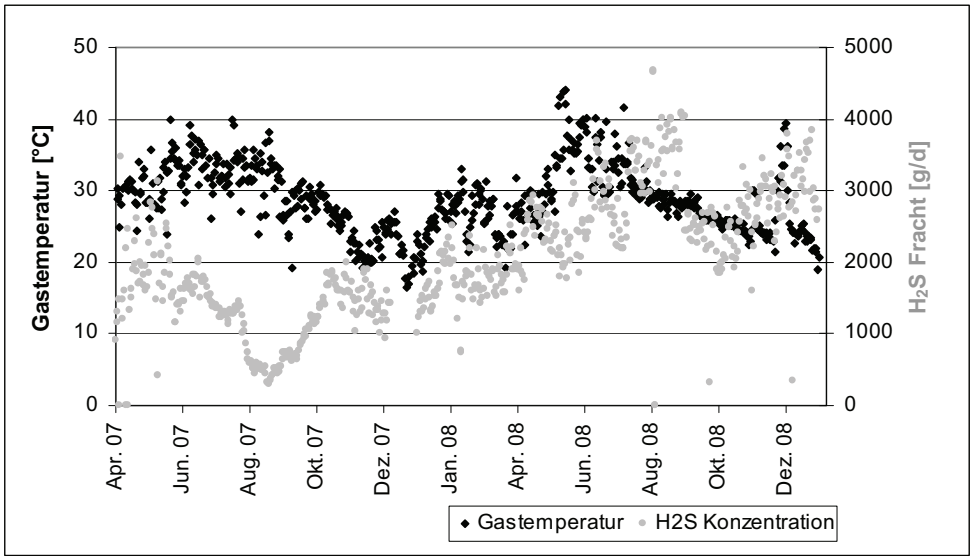


Abbildung 57: Biogasmange und Gastemperatur der Testanlage

Tabelle 55: Betriebsdaten der Entschwefelung während der Testphase

| | | Betriebsmonate der Entschwefelung | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Gesamtvolumenstrom | Bm³/d | 4.657 | 4.933 | 11.501 | 16.259 | 20.083 |
| Volumenstrom je Adsorber | Bm³/h | 65 | 69 | 160 | 226 | 279 |
| Fließgeschwindigkeit | m/s[12] | 0,03 | 0,032 | 0,074 | 0,105 | 0,129 |
| Aufenthaltszeit | s[12] | 33,23 | 31,53 | 13,5 | 9,56 | 7,74 |
| Gastemperatur an den Adsorbern | °C | 29,8 | 32,3 | 25,3 | 34,2 | 24,6 |
| Gasfeuchte an den Adsorbern | % rel. GF | ca. 58 | ca. 69 | ca. 63 | ca. 61 | ca. 66 |

Durch die installierte Kühlung und die durch die Druckerhöhung einhergehende Temperaturerhöhung des Gases konnte die relative Gasfeuchte des Biogasstromes vor den Adsorbern abgesenkt werden. Während der Versuchszeit konnten relative Gasfeuchten von 50 bis 70 % erreicht werden. Tabelle 55 zeigt die ereichten Werte. Damit liegt die Gasfeuchte leicht über dem für den Entschwefelungsprozess optimalen Bereich.

Aus den während des Betriebs aufgezeichneten Daten kann anhand der unter Punkt 6.2.3 aufgeführten Berechnungen die der Entschwefelung zugeführte Schwefelwasserstofffracht ermittelt werden. Abbildung 58 und Abbildung 59 zeigen die Fracht pro Tag und die über die Zeit aufsummierte Gesamtfracht. So ergibt sich am Ende der Versuchszeit eine Schwefelwasserstoffmenge von rund 1.300 kg. Dies entspricht einer durchschnittlichen Beladung der Aktivkohle von rund 30 %.

[12] Bei 30 % Porosität der Aktivkohleschüttung

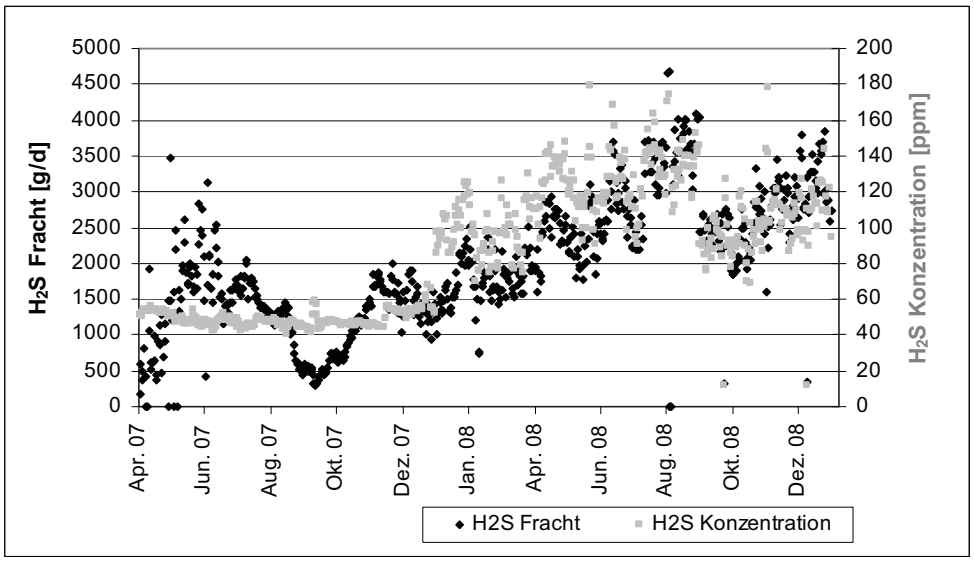


Abbildung 58: Tägliche Schwefelwasserstofffracht der Testanlage

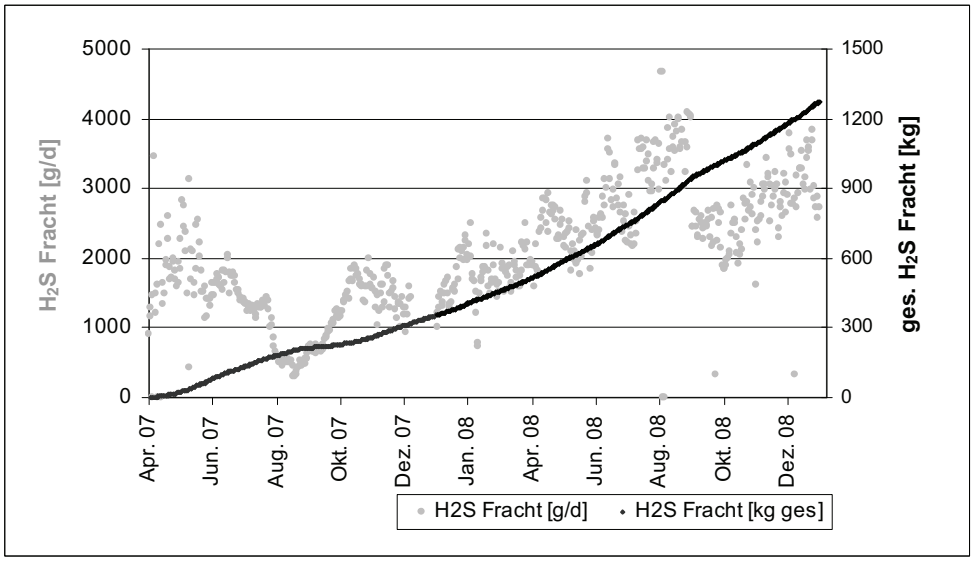


Abbildung 59: Schwefelwasserstofffracht der Testanlage

Abbildung 60 zeigt die hinter der Entschwefelung ermittelten Schwefelwasserstoffkonzentrationen. Während des ersten Betriebsmonat konnten hinter den Adsorbern Schwefelwasserstoffdurchbrüche ermittelt werden. Diese Durchbrüche entstanden aufgrund von Sauerstoffmangel im zugeführten Biogas. Anders als für die Auslegung angegeben enthält das Biogas der Testanlage unter 0,1 Vol.-% Sauerstoff. Da der Sauerstoffgehalt des Biogases nicht für den Prozess der Entschwefelung ausreicht wurde nachträglich eine Lufteindosierung installiert. Hierdurch konnte dem Biogasstrom entsprechend des aktuell vorhandenen Biogasvolumenstromes ein Luftstrom zugegeben werden, um einen ständigen Sauerstoffanteil von 0,1 – 0,3 Vol.-% einzustellen. Nach der Inbetriebnahme der Lufteindosierung konnten keine weiteren Durchbrüche von Schwefelwasserstoff detektiert werden.

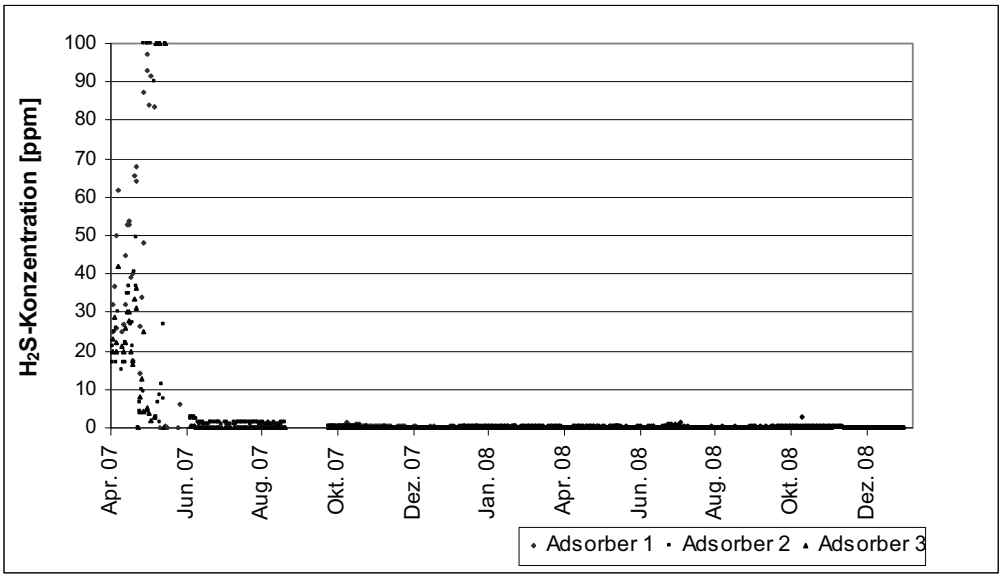


Abbildung 60: Schwefelwasserstoffkonzentration am Ausgang der einzelnen Adsorber 2007

### 6.3.2 Analyse der beladenen Aktivkohlen

Am Ende der Versuchsphase wurde einer der drei installierten Entschwefelungsadsorber außer Betrieb genommen, um die teilbeladene Aktivkohle zu untersuchen und mit der im Labor beladenen Aktivkohle zu vergleichen.

Der Adsorber wurde von der Gasstrecke getrennt und demontiert. Durch das schichtweise Abtragen der Aktivkohle konnten die Beladungszonen in mehreren Bereichen des Adsorbers optisch begutachtet und Proben für die Analyse entnommen werden. Abbildung 61 zeigt die räumliche Verteilung der entnommenen Proben.

Abbildung 61: Probenamestellen eines teilbeladenen Adsorbers

Abbildung 62 bis Abbildung 65 zeigen Aufnahmen des teilweise geleerten Adsorbers. Es wird deutlich, dass die durch die abgelagerten Schwefelverbindungen verursachte Verfärbung vom Gaseintritt zum Gasaustritt hin abnimmt. Dies zeigt schon rein optisch den Verlauf der Beladungszonen innerhalb des Adsorbers.

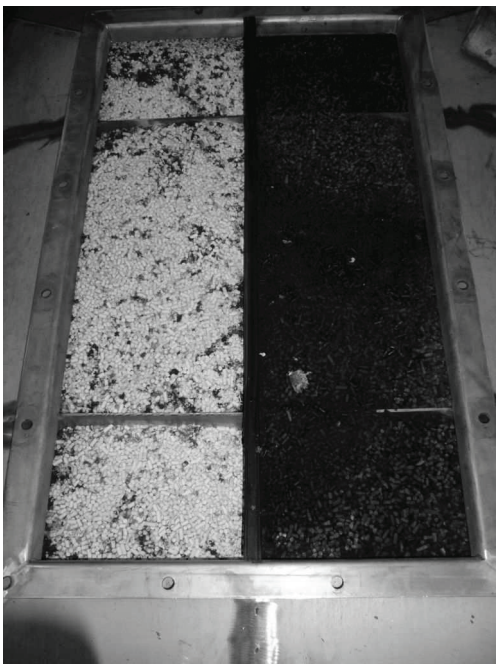

Abbildung 62: Oberste Aktivkohleschicht des Adsorbers direkt unter dem Deckel

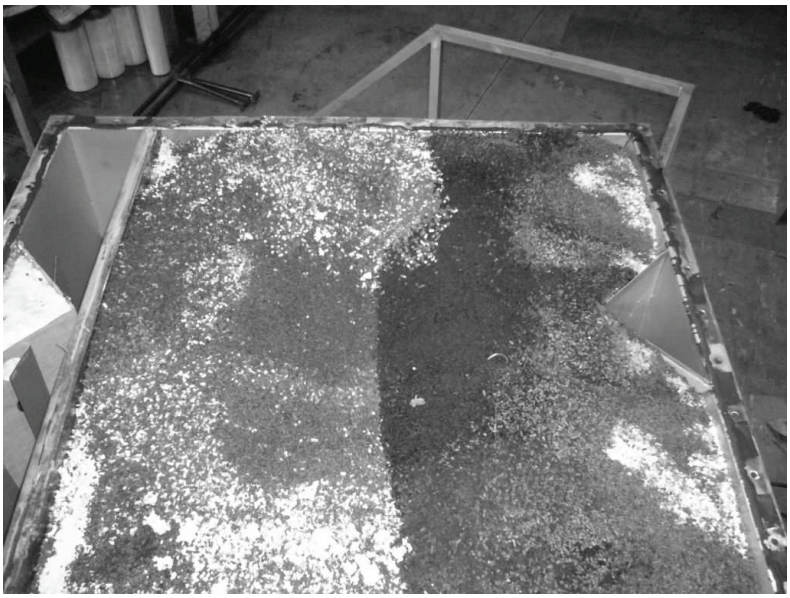

Abbildung 63: Ansicht Aktivkohle Segment 1 (oberste Schicht)

Abbildung 64: Ansicht Aktivkohle Segment 4 (unterste Schicht)

Abbildung 65: Aktivkohleproben aus dem Testadsorber mit unterschiedlich hoher Beladung

Tabelle 56: Analyseergebnisse der beladenen Aktivkohleproben (Testadsorber)

| Probe | RD | abs. Gew. Zunahme | Jodzahl | Aschegehalt | Flüchtige Verbindungen |
|---|---|---|---|---|---|
| | *g/l* | *%* | *mg/g* | *%* | *%* |
| Original | 448 | 0 | 1.115 | 14,08 | 9,4 |
| Deckel E | 846 | 88,8 | 55 | 4,49 | 51,3 |
| Deckel A | 478 | 6,7 | 787 | 6,82 | 15,8 |
| 1. Seg. E | 811 | 81,0 | 60 | 8,58 | 48,0 |
| 1. Seg. M | 576 | 28,6 | 452 | 10,43 | 25,4 |
| 1. Seg. A | 510 | 13,8 | 724 | 11,16 | 16,5 |
| 2. Seg. E | 836 | 86,6 | 85 | 10,22 | 43,8 |
| 2. Seg. M | 709 | 58,3 | 130 | 12,08 | 32,7 |
| 2. Seg. A | 577 | 28,8 | 589 | 15,15 | 17,8 |
| 3. Seg. E | 894 | 99,6 | 74 | 9,52 | 48,5 |
| 3. Seg. M | 691 | 54,2 | 135 | 11,63 | 33,1 |
| 3. Seg. A | 563 | 25,7 | 647 | 14,85 | 16,8 |
| 4. Seg. E | 766 | 71,0 | 79 | 9,62 | 43,7 |
| 4. Seg. M | 555 | 23,9 | 599 | 13,38 | 19,3 |
| 4. Seg. A | 546 | 21,9 | 706 | 15,83 | 16,1 |

Die entnommenen Proben wurden auf ihre Eigenschaften und die Höhe der Schwefelbeladung hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 56 zusammengestellt. Trägt man die Daten grafisch auf, so zeigt sich die Verteilung der unterschiedlich beladenen Zonen im Adsorber (Abbildung 66 bis Abbildung 71).

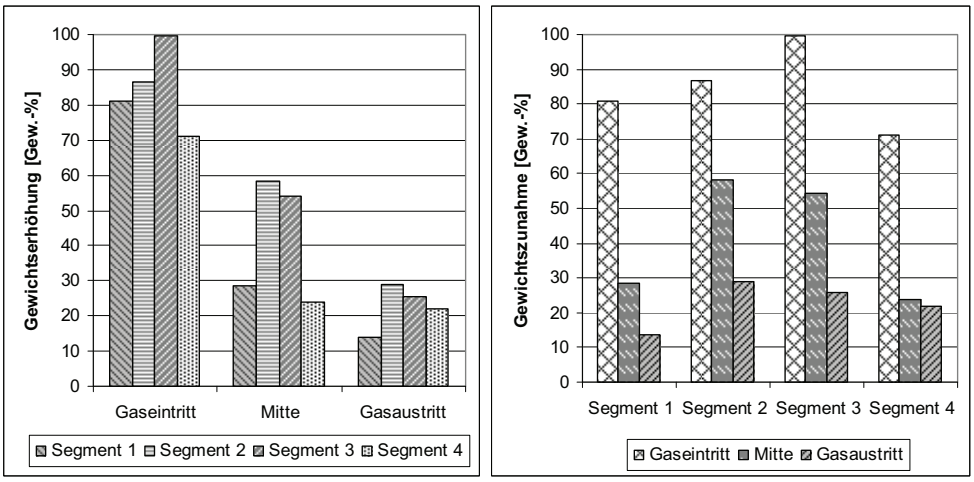


Abbildung 66: Rütteldichte der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber)

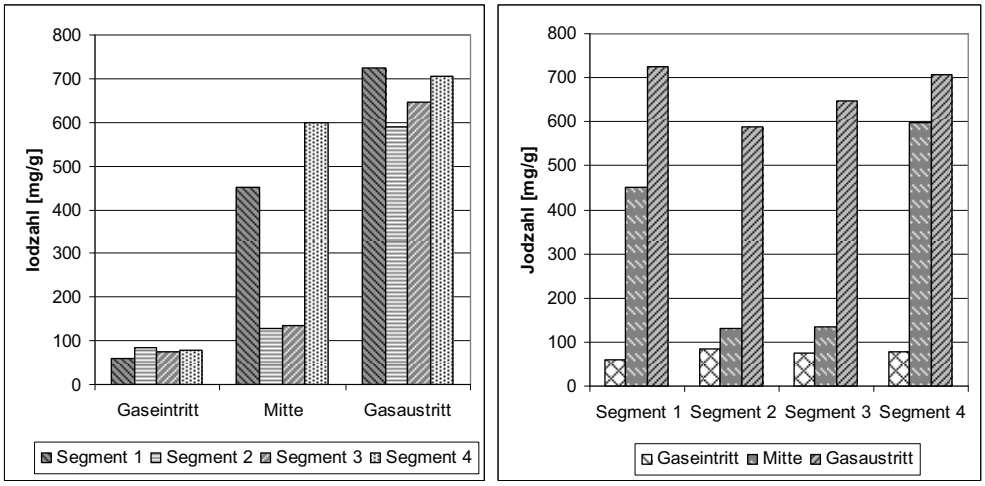


Abbildung 67: Jodzahl der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber)

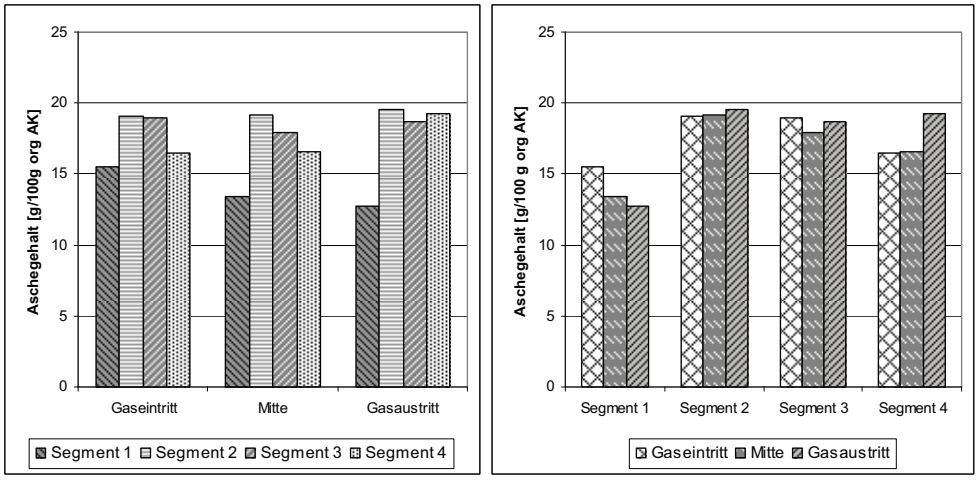


Abbildung 68: Aschegehalt der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber)

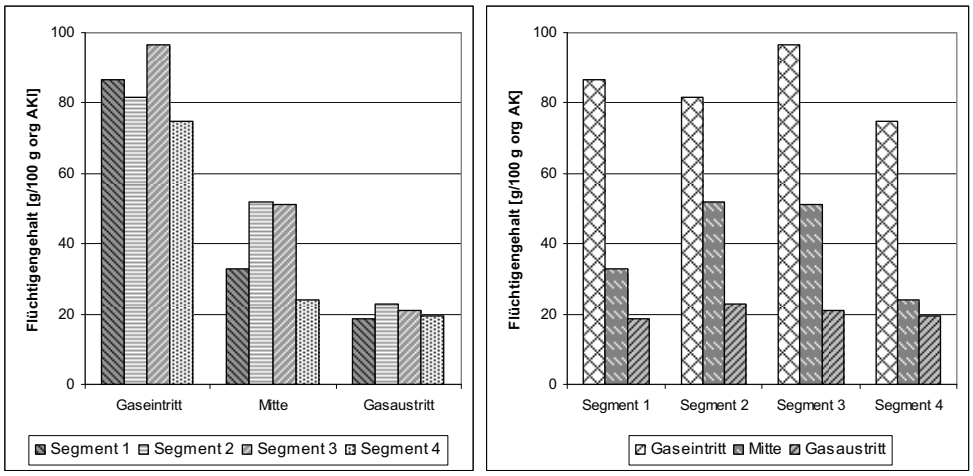


Abbildung 69: Gehalt flüchtiger Verbindungen der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber)

Anhand der Gewichtszunahme, der Abnahme der inneren Oberfläche und der Erhöhung des Flüchtigengehaltes zeigt sich die Beladung der Aktivkohle, genau wie in den Laborversuchen.

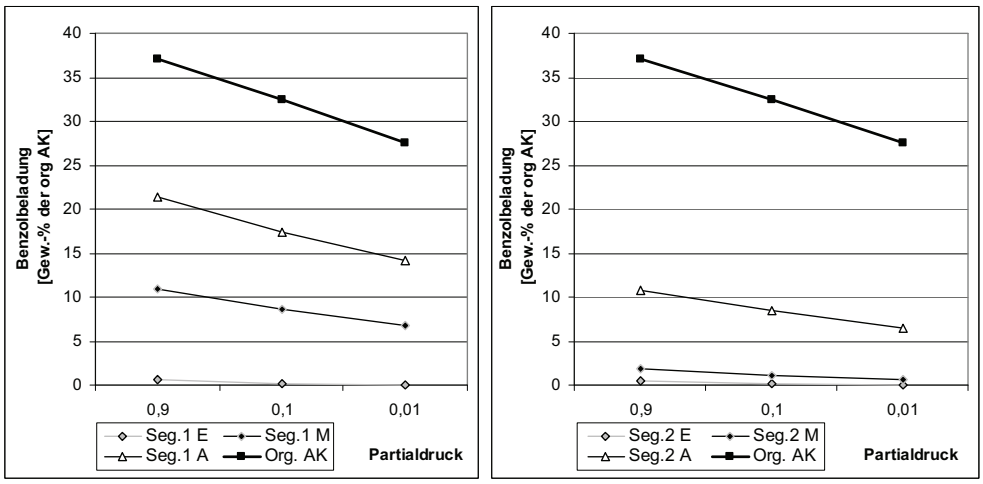


Abbildung 70: Benzolbeladung der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) Segment 1 und 2

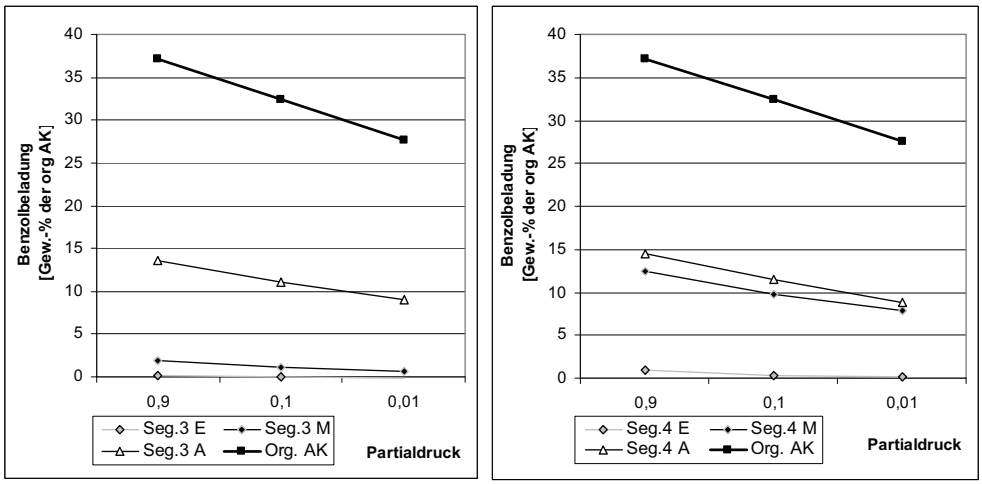


Abbildung 71: Benzolbeladung der teilbeladenen Aktivkohleproben (Testadsorber) Segment 3 und 4

Mit Hilfe der in Abbildung 70 und Abbildung 71 aufgetragenen Ergebnisse der Benzolbeladung kann der Verschluss des Porensystems durch die Ablagerung der Reaktionsprodukte der Schwefeloxidation nachvollzogen werden. Die Beladungswerte bei Partialdrücken zwischen 0,01 und 0,9 stellen die Adsorption in den Mikro- und kleinen

Mesoporen dar. Es ist deutlich erkennbar, dass die Mikro- als auch die Mesoporen vom Verschluss betroffen sind. Das Ausmaß des Porenverschlusses ist dabei eine Funktion der Beladungshöhe.

Die Veränderung der Aktivkohleeigenschaften gegenüber der unbeladenen Originalprobe rührt allerdings nicht allein von der Ablagerung von Schwefelverbindungen her. Neben anderen chemischen Substanzen bildet sich auch ein biologischer Aufwuchs, der das Gewicht erhöht, die innere Oberfläche belegt und zu veränderten Messwerten führt. Um die wahre Schwefelbeladung der Aktivkohle zu identifizieren, sind die im Folgenden beschrieben Versuche durchgeführt worden.

Es wurde über die Ermittlung des flüchtigen Anteils der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen versucht, die Schwefelbeladung der Einzelproben zu bestimmten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 72 bis Abbildung 75 grafisch dargestellt. Die ermittelten Ergebnisse wurden vor der Auswertung und grafischen Darstellung umgerechnet und normiert. Es wurden alle Ergebnisse nicht auf die eingewogene Probemenge (teilbeladen), sondern auf 100 g originale, unbeladene Kohle umgerechnet. Zudem wurden die bereits von der Originalprobe abgegebenen flüchtigen Bestandteile vom Ergebnis abgezogen, um nur die durch die Beladung erzielte Erhöhung der Flüchtigengehalte zu ermitteln.

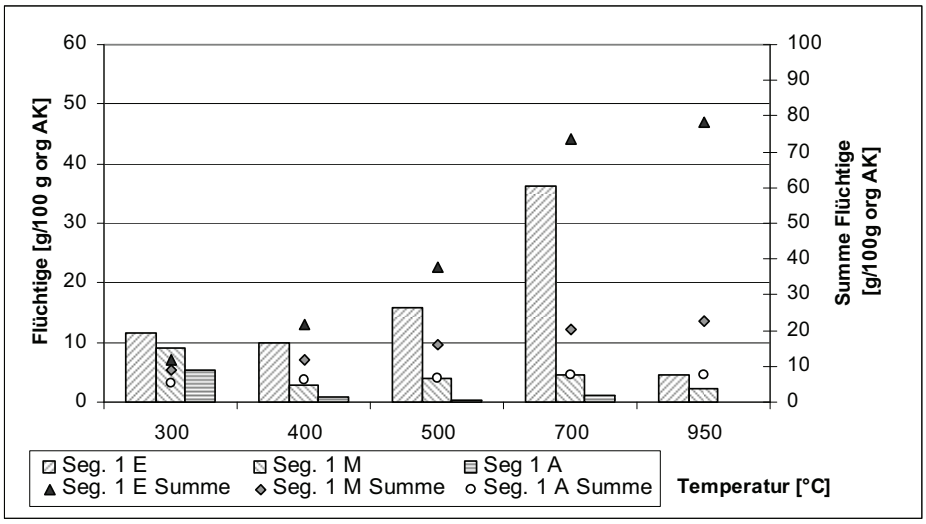


Abbildung 72: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 1

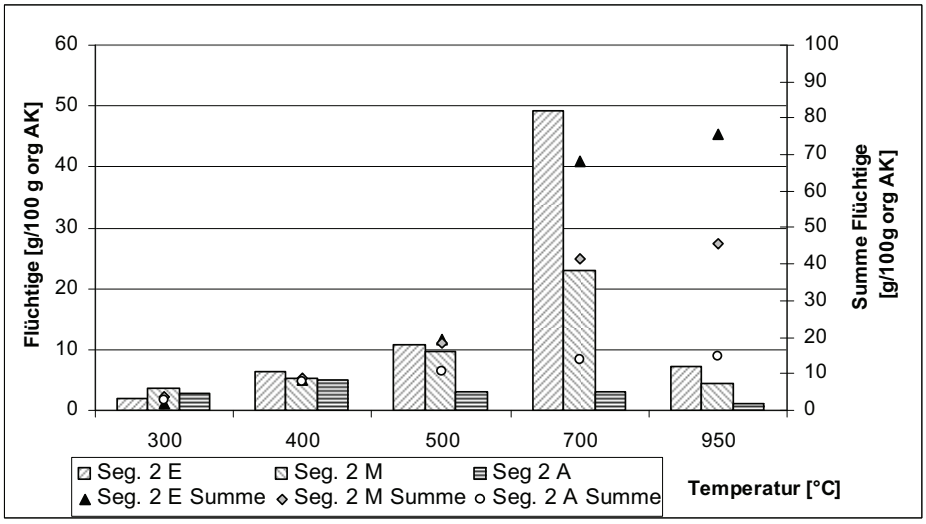


Abbildung 73: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 2

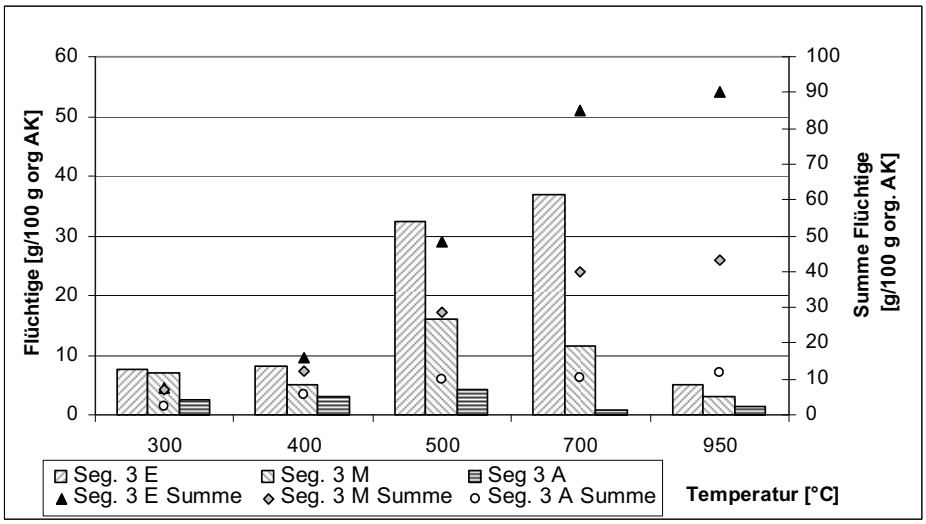


Abbildung 74: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 3

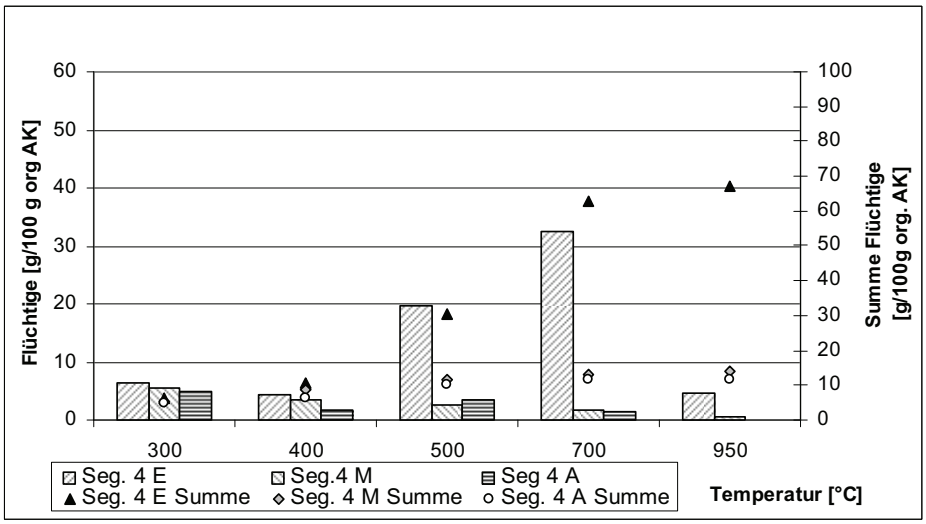


Abbildung 75: Verteilung der flüchtigen Verbindungen Segment 4

## 6.4 Auswertung/ Diskussion

Durch den beschriebenen 20-monatigen Praxiseinsatz der dotierten Aktivkohle zur Entschwefelung eines realen Biogasstromes konnte die Funktionsweise unter realen Bedingungen überprüft werden. Es zeigte sich, dass bei Einhaltung der Rahmenbedingungen (vor allem der $O_2$-Konzentration) die Entschwefelung des Biogases auf 0 ppm gewährleistet werden kann. Auch stark schwankende Betriebsbedingungen, die vor allem im Anfahrbetrieb einer Biogasanlage auftreten, stellen für die Entschwefelung 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 Schwefelwasserstoffkonzentrationen einzuhalten. Der Arbeitsauswand für eine sichere Entschwefelung mit Hilfe der eingesetzten Technik beschränkte sich in der Testanlage lediglich auf eine regelmäßige Anpassung des eindosierten Luftstromes an den steigenden Gesamtgasstrom. Die Anpassung erfolgte einmal monatlich. Für zukünftige Projekte ist eine automatisierte Anpassung der Lufteindosierung ge-

plant. Nach der Installation und Inbetriebnahme der Lufteindosierung konnte hinter der Entschwefelungseinrichtung kein Schwefelwasserstoff mehr detektiert werden.

Sowohl bei unbehandelten als auch bei imprägnierten Aktivkohlen besteht die Gefahr, dass in der Oxidationsreaktion des Schwefelwasserstoffes Schwefeldioxid und Schwefelsäure entstehen, die mit dem Gasstrom und der darin enthaltenen Feuchtigkeit aus der Entschwefelungsstufe ausgetragen werden. Diese können über die installierte Schwefelwasserstoffmessung nicht detektiert werden. Allerdings würde sich eine Freisetzung der Oxidationsprodukte des Schwefelwasserstoffes in erhöhten Schwefelwerten des Motorenöls und einer zunehmenden Verringerung des pH-Wertes (Versauerung) zeigen. Anhand der vom Anlagenbetreiber regelmäßig durchgeführten Ölanalysen konnten derartige Effekte nicht nachgewiesen werden. Ende Dezember 2008 konnte im Öl der BHKW Motoren nach rund 3.000 Betriebsstunden keine signifikante Erhöhung der Schwefelkonzentrationen oder ein Abfall des pH-Wertes festgestellt werden *[135].* Da das verwendete Öl bei Jenbacher BHKW der eingesetzten Größe im Durchschnitt eine Laufzeit von 1.000-1.500 Betriebsstunden aufweist, zeigt sich der Vorteil der eingesetzten Entschwefelung in deutlich verlängerten Ölwechselintervallen und dadurch bedingt geringeren Wartungskosten und Stillstandzeiten *[138].* Dadurch und durch die Verringerung des Analyseaufwands beim Öl ergaben sich jährliche Einsparungen von ca. 20.000 EUR. *[135]*

Da am Ende der Testphase keine Schwefelwasserstoffdurchbrüche am Ausgang der Adsorber detektiert werden konnten, wird der Langzeitversuch weiter fortgesetzt. Bis Ende 2008 konnten rund 1.300 kg Schwefelwasserstoff in der Aktivkohle umgewandelt und gebunden werden. Dies entspricht einer Beladung der Aktivkohle von rund 30 Gew.-%.

Aufgrund der durchgehend guten Funktionsweise und der erreichten Schwefelwasserstoffkonzentration von unter 1 ppm am Ausgang der Adsorber hat sich der Anlagenbetreiber entschlossen, einen Katalysator zu installieren, der die Formaldehydemissionen unter den geforderten Grenzwert absenkt. Damit können zusätzliche Einnahmen aus dem Emissionsbonus (EEG 2009) entstehen, die sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit der gesamten Biogasanlage auswirken. Des weiteren ist die Entschwefelung mit Hilfe dotierter Aktivkohle für alle weiteren Folgeprojekte geplant.

Die aus der zugeführten Schwefelwasserstofffracht berechnete Beladung spiegelte sich auch in den Ergebnissen der Laboruntersuchungen der teilbeladenen Aktivkohle wieder. Anhand der ermittelten Analysenergebnisse wird deutlich, dass sich die Hauptbeladungszone noch in der ersten Hälfte des Adsorbers befindet und daher bei gleich bleibenden Randbedingungen (Volumenstrom, Gaszusammensetzung, Gastemperatur) noch nicht mit einem Durchbruch von Schwefelwasserstoff zu rechnen ist. Es ist jedoch zu beachten, dass das zu entschwefelnde Biogas über den gesamten Jahresverlauf eine sehr hohe relative Gasfeuchte aufweist. Bisher führte dies nicht zu einer Einschränkung der Leistungsfähigkeit. Sollten sich die im Labor ermittelten Zusammenhänge auch in der Praxis widerspiegeln, vermindert ein Wassergehalt über 50 % rel. Gasfeuchte die maximale Gesamtbeladung.

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, dass die Aktivkohle an der Gaseintrittsseite am stärksten beladen ist und die Beladung mit der Fließrichtung des Gases abnimmt. Durch die Probenahme in den 4 Segmenten des Adsorbers kann auch die Durchströmung beurteilt werden. Anhand der ermittelten Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass der Adsorber relativ gleichmäßig durchströmt ist und es nicht zur Bildung von Strömungskanälen kam.

Da sich die Reaktionsprodukte der Umwandlung im Inneren des Porensystems der Aktivkohle ablagern und deren äußere Form nicht verändern, kann die Beladung

überschlägig über die Erhöhung der Aktivkohledichte ermittelt werden. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss natürlich beachtet werden, dass die Erhöhung der Dichte nur zum Teil durch die Ablagerung der Schwefelverbindungen zustande kommt. Es konnte eine mittlere Dichteerhöhung von 49,2 Gew.-% ermittelt werden, wobei die Einzelergebnisse von 13,8 bis 99,6 Gew.-% schwankten. Parallel zur Dichteerhöhung verläuft der Verschluss des Porensystems durch die Ablagerung der Reaktionsprodukte. Eine Verminderung der Jodzahl und verringerte Werte in der Benzolbeladung zeigen diesen zunehmenden Porenverschluss an.

Die ermittelten Jodzahlen, die in Korrelation zur inneren Oberfläche stehen, liegen weit unter denen der unbeladenen Aktivkohle. Durch die Ablagerung verschiedener Substanzen auf der Oberfläche der Aktivkohle konnte eine Verminderung der Jodzahl zwischen 29 % und 95 % ermittelt werden.

Der Verschluss der Poren im Mikro- und Mesoporenbereich lässt sich mit Hilfe einer Benzolbeladung der Aktivkohlen bei unterschiedlichen Partialdrücken exakter bestimmen. In den Ergebnissen zeigte sich, dass vor allem die kleinen Mikroporen vom Verschluss betroffen sind. Dies ist ein Indiz dafür, dass hauptsächlich Schwefel als Reaktionsprodukt aus der Schwefelwasserstoffoxidation im Porensystem abgelagert wird (vor allem bei der Oxidation des Schwefelwasserstoffes in den Mikroporen kommt es zur Bildung von Schwefel).

Trägt man die Ergebnisse der Benzolbeladung in Abhängigkeit von der Dichtezunahme auf (siehe Abbildung 76 und Abbildung 77), so zeigt sich jedoch, dass der Porenverschluss schneller voranschreitet, als bei den im Labor beladenen Aktivkohlen. Dies ist mit der Ablagerung anderer Reaktionsprodukte, wie beispielsweise Ammoniumverbindungen oder dem Aufwuchs von Mikroorganismen zu erklären.

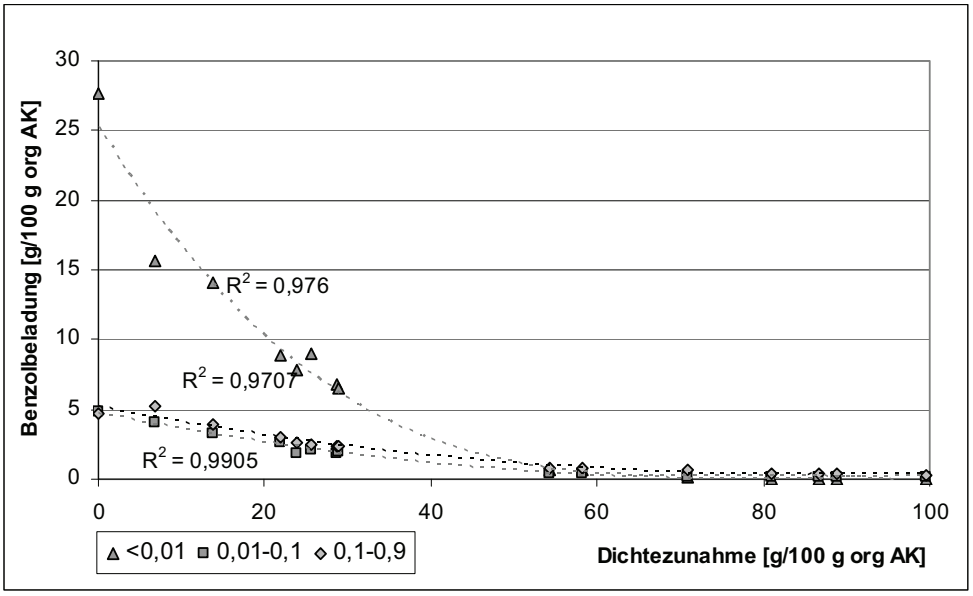


Abbildung 76: Veränderung der Benzolbeladung in Abhängigkeit der Dichtezunahme im Praxistest

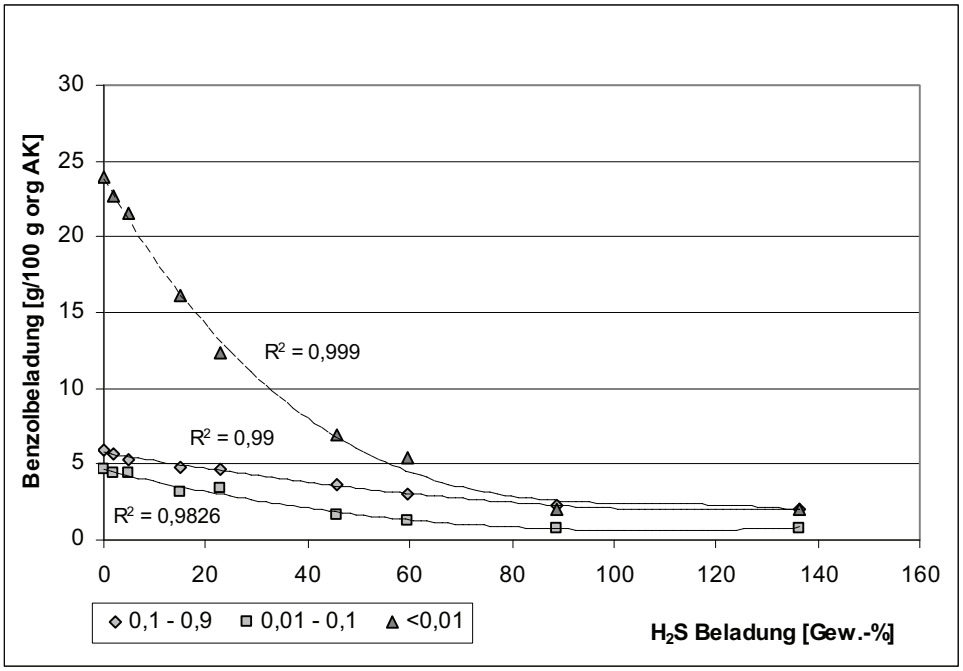


Abbildung 77: Veränderung der Benzolbeladung in Abhängigkeit der $H_2S$ Beladung im Laborversuch

Auch die Verteilung der flüchtigen Verbindungen, die mit Hilfe des beschriebenen Temperversuches ermittelt wurde, weist auf die Ablagerung von Oxidationsprodukten des Schwefelwasserstoffes hin. Geht man davon aus, dass im Bereich zwischen 400 und 950 °C der gesamte im Porensystem abgelagerte Schwefel freigesetzt wird, ergibt sich eine durchschnittliche Beladung der Aktivkohle mit 30,9% Schwefel. Die Einzelwerte der entnommenen Proben schwanken dabei zwischen 1 und 74 %.

**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 effizient zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff aus Gasströmen. Durch die übrigen im Biogas vorhandenen Spurengase (z.B. Ammoniak) ergeben sich auch konkurrierende Adsorptions- und Umwandlungsprozesse, die aber bisher keine negativen Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Entschwefelung hatten.

- Da der Testbetrieb der Entschwefelung zeitgleich mit dem Hochfahrbetrieb der Biogasanlage stattfand, traten ständig Veränderungen der Betriebsbedingungen auf. Diese Schwankungen ergaben nach Einstellung der korrekten Lufteindosierung keine Probleme 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 Rohbiogases nicht den angegebenen Gasspezifikationen entsprach. Er lag dauerhaft unter 0,1 Vol.-%. Die Notwendigkeit einer angepassten Sauerstoffmenge deckt sich im Praxiseinsatz somit mit den im Labor gefundenen Zusammenhängen.

- 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 3.000 Betriebsstunden weder eine Erhöhung der Schwefelkonzentration noch ein Abfallen des

pH-Wertes. Beides würde auf die Zufuhr von Schwefelkomponenten durch das Biogas schließen lassen. Mit Hilfe dieser Messwerte kann auch das unkontrollierte Austreten von Schwefeldioxid oder Schwefelsäure aus dem Adsorber ausgeschlossen werden. Die hohe Standzeit des Öls ergab für den Anlagenbetreiber die Einsparung von Kosten für den Ölwechsel und für Stillstandzeiten der BHKW.

- Aufgrund der durchweg nachgewiesenen Leistungsfähigkeit der Entschwefelung hat sich der Anlagenbetreiber entschlossen, einen neuen Katalysator zu installieren, um sich den Emissionsbonus des EEG zu sichern. Der Katalysator kann allerdings nur betrieben werden, wenn die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas unter 5 ppm liegt. Die zusätzlichen Einnahmen erhöhen die Wirtschaftlichkeit der Anlage und kompensieren die steigenden Kosten in anderen Bereichen. Allein durch den Emissionsbonus (1 Cent/$kW_{el}$ für die ersten 500 kW) kann so jährlich ein Mehrerlös von 40.000 EUR erzielt werden. Es wird auch geplant, alle zukünftigen Anlagen mit BHKW-Betrieb und Biomethanproduktion mit der beschriebenen Feinentschwefelung auszustatten.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge der durchgeführten Untersuchungen konnte die Leistungsfähigkeit dotierter Aktivkohle zur Entschwefelung von Gasströmen nachgewiesen werden. Sowohl in den Laboruntersuchungen als auch im 20-monatigen Praxistest zeigte sich der Vorteil der dotierten Aktivkohlen im Einsatz gegenüber handelsüblichen imprägnierten Aktivkohlen. Auch die durch die vollständige Entschwefelung erreichten Vorteile für die Biogasanlage zeigen die positiven Auswirkungen des Systems.

Durch die ermittelten Ergebnisse und die gefundenen Zusammenhänge konnte die dotierte Aktivkohle zu einem maßgeschneiderten Produkt weiterentwickelt werden, das für den praktischen Einsatz in der Biogasfeinentschwefelung zugeschnitten ist. Es wurde ein Wissensfundament geschaffen, das es ermöglicht, die Herstellung der Aktivkohle zu optimieren und diese unter geeigneten Bedingungen in technischen Adsorptionssystemen einzusetzen. Durch das gewonnene Verständnis der Abläufe und Zusammenhänge wurden wichtige Arbeitsgrundlagen für die Markteinführung und Begleitung von Feinentschwefelungsanlagen erarbeitet.

Die zu Beginn der Untersuchung bekannten Zusammenhänge zwischen den einzelnen Parametern und deren Einfluss auf die Entschwefelung an Aktivkohlen konnten bestätigt werden. Daneben wurden im Gegensatz zu imprägnierten Aktivkohlen weitere Zusammenhänge, Unterschiede im Reaktionsmechanismus und der Leistungsfähigkeit aufgedeckt.

Bezogen auf die Gesamtzielsetzung und die drei definierten Teilziele können die Ergebnisse der Untersuchungen wie folgt zusammengefasst werden:

**Weiterentwicklung der dotierten Aktivkohle zur Feinentschwefelung von Biogas:**

- Mit Hilfe des durchgeführten Screenings konnte die Weiterentwicklung der dotierten Aktivkohle in mehreren Bereichen vorangetrieben werden. Es konnte durch den Einsatz verschiedener Dotierungsstoffe und deren Kombination eine Bandbreite unterschiedlich dotierter Aktivkohlen erzeugt werden, die alle in der Lage sind, Schwefelwasserstoff aus Gasströmen zu entfernen. Es wurde letztendlich aufgrund der Verfügbarkeit, des Beschaffungspreises, der Handhabbarkeit im Herstellungsprozess und der Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung eine Kombination einer Kalium- und einer Calciumverbindung für die weiteren Untersuchungen gewählt.

- Auch der Einfluss der Dotierungsmenge auf die Aktivkohleeigenschaften und die Entschwefelungsleistung konnte ermittelt werden. Eine große Menge an eingebrachten Dotierungsstoffen bewirkt zwar eine Verbesserung der Entschwefelungsleistung, jedoch verschlechtern sich die allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Aktivkohle. Daher muss der gewählte Dotierungsgrad immer ein Kompromiss zwischen der Einhaltung physikalischer Aktivkohleeigenschaften und der Leistungsfähigkeit in der Entschwefelung sein.

- Durch die Integrierung eines dritten Dotierungsstoffes (Fe-Verbindung; 5. Versuchsreihe unter Punkt 4.3.6) konnten die physikalischen und adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle trotz hoher Dotierungsmenge verbessert werden. Die erzielte Entschwefelungsleistung übertraf die übrigen Ergebnisse. Besonders bei Verminderung des Formlingsdurchmessers konnte durch die Erhöhung des Aktivierungsgrades die Entschwefelungsleistung nochmals deutlich angehoben werden.

- Es wurde durch die gewählten Ausgangs- und Dotierungsstoffe ein zusätzlicher Vorteil für die dotierten Aktivkohlen geschaffen. Die Verwendung von chemisch unbehandelter Holzkohle als Kohlenstoffträger in Kombination mit einem zuckerwasser-basierten Bindemittel macht den Einsatz der beladenen Aktivkohlen als Düngemittelzusatz möglich *[139].* Die für Düngemittel einzuhaltenden Schwermetallgrenzwerte werden unterschritten. Alle in der Aktivkohle enthaltenen Verbindungen (C, P, N, S, Ca, K) dienen als Bestandteil von Düngestoffe der Pflanzenernährung in der Landwirtschaft. Es konnte so ein „Doppelkreislauf geschaffen werden, wie er in Abbildung 78 dargestellt ist.

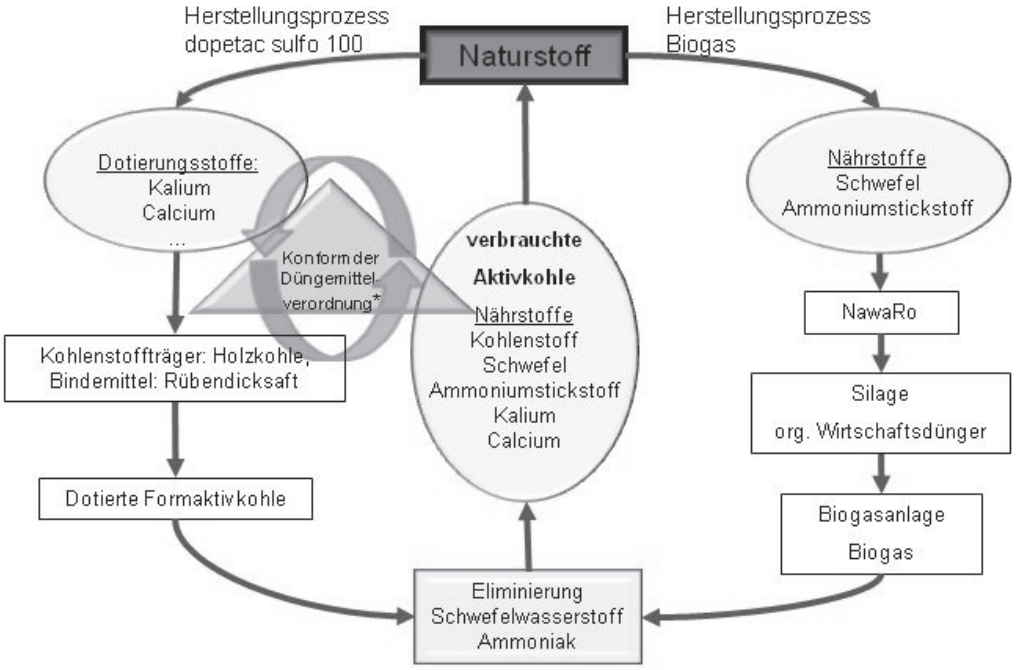


Abbildung 78: Doppelkreislauf dotierter Aktivkohle aus der Biogasentschwefelung (Quelle AdFiS GmbH)

**Quantifizierung der Entschwefelungsleistung im Labormaßstab**

- Bei den Laboruntersuchungen konnte der Einfluss verschiedener Randbedingungen auf die Entschwefelungsleistung ermittelt werden. Es zeigte sich, dass die physikalischen, chemischen und adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle selbst die Entschwefelungsleistung genau wie die äußeren Bedingungen der Beladung beeinflussen. Das Ausmaß der Beeinflussung ist dabei jedoch unterschiedlich groß.

- Als optimal für die Entschwefelung erwies sich dotierte Aktivkohle mit einer großen inneren Oberfläche (Jodzahl > 1.100 mg/g), einen möglichst stabilen basischen pH-Wert (pH-Wert 10-12) und einem hohen Anteil an Dotierungsstoffen (15-30 Gew.-%). Dabei müssen für den praktischen Einsatz aber auch die Dichte und die Härte der Aktivkohlen entsprechend hoch sein (RD 440 – 500 g/l, Stoßhärte >80%).

- Bei den Bedingungen während der Beladung zeigten eine hohe Schwefelwasserstoffkonzentration (2.000 – 3.000 ppm), ein $O_2$:$H_2S$-Verhältnis von 2:1, eine Gastemperatur von 30-50 °C und eine relative Gasfeuchte von 50 % bei einer Verweilzeit von 8 Sekunden das höchste Beladungsergebnis. Unter Einhaltung dieser Bedingungen konnte eine Schwefelwasserstoffbeladung von 146,8 g

$H_2S$/100 g Aktivkohle erreicht werden. Dabei zeigten die ermittelten Analysenwerte der beladenen Aktivkohle, dass neben der Bildung von Schwefel (messbar als Erhöhung der flüchtigen Verbindungen) auch die Bildung von Sulfat- und Sulfidverbindungen stattfindet (messbar als Erhöhung des Aschegehaltes). Dieser Effekt wird durch die direkte Reaktion der Dotierungsstoffe mit dem Schwefelwasserstoff hervorgerufen und kann unabhängig vom Beladungsergebnis und den Beladungsbedingungen ermittelt werden.

- Im Vergleich dazu konnte bei der Kaliumjodid-imprägnierten Aktivkohle in der Folge der Beladung lediglich eine Erhöhung des Flüchtigengehaltes ermittelt werden. Der zudem abnehmende pH-Wert deutet auf die Bildung von Schwefelsäure im Prozess der Schwefelwasserstoffoxidation hin.

- Neben den Unterschieden in den Analysendaten der beladenen Aktivkohlen zeigten sich auch in der Entschwefelungsleistung und der Beeinflussung durch verschiedene Randbedingungen deutliche Unterschiede zu den dotierten Aktivkohlen. Die höchste Schwefelwasserstoffbeladung (82,5 g $H_2S$/100 g Aktivkohle) konnte unter Einhaltung folgender Bedingungen ermittelt werden: $O_2$;$H_2S$-Verhältnis 8:1; Gastemperatur 50 °C, 75 % rel. Gasfeuchte, Verweilzeit 8 Sekunden.

- Vergleicht man die Leistungsfähigkeit der imprägnierten und der dotierten Aktivkohle bei gleichen Randbedingungen, so konnte unter Einsatz der dotierten Aktivkohle jeweils ein höheres Beladungsergebnis erzielt werden. Bei der imprägnierten Aktivkohle wird die Entschwefelungsleistung zudem stärker durch Veränderungen der Randbedingungen beeinflusst. Die Einflussnahme auf das Beladungsergebnis wurde wie folgt ermittelt: $O_2$:$H_2S$-Verhältnis > Verweilzeit > relative Gasfeuchte > Gastemperatur. Für die dotierte Aktivkohle konnte die Beeinflussung des Beladungsergebnisses durch die Variation der Randbedingungen in folgender Reihenfolge ermittelt werden: $O_2$:$H_2S$-Verhältnis > relative Gasfeuchte > Verweilzeit > Gastemperatur > pH-Wert der Aktivkohle > Größe der inneren Oberfläche.

**Test der Entschwefelungsleistung in realem Biogasstrom**

- Die von der dotierten Aktivkohle in den Laborversuchen ermittelte Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung zeigte sich auch im praktischen Einsatz. Innerhalb des 20-monatigen Testeinsatzes konnte nach der Optimierung des Sauerstoffgehaltes im Biogas eine vollständige Entschwefelung erreicht werden. Der große Einfluss des Sauerstoffanteils, der sich bereits in den Laboruntersuchungen zeigte, bestätigte sich so auch im praktischen Einsatz. Eine negative Auswirkung anderer Gasbestandteile konnte innerhalb der Versuchszeit nicht identifiziert werden.

- Aufgrund der relativ geringen Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas und dem Einsatz der Entschwefelung im Hochfahrbetrieb der Biogasanlage konnte innerhalb der Versuchszeit keine vollständige Beladung der Aktivkohle bis zum Durchbruch erreicht werden. Der Einsatz des Entschwefelungssystems wird auch in der Folge der beschriebenen Untersuchungen weiter begleitet.

- In der Analyse der teilbeladenen Aktivkohle am Ende des 20-monatigen Praxistests zeigten sich die gleichen Veränderungen, wie bei den im Labor beladenen Aktivkohlen. Der in Abhängigkeit von der Beladungshöhe abgesunkene pH-Wert lag immer noch im neutralen bis schwach basischen Bereich. Die absolute Erhöhung des Ascheanteils und der flüchtigen Verbindungen stimmten mit der berechneten Beladungshöhe überein.

- Für den Anlagenbetreiber der Biogasanlage zeigte sich der Vorteil der vollständigen Entschwefelung in folgenden Punkten: Der Betreuungsaufwand auch bei stark schwankenden Betriebsbedingungen war sehr gering. Durch die vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Gasstrom konnte die Anreicherung von Schwefelverbindungen im Motoröl vermieden und so die Ölstandzeit verlängert werden. Dies bedeutet längere Wartungsintervalle, geringere Wartungs- und Ölkosten sowie geringere Stillstandzeiten der BHKW.

- In der Folge der nachgewiesenen Leistungsfähigkeit der Aktivkohle plant der Anlagenbetreiber den Einsatz eines speziellen Katalysators zur Minderung der Formaldehydemissionen, der nur bei Schwefelwasserstoffkonzentrationen von unter 5 ppmv betrieben werden kann. Dies sichert ihm den Emissionsbonus laut EEG Novelle 2009 und bringt somit einen wirtschaftlichen Vorteil für den Betrieb der Biogasanlage.

**Ausblick – weiterer Forschungsbedarf**

Trotz der gewonnenen Ergebnisse und der erfolgten Weiterentwicklung der dotierten Aktivkohle bleiben einige Fragen ungeklärt, die in weiteren Untersuchungen näher betrachtet werden sollten.

So kann beispielsweise ein weiteres Screening der dotierten Aktivkohlen zur Verbesserung der allgemeinen Aktivkohleeigenschaften und der Maximierung des Dotierungsanteil zu einer weiteren Steigerung der Entschwefelungsleistung führen.

Auch theoretische Betrachtungen und weitere gezielte Untersuchungen zum Entschwefelungsverhalten bei definierten Randbedingungen können dazu dienen, die Zusammenhänge der Randbedingungen untereinander und auf die Entschwefelungsleistung weiter aufzudecken und empirisch zu beschreiben. Dadurch könnten noch bestehende Lücken im Wissen um die Vorgänge im Herstellungsprozess und im Einsatz der dotierten Aktivkohlen geschlossen werden.

Neben den durchzuführenden Laborversuchen muss auch die Funktionsweise unter realen Bedingungen weiter untersucht werden. Zunächst scheint eine weitere Betreuung des Testadsorbers und eine abschließende Bewertung der Leistungsfähigkeit nach vollständiger Beladung sinnvoll. Aber auch der Einsatz dotierte Aktivkohle in anderen Gasströmen sollte betrachtet und untersucht werden. Hier ist der Einfluss anderer Gaskomponenten, wie beispielsweise von Siloxanen in Deponiegas, ein noch ungeklärter Bereich.

Neben der Herstellung der dotierten Aktivkohle und der Optimierung des Einsatzes sollte aber auch der Punkt des Verbleibs nach dem Gebrauch nicht unbeachtet bleiben. Zwar steht einem Einsatz als Düngemittelzusatz aufgrund der verwendeten Ausgangsstoffe nichts im Weg, die endgültige Entscheidung darüber muss jedoch von den Landwirtschaftsbehörden der Bundesländer geklärt werden. Auch das Verhalten der beladenen Aktivkohle im Boden und die Verfügbarkeit der enthaltenen Nährstoffe ist bisher ungeklärt und sollte untersucht werden.

# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt, und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Textstellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Groß Wokern, 30.06.2009…… …… …Silvana Rossow……

Ort, Datum Unterschrift

# Lebenslauf

| | |
|---|---|
| Name | Silvana Rossow (geb. Polzin) |
| Geboren am | 07.05.1979 in Teterow |
| Familienstand | verheiratet |
| Nationalität | deutsch |
| Konfession | evangelisch |
| Führerschein | Klasse III, seit 1997 |

**Schulbildung**

| | |
|---|---|
| Sep. 1985 – Aug. 1991 | Besuch der Grundschule in Groß Wokern |
| Sep. 1991 – Aug 1997 | Besuch des Gymnasiums in Teterow, Abitur |

**Studium**

| | |
|---|---|
| Okt. 1997 – Nov. 2002 | Studium: Landeskultur und Umweltschutz an der Universität Rostock |
| | Fachrichtung: Abwasser-, Abfall- und Wasserwirtschaft |
| Ab. Nov. 2004 | Promotionsstudium an der agrar- und umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock |

**Beruflicher Werdegang**

| | |
|---|---|
| Aug 1999 | Praktikum im Ingenieurbüro für Bodenmechanik, Erd- und Grundbau Seidler und Lehmann GbR, Neubrandenburg |
| Sep. 1999 – Okt. 1999 | Praktikum im Ingenieurbüro für Vermessung und Kartenerstellung GONTEC, Krakow |
| Mai 2000 – Mrz 2002 | Studentische Hilfskraft für Abwasseranalytik im Rahmen der Eigenüberwachung bei der Abwasserbetriebsgesellschaft Lalendorf |
| Aug. 2000 | Praktikum im Ingenieurbüro für Tiefbauplanungen und Bauüberwachung NIT GmbH, Neubrandenburg |
| Apr. 2002 – Jun. 2003 | studentische Hilfskraft im Ingenieurbüro AKUT- Umweltschutz mbH Berlin |
| Jul. 2003 – Mai 2009 | wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT Oberhausen, in Teterow |
| Seit Juni 2009 | Angestellt bei der AdFiS systems GmbH, Teterow für den Bereich Marketing und Vertrieb |

# Thesen

**Zielsetzung der Arbeit**

Ziel der Arbeit war es eine leistungsstarke dotierte Aktivkohle für die Feinentschwefelung von Biogas zu entwickeln. Dazu waren folgende Teilziele zu erreichen:

- **Weiterentwicklung der dotierten Aktivkohle zur Feinentschwefelung von Biogas**
  - Optimierung der Aktivkohlerezeptur
  - Identifizierung möglicher Dotierungsstoffe und Dotierungsmengen
  - Optimierung der allgemeinen physikalischen und adsorptiven Eigenschaften der Aktivkohle
  - Optimierung der Entschwefelungsleistung
- **Quantifizierung der Entschwefelungsleistung im Labormaßstab**
  - Ermittlung des Einflusses verschiedener relevanter Randbedingungen auf die Entschwefelungsleistung
  - Ermittlung der maximalen Entschwefelungsleistung und der dafür notwendigen Randbedingungen
  - Vergleich der Entschwefelungsleistung und der Beeinflussung durch Randbedingungen mit einer handelsüblichen imprägnierten Aktivkohle
- **Test der Entschwefelungsleistung im realen Biogasstrom**
  - Ermittlung der Entschwefelungsleistung unter realen Bedingungen
  - Nachweis der Funktionstüchtigkeit des eingesetzten Entschwefelungssystems
  - Sicherung der vollständigen Entschwefelung
  - Optimierung der Randbedingungen zur Entschwefelung
  - Vergleich der Leistungsfähigkeit im praktischen Einsatz mit den ermittelten Laborergebnissen

**Hauptaussagen der Arbeit**

- **Unter Einsatz dotierter Aktivkohle ist die Entschwefelung von Gasströmen möglich**

  In den durchgeführten Laborversuchen und auch im praktischen Einsatz der dotierten Aktivkohle zeigte sich das Vermögen zur Entschwefelung von Gasströmen.

- **Dotierte Aktivkohle ist in der Lage, Schwefelwasserstoff durch ein Zusammenspiel verschiedener physikalischer und chemischer Vorgänge zu binden.**

  Es konnte mit Hilfe der durchgeführten Analysen nachgewiesen werden, dass der im Gas vorhandene Schwefelwasserstoff durch eine Kombination von physikalischer Adsorption, Chemisorption und katalytischer Oxidation in Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen umgewandelt wird.

- **Es ist eine vollständige Entschwefelung auf unter 1 ppm Restkonzentration möglich.**

Unabhängig von der verwendeten Schwefelwasserstoffkonzentration konnte durch die dotierte Aktivkohle vor Erreichen der maximalen Beladungshöhe eine Restkonzentration von unter 1 ppm erreicht werden.

- **Der Einsatz dotierter Aktivkohle ermöglicht auch die Aufbereitung von Biogas zu Biomethan.**

  Durch die gute und vollständige Entschwefelung können die Schwefelwasserstoffgrenzwerte für Biomethan eingehalten werden. Darüber hinaus kann auch der Anteil an Sauerstoff und Stickstoff vermindert werden, da die Entschwefelung unter Einsatz dotierter Aktivkohle nur geringe zuzudosierende Luft bzw. Sauerstoffmengen benötigt.

- **Dotierte Aktivkohle hat eine große Leistungsfähigkeit im Bereich der Schwefelwasserstoffumwandlung und -bindung.**

  Dotierte Aktivkohle hat aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, die durch den Herstellungsprozess und die Ausgangsstoffe bedingt werden, eine große Leistungsfähigkeit im Bereich der Schwefelwasserstoffelimination. Ihr Entschwefelungsverhalten weist dabei Unterschiede zu den bisher eingesetzten imprägnierten Aktivkohlen auf.

- **Durch die Optimierung der Rezeptur und des Herstellungsverfahrens wurde die Entschwefelungsleistung der dotierten Aktivkohlen weiter verbessert.**

  Im durchgeführten Screening zu möglichen Dotierungsstoffen und den Dotierungsmengen konnte eine erhebliche Steigerung der Leistungsfähigkeit bei der Entschwefelung von Gasströmen erreicht werden.

- **Dotierte Aktivkohle weist unter Einhaltung gleicher Randbedingungen eine höhere Entschwefelungsleistung als imprägnierte Aktivkohle auf.**

  In vergleichenden Untersuchungen einer handelsüblichen Kaliumiodid-imprägnierten Aktivkohle konnten die Unterschiede in der Entschwefelungsleistung klar herausgestellt werden. Bei Einhaltung gleicher Randbedingungen (Gasverweilzeit in der Aktivkohleschüttung, Gastemperatur, Gasfeuchte, Sauerstoff– und Schwefelwasserstoffkonzentration) konnten unter Einsatz der dotierten Aktivkohle wesentlich höhere Beladungsergebnisse erzielt werden als unter Einsatz der imprägnierten Aktivkohle.

- **Die Veränderung äußerer Bedingungen während der Beladung beeinflusst die Entschwefelungsleistung dotierter Aktivkohle weniger als die imprägnierter Aktivkohle.**

  Der Einfluss der äußeren Bedingungen auf die Entschwefelungsleistung stellte sich in den durchgeführten Untersuchungen für dotierte und imprägnierte Aktivkohlen unterschiedlich dar. Dabei konnten Unterschiede in der Reihenfolge der Beeinflussung (von der stärksten zur schwächsten Beeinflussung) als auch Unterschiede in der Höhe der Beeinflussung ermittelt werden.

- **Die Entschwefelung ist auch im realen Biogasstrom möglich, wobei eine Beeinträchtigung durch andere Gasbestandteile möglich ist.**

  Im durchgeführten Praxistest zur Entschwefelung mit Hilfe dotierter Aktivkohle konnte die Funktionstüchtigkeit unter realen Bedingungen überprüft werden. Es zeigte sich die gleiche Leistungsfähigkeit zur Entschwefelung. Dabei konnten auch Zusammenhänge zwischen äußeren Bedingungen und der Entschwefelungsleistung, die in den Laborversuchen ermittelt wurden, bestätigt werden.

- **Dotierte Aktivkohlen können bisher eingesetzte imprägnierte Aktivkohlen im praktischen Einsatz ersetzen.**

Bei den für imprägnierte Aktivkohlen angegebenen äußeren Bedingungen (Gaskonditionierung und Gaszusammensetzung) ist die Entschwefelung unter Einsatz dotierter Aktivkohle ohne Probleme möglich. Es können sogar höhere Gesamtbeladungen und damit längere Standzeiten erreicht werden.

- **Dotierte Aktivkohlen sind aufgrund ihrer Ausgangsstoffe unproblematischer als imprägnierte Aktivkohlen.**

  Durch den Einsatz von Holzkohle, Zucker-wasser-basierten Bindemitteln und den eingesetzten Dotierungsstoffen ist dotierte Aktivkohle toxikologisch und aus Umweltgesichtspunkten ungefährlich. Sie kann auch nach neuer Düngemittelverordnung nach Ende des Einsatzes auf landwirtschaftliche Flächen verbracht werden.

- **Beim Einsatz dotierter Aktivkohlen ergeben sich für die Biogasanlage neue Möglichkeiten der Kosteneinsparung und die Möglichkeit neuer Einnahmequellen.**

  Es ergaben sich im durchgeführten Praxistest jährliche Kosteneinsparungen im Wartungsbereich der BHKW von ca. 20.000 EUR. Es besteht außerdem die Möglichkeit einen Oxidationskatalysator nachzurüsten und sich dadurch den Emissionsbonus in Höhe von 40.000 EUR/a zu sichern.

**Wissenschaftliche Wertung und allgemeine Bedeutung der Ergebnisse**

- Es konnte durch die durchgeführten Versuche eine Weiterentwicklung der dotierten Aktivkohle in Bezug auf ihre Entschwefelungsleistung erreicht werden.

- Die Ergebnisse der Entwicklung in Rezeptur und Herstellungsprozess erleichterten den „scale up Prozess“ zur großtechnischen Herstellung dotierter Aktivkohle

- Die ermittelten Ergebnisse und gefundenen Zusammenhänge ermöglichten die Entwicklung von angepassten Adsorbersystemen zum praktischen Einsatz der Aktivkohle.

- Die Erkenntnisse zum Einfluss verschiedener Randbedingungen während der Beladung auf die Funktionsweise der dotierten Aktivkohle erleichtern die Bewertung der Einsatzmöglichkeiten. Es konnten auf der Grundlage der Ergebnisse Handlungsempfehlungen für den praktischen Einsatz abgeleitet werden.

- Die im praktischen Einsatz ermittelten Ergebnisse und die durchgehend gute Funktionsweise der Entschwefelung ermöglichen den Einstieg in den Vertrieb von Entschwefelungssystemen auf Basis dotierter Aktivkohle.

# 8 Literatur


[1] *BMU-Broschüre: Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung; 2008*

[2] *Biogas und Umwelt Ein Überblick Erfolge und Probleme der Biogasproduktion und –nutzung in Deutschland Juni 2008 Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit; Berlin*

[3] *Internetseite: http://www.mecklenburg-vorpomern.eu/cms2/Landesportal_prod/ Landesportal/ content/de/Wirtschaft_und_Investition/Wachstumsfelder _und_Zukunftsbranchen/Landwirtschaft/Nachwachsende_Rohstoffe/Biomasse-_und_Biogasanlagen/index.jsp Zugriff 04.05.09*

[4] *Biogas Daten und Fakten 2008; Agentur für Erneuerbare Energien*

[5] *von Kienle, H. Bader, E.: Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung Stuttgart: Enke 1980*

[6] *Kümmel, R.; Worch, E.: Adsorption aus wässrigen Lösungen. VEB-Verlag, Leipzig 1990*

[7] *Steinweg B. 1996 Über den Stofftransport bei der Ad- und Desorption von Schadstoffen an/ von Aktivkohlen im Bereich umweltrelevanter Gaskonzentrationen (Dissertation)*

[8] *Bandosz T.J. 2006 Activated carbon surface in enviromental remediaion Amsterdem Elsevier*

[9] *Bansal R.C., Goyal M. 2005 Activated carbon adsorption. Taylor & Francis/CRC Press*

[10] *CEFIC-86: Conseil Européen des Fédérations de l`Industrie Chimique; Testmethoden für Aktivkohlen, Verbandsveröffentlichung, 1986*

[11] *Everett; d.H.: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and surface chemestry, internationan Union of Pure ans Applied Chemistry 1972 (IUPAC-72)*

[12] *Marsh H.; Rodrigues-Reinoso F. 2006 Activated carbon Amsterdam Elsevier*

[13] *Internetseite: http://www.chemvironcarbon.com /de/aktivkohle/wasistaktivkohle 16.10.2008*

[14] *Untersuchungsergebnisse innerhalb der Forschungstätigkeit von Fraunhofer UMSICHT*

[15] *Internetseite: http://www.philippzilles.de/chemie/versuche/isoaktiv/isoaktiv. htm Zugriff 18.11.08*

[16] *Basal, R.; Donnet, J.-B.; Stoeckli, F.1988: active carbon; New Yok*

[17] *„Aktivkohle und ihre Anwendungen“ Firmenprospekt Donau Carbon GmbH & Co.KG 2008*

[18] *Internetseite: http://lexikon.meyers.de/wissen/Van-der-Waals-Kr%C3%A4fte Zugriff 12.02.09*

[19] *Internetseite: http://www.chemvironcarbon.com/de/aktivkohle/wasistakdsorption Zugriff 18.11.08*

[20] *„Adsorption – Praktikum der technischen Chemie“, Universität Oldenburg; Prof. Dr. Axel Brehm Feb. 2009*

[21] *Parsegian; V.A.: Van Der Waals Forces. A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists. Cambridge University Pr., 2006,*

[22] *Bathen, D.; Breitenbach,M. 2001: Adsorptionstechnik, Springer Verlag Berlin*

[23] *Schüth, F.: Heterogene Katalyse; Chemie in unserer Zeit (2/2006); Wiley-VCH Verlag 2006*

[24] *Internetseite: http://www.h-2-s.de/quellen.shtml Zugriff 3.11.2008*

*[25] Internetseite: http://www.schwefelwasserstoff.de/page7.php Zugriff 03.11.2008*

*[26] Internetseite: http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/schwefelwasserstoff.html Zugriff 03.11.2008*

*[27] Internetseite: http://www.mu.sachsen-anhalt.de/lau/luesa/reload.html?schadstoffe-bewertung.shtml Zugriff 3.11.2008*

*[28] Internetseite: http://www.schwefelwasserstoff.de/Quellen.html Zugriff 3.11.2008*

*[29] Internetseite: http://www.hlug.de/medien/luft/komponenten/schwefeldioxid/so2.htm zugriff 07.11.08*

*[30] Internetseite: http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/ gasekata-log/stoffe/schwefeldioxid.html Zugriff 07.11.08*

*[31] Umweltbundesamt: Informationsblatt Schwefeldioxid, 2005*

*[32] Internetseite: http://corporate.basf.com/basfcorp/img/sustainability/arbeitsmedizin /leitlinien07/BASF_medLeitlinien_D016_Schwefeldioxid_C.pdf Zugriff 07.11.08*

*[33] Internetseite: http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoff material-substanz/Schwefeldioxid.php Zugriff 07.11.08*

*[34] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. Gülzow: FNR, 2006*

*[35] Zielonka, S. 2007 Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen verfahrens zur vergärung vo Grassilage durch zweiphasige prozessführung, Biogastagung „Fort-schritt im Biogas, Stutgard*

*[36] Weiland, P., 2003: Biologie der Biogaserzeugung, ZNR Biogastagung, Bad Sassen-dorf-Ostringhausen*

*[37] Internetseite: http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/funktionsprinzip-einer-biogasanlage/biogasbildung.html 17.10.2008*

*[38] Internetseite: http://www.corntec-energie.de/das-corntec-konzept/die-technik/biogasanlagen/der-biogasprozess/ 17.10.2008*

*[39] Fachbeitrag Kleitlinghaus Umweltservice GmbH „ Der Biogasprozess“ Biogas Info-board, 2009*

*[40] „Biogasanlagen: Berechnung der Gasausbeute von Kosubstraten“; Bayrische Lan-desanstalt für Landwirtschaft, Institut für ländliche Strukturentwicklung, betriebswirt-schaft und Agrarinformatik; Zugriff 09.01.2009*

*[41] Internetseite http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/funktionsprinzip-einer-biogasanlage/zusammensetzung-von-rohbiogas.html 17.10.2008*

*[42] ATV-DVWK (Hrsg.): Merkblatt ATV-DVWK-M 363 - Herkunft, Aufbereitung und Ver-wertung von Biogasen. Hennef: GFA, August 2002*

*[43] Rettenberger, Gerhard, Stegmann, R.: Stilllegung und Nachsorge von Deponien - Schwerpunkt Deponiegas. Band 14. Stuttgart: Verlag Abfall aktuell, 2003*

*[44] DWA: Merkblatt DWA-M-299-Einsatz von Brennstoffzellen auf Kläranlagen Hennef: DWA, 2006*

*[45] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.: Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2001*

*[46] Wellinger, Arthur, Baserga, U.; Edelmann, W.; Egger, K.; Seiler, B.: Biogas-Handbuch. Aarau: Wirz, 1991*

*[47] Kroiss, H.: Anaerobe Abwasserreinigung; Wiener Mitteilungen Bd. 62; Technische Universität Wien, 1985*

*[48] Heinze, U.; Rockmann, G.; Sichting, J.: Energetische Verwertung von Biogasen, Bauen für die Landwirtschaft, Heft Nr. 3, 2000*

*[49] Böhnisch, H. 2007, Den Einsatz von Biogas von der Wärmenutzung her denken – Entwicklung von Konzepten für Bioenergiedörfer, Biogastagung „Fortschritt beim Biogas“ Stuttgart*

*[50] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Studie - Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Gülzow: FNR, 2006*

*[51] Gruber, Dr. W.: Biogas in der Landwirtschaft; Informationsbroschüre herausgegeben vom aid Infodienst e.V., 2003*

*[52] Internetseite: http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/aufbereitung/index.html Zugriff 24.11.08*

*[53] Internetseite: http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/aufbereitung/reinigung/entschwefelung-im-fermenter.html Zugriff 24.20.08*

*[54] Internetseite: http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/aufbereitung/reinigung/biotropfkoerper.html Zugriff 24.11.08*

*[55] Internetseite: http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/aufbereitung/reinigung/biowaescher.html Zugriff 24.11.08*

*[56] Franke, S.: Biogasaufbereitungsverfahren- Beitrag zum Biogas-Workshop 14.09.2007*

*[57] Hofmann, Dr. L.: Neue Entschwefelungsverfahren für Biogas; Beitrag der internationalen Fachtagung „Herstellung von Biomethan aus Biogas und dessen weitere Verarbeitung Dessau 29, 30 Nov 2007*

*[58] Henning, Klaus-Dirk; Klein, J.; Jüntgen, H.: Aktivkohle-Verfahren zur Schwefelwasserstoffentfernung. VDI-Forscungsheft Nr. 615. Düsseldorf; VDI 1983*

*[59] Kliemczak Ulrich: Untersuchung der Partialoxidation von Schwefelwasserstoff zur Trockenentschwefelung von Brenngasen. Freiberg; TU Bergakademie, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Diss. 2002*

*[60] Bandosz, T.J.: On the adsorption/ oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambiant temperatures. In: Journal of Colloid and Interface Science 246 (2002)*

*[61] Patent DE 102006025450A1; Mit Metallsalzen dotierte katalytisch aktive Formaktivkohle und deren Verwendung (2007), Anmelder Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.*

*[62] Hedden, K.; Huber, L.; RAO, B.R.: Adsorptive Reinigung von schwefelhaltigen Abgasen; VDI-Bericht Nr. 253, 1976*

*[63] Hohenwarter, Ulrich; Renetzeder, P.; Timmerer, H.: 1. Zwischenbericht des Projektes Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaeobes Biogas. Graz, Technische Universität 2003*

*[64] Richter, E.: Carbon catalysts for pollution control. In Catalysis totay Nr. 7 1990*

*[65] Göhler, T. Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Partialoxidation von Schwefelwasserstoff. Freiberg TU Bergakademie, Diplom. 2001*

*[66] Klieber, U.: Ermittlung der optimalen Einsatzbedingungen dotierter Aktivkohle zur Entschwefelung von Biogasen; Diplomarbeit Universität Roctock, 2008*

*[67] Guo, J.; Luo, Y.; Lua, A. C.; Chi, R.; Chen, Y.-L.; Bao, X.-T.; Xiang, S.-X.: Adsorption of hydrogen sulphide (H2S) by activated carbons derived from oil-palm shell; Carbon, 2007, 45(2), 330-336*

*[68] Le Leuch, L. M.; Subrenat, A.; Le Cloirec, P.: Hydrogen Sulfide Adsorption and Oxidation onto Activated Carbon Cloths: Applications to Odorous Gaseous Emission Treatments; 2003, 19(26), 10869-10877. Publisher: American Chemical Society*

*[69] Masuda, J.; Fukuyama, J.; Fujii, S.: Effects of temperature and humidity on the removal of hydrogen sulfide by activated carbon; Taiki Kankyo Gakkaishi, 1998, 33(1), 10-15*

[70] *Bagreev, A.; Adib, F.; Bandosz, T. J.: pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H2S removal from moist air streams; Carbon, 2001, 39(12), 1897-1905*

[71] *Bouzaza, A.; Laplache, A.; Marsteau, S.: Adsorption-oxidation of hydrogen Sulfide on activated carbon fibers: Effect of the composition and the relative humidity of the gas phase. Elsevier 2004*

[72] *Feng, W.; Know, S.; Borguet E.; Vidici, R.: Adsorption of hydrogen sulfide onto Activated Carbon Fibers: Effect of pore structrue and surface chemistrie, in: Environ Sci. Technol. 39, 2005*

[73] *Bagreev, A.; Adib, F.; Bandosz, T. J.: Initial heats of $H_2S$ adsorption on activated carbons. Effect of surface features; J. Colloid Interface Sci. 1999, 219(2), 327-332*

[74] *Braukmann, J.: Planung der Gasaufbereitung eines mobilen Brennstoffzellenbestandes, Diplomarbeit, Fraunhofer UMSICHT & FH Münster 2002*

[75] *Mikhalovsky, S. V.; Zaitsev, Yu. P.: Catalytic properties of activated carbons. I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulfide; Carbon 1997, 35(9), 1367-1374*

[76] *Chiang, H.-L.; Tsai, J.-H.; Tsai, C.-L.; Hsu, Y.-C.: Adsorption characteristics of alkaline activated carbon exemplified by water vapor, $H_2S$, and $CH_3SH$ gas; Sep. Sci. Technol., 2000, 35(6), 903-918*

[77] *Bagreev, A.; Bandosz, T. J.: A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons; Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(4), 672-679*

[78] *Choi, D.-Y.; Jang, S.-C.; Gong, G.-T.; Ahn, B.-S.; Choi, D.-K.: $H_2S$ adsorption characteristic of KOH impregnated activated carbons; Kongop Hwahak, 2006, 17(3), 280-285*

[79] *Xiao, Y.-H.; Wang, S.-D.; Wu, D.-D.; Yuan, Q.: Investigation of removal of low concentration hydrogen sulfide on impregnated activated carbon; Ranliao Huaxue Xuebao, 2007, 35(1), 61-65*

[80] *Huang, Y.; Zhang, J.: Research on disposal of $H_2S$ and $CS_2$ from vis cose fiber plant by adsorption and microwave regeneration; Huanjing Wuran Zhili Jishu Yu Shebei, 2005, 6(9), 72-74*

[81] *Bagreev, A.; Katikaneni, S.; Parab, S.; Bandosz, T. J.: Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide; Catalysis Today, 2005, 99(3-4), 329-337*

[82] *O. Levenspiel: Chemical Reaction Engineering. John Wiley & Sons, New York u. a. 1999*

[83] *Ghosh, K. Tellefson, E.L.: A continuous process for recovery of sulphur from natural gas containing low concentrations of hydrogen sulfide. In: The Canadian Journal of Chemical Engineering Bd. 64; 1986*

[84] *Zimmer, A.; 1999; Verbrennungslehre – Formelsammlung (FH Köln)*

[85] *Internetseite: http://www.ecea-gmbh.de/Akt_Kohle.htm Zugriffsdatum 09.05.09*

[86] *Primavera, A.; Trovarelli, A.: The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon. In: Applied catalysis 173(1998)*

[87] *MENIG, Harald: Luftreinhaltung durch Adsorption, Absorption und Oxidation. Wiesbaden: Deutscher Fachschriften-Verlag, 1977*

[88] *Dalai, a.K.; Majumdar, A.; Tollefson, E.L.: Kinetics of hydrogen sulfide oxidation on activated carbon catalysts in the pressure range of 712 - 3463 kPa and temperature range of 110 - 240 °C. In: Progress in Catalysis, 1992*

[89] *Kaliva, A.N., Smith, J.W.: Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfide by air in a fixed activated carbon bed. In: The Canadian Journal of Chemical Engineering Bd. 61 (1983)*

[90] *Huang, C.C.; Chen, C.H.; Chu, S.M.: Effect of moisture on $H_2S$ adsorption by copper impregnated activated carbon, Elsevier 2006*

[100] *Chiang, H.L.; Tsai, j.H.; Tsai, C.L.; Hsu, Y.C.: Adsorption Characteristics of alkaline activated carbon exemplified by water vapor, $H_2S$ and $CH_3SH$ Gas; in: Separation Science and technologie 35, 2000*

[101] *Jonas, L.A.; Rehrmann, J.A.: The kinetics of adsorption of organophosphous vapor from Mixture by activated carbon; in Carbon 10, 1972*

[102] *Barton, S.S.; Evans, M:J:B:; Harrison B:H:: Surface studies an Coarbon: Water Adsorption on Polyviylidene Chloride Carbon; In J. Colloid. Interface Sci 45; 1972*

[103] *Stoeckli, H.F.; Kraehenbuel, F.; Morel, D.: The Adsorption of Water by active Carbons in relation of the enthalpy of Immersion; in Carbon 21, 1983*

[104] *Yang, A.; Tollefson, E.L.: Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfise: Process optimizing and kinetic studies. In: The Canadian Journal of Chemical Engineering Bd. 76 (1998)*

[105] *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Hollemann Wiberg 1971 71-80. Auflage*

[106] *Internetseite: http://lexikon.calsky.com/de/txt/r/rg/rgt_regel.php Zugriff 15.01.09*

[107] *Internetseite: http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_loesung.html Zugriff 15.01.09*

[108] *physikalsich-chemisches Praktitum I „Adsorption"; Institut für Chemie Uni Graz 15.01.09*

[109] *Fisher, F.; Kraus, H.: Reaktion des Schwefelwasserstoffes bei der Sorption an Aktivkohle aus sauerstoffreichen Gasen. In: Chemie-Ing.-Techn., 36. Jahrgang Nr. 9 (1964)*

[110] *Bathen, D; Breitenbach, M. 2001: Adsorptionstechnik; Springer-Verlag Berlin*

[111] *KAST, W.: Adsorption aus der Gasphase. Weinheim: VCH 1988*

[112] *ADIB, F.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T.J.: Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbon on Adsorption of Hydrogen Sulfide, in Journal of Colloid and Interface Science 214, 1999*

[113] *Mikrobiologische Reduktion des $H_2S$-Gehaltes von Biogas, Dipl.-Ing. Ralf Schneider ATZ-EVUS Salzbach Rodsenberg Zugriff 15.01.09*

[114] *LI, K.T.; YEN, C.S.; Shyu, N.S.: Mixed-metal oxide catalysts containing iron for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur, Appl. Catal. A. 1997*

[115] *Prüfnorm der AdFiS products GmbH: Adfis prüfnorm AdFiS TM 04 Ermittlung der Schüttdichte*

[116] *DIN ISO 797/11; Deutsches Institut für Normung e.V.; Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe - Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte, Teil 11, Beuth-Verlag, 1983*

[117] *Prüfnorm der AdFiS products GmbH: Adfis TM 02 Bestimmung der Stoßhärte*

[118] *DIN 51 718-78; Deutsches Institut für Normung e.V., Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Wassergehaltes Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1978*

[119] *DIN 51 719-78; Deutsches Institut für Normung e.V., Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes; Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1978*

[120] *DIN 51720-78: Deutsches Institut für Normung e.V., Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen; Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1978*

[121] *AWWA B 600: The American Water Works Association; AWWA Standard for Activated Carbon - Powdered Activated Carbon; The American Water Works Association, 1978*

[122] *ASTM D 5228-92; American Society for Testing and Materials; Standard Test Method for Determination of the Butane Working Capacity of Activated Carbon; Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 1992*

[123] *[DIN 66 133] Deutsches Institut für Normung e.V.; ABestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion, Beuth-Verlag, 1993*

[124] *Prüfnorm der AdFiS products GmbH: AdFiS 07a Bestimmung der Benzolbeladung*

[125] *Internetseite http://www.suedzucker.de/produkt/schema/index.shtml Zugriff 17.02.09*

[126] *Internetseite: http://www.melasse.de/herkunftvonmelasse.html Zugriff 17.02.09*

[127] *Internetseite: http://www.deutsche-melasse.de/Zuckerruebenmelasse_Herstellung.108.0.html Zugriff 17.02.09*

[128] *Römpp Melasse: Römpp´s Chemielexikon in Bändern, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992*

[129] *Bagreev.A.; Bandosz, T.J.: Study of hydrogen sulfide adsorption on activated carbon using inverse gas chromatography at Infinite dilution. In: Journal of Physical Chemestry. 2000*

[130] *Persönliche Information AdFiS products GmbH, 2009*

[131] *D. Sonntag, D. Heinze: Sättigungsdampfdruck- und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis. 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982*

[132] *Internetseite: http://www.jens-voigtlaender.de/wissen/lexikon/saettigungsmenge.htm Zugriff 03.12.08*

[133] *Truong, L.V.-A.; Abatzoglou, N.: A $H_2S$ reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector, In: Biomass and Bioenergy 29, 2005*

[134] *Chiang, H.L.; Tsai, J.H.; Chang, G.M.; Hus, Y.C.: Adsorption Kinetic characteristics of $H_2S$ on activated carbon. In Adsorption 8, 2002,*

[135] *Persönliche Information der agratec Betriebsmanagement GmbH 2007; 2009*

[136] *Internetseite: http://www.heiz-tipp.de/modules.php?name=Encyclopedia& op=content&tid=415&tichelmann-prinzip Zugriff 09.02.09*

[137] *Das Große Tafelwerk; Volk & Wissen Verlag 1999 Berlin*

[138] *Persönliche Information von Herrn Wittek Baywa GmbH 10.02.09*

[139] *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsstoffen; DüMV 16.12.2008*

[140] *Patent DE 102004033561; Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohlen (2004), Anmelder German Carbon Teterow GmbH und Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.*