SCIENCE BRUNCH

www.klimafonds.gv.at

KURZZEIT-KONTAKTVERFAHREN ZUR ENTSCHWEFELUNG ERNEUERBARER GASFÖRMIGER ENERGIETRÄGER

FFG 834.459 NEUE ENERGIEN 2020 – 5.AS
09/2012 – 08/2014

DI DR. MICHAEL HARASEK

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Institut für Chemische Technologien und Analytik

klima+ energie fonds

FFG

axiom ANGEWANDTE PROZESSTECHNIK GES.M.B.H.

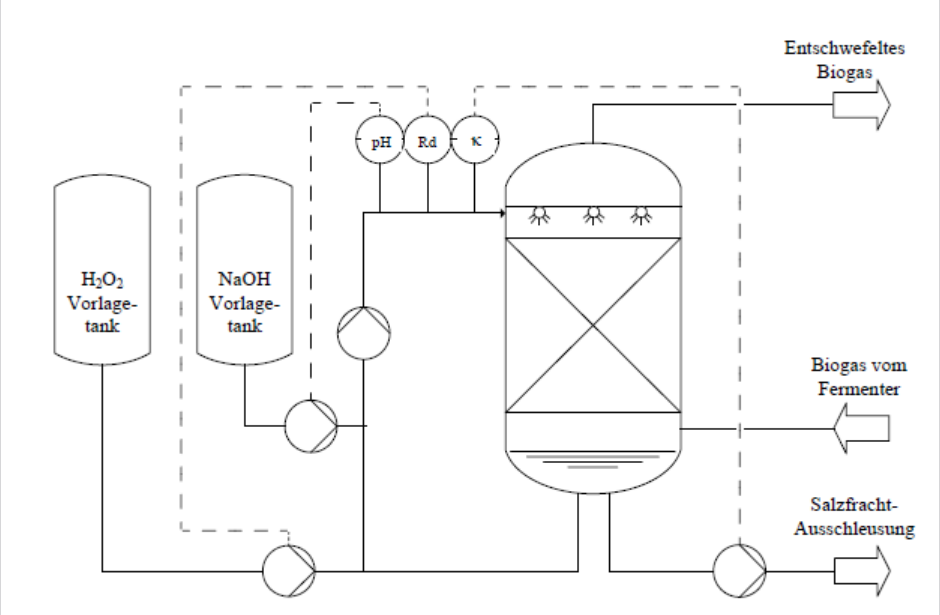
QUANTARED TECHNOLOGIES

pascal²

Chemische Entschwefelung – „State of the Art“

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Chemisch-Oxidativer Biogas-Wäscher
- Einsatz von Chemikalien NaOH und H_2O_2 in einer konventionellen Füllkörperkolonne (H=6m für 200m³/h)
- Durchschnittlicher Chemikalienverbrauch:
  - NaOH: 6 - 8 mol / mol_{H2S}
  - H_2O_2: 8 - 14 mol / mol_{H2S}
    - Konsum vom H_2O_2 steigt überproportional mit dem H_2S-Gehalt im Rohgas
  - Wasser: 8 L / mol_{H2S}

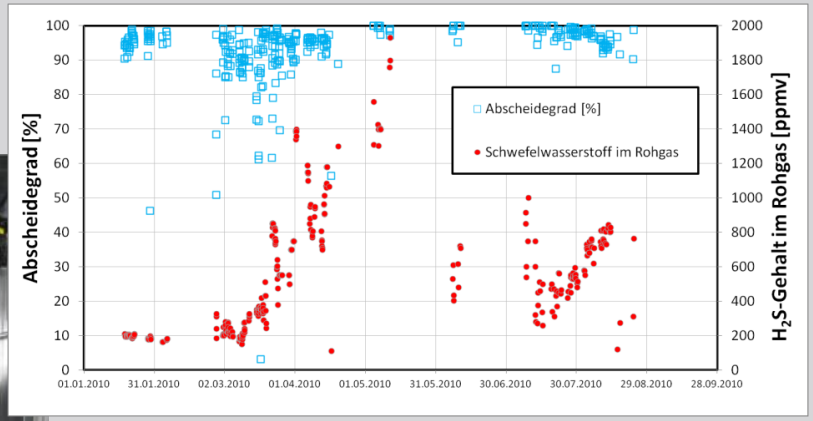


pascal²

Referenzverfahren

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Seit 2009 ist das „konventionelle Waschverfahren“ mit H_2O_2 und NaOH in der Biogasanlage Bruck an der Leitha in Betrieb
- Performance-Evaluierung im Zeitraum Jänner 2010 bis Oktober 2010
  - Abscheidegrad: 95-97 %
  - NaOH-Verbrauch: 5,9 mol / mol_{H2S_Rohgas}
  - H_2O_2-Verbrauch: 4,9 mol / mol_{H2S_Rohgas}
  - Wasserverbrauch: 0,1 L/m^3_{Rohgas}
- Spez. Chemikalienverbrauch relativ unabhängig von H_2S-Gehalt im Rohgas
- Bekannte Probleme: **O_2-Emissionen ins Biogas (Ex-Gefahr) insbesondere bei starker Oxidationsmittel-Überdosierung**, Terpene



pascal²

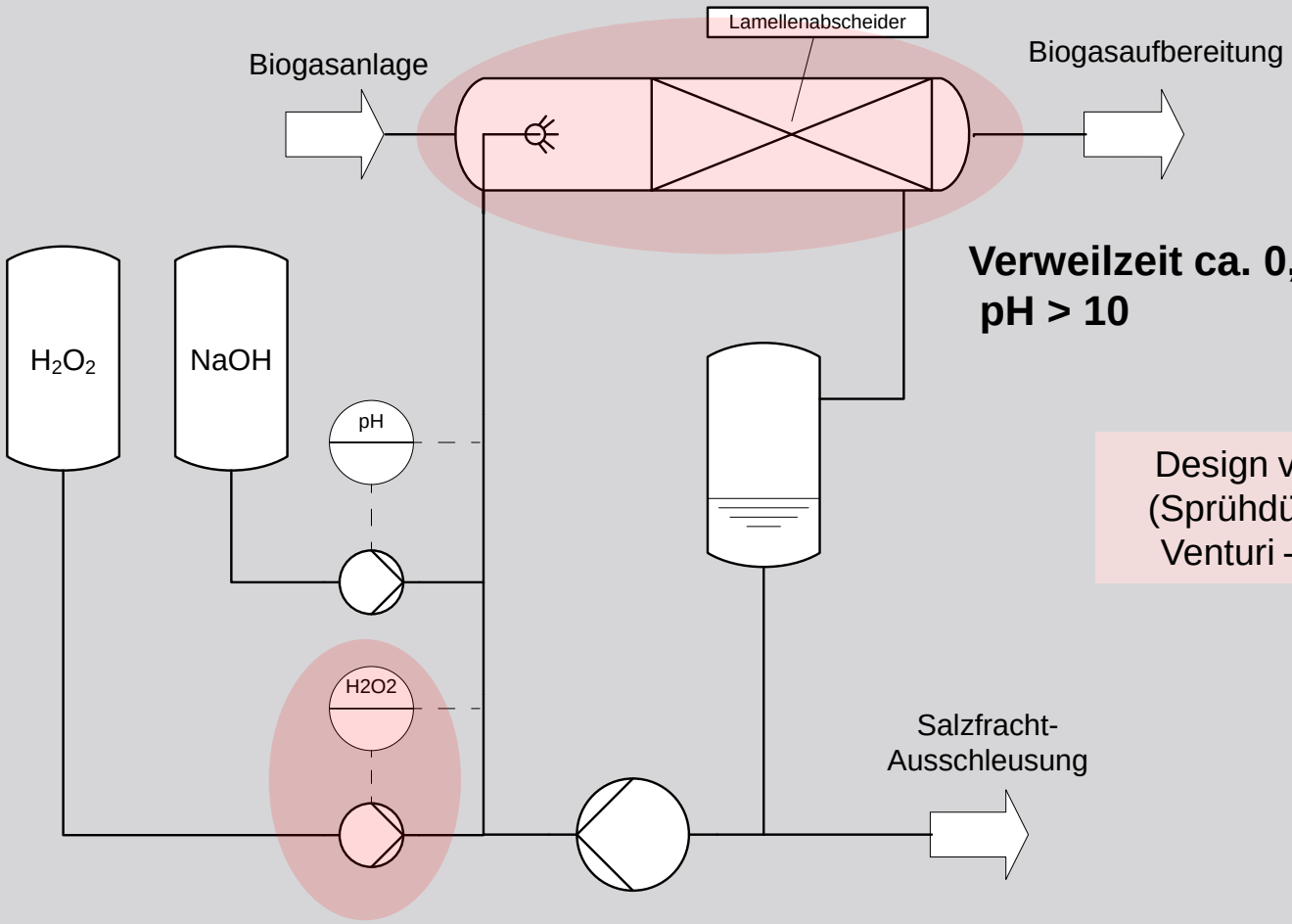
Entwicklungsziele im Projekt SHOCOTEC

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Kompaktes, platzsparendes Verfahren
- Trennselektivität H_2S/CO_2 durch Erhaltung kurzer Kontaktzeiten
- Hauptziele im Vergleich zum Stand der Technik:
  - Reduzierung der <u>Dimensionen</u> des Kontaktapparates um den <u>Faktor > 10</u>
    - Verbrauch H_2O_2: < 4 mol / mol_{H2S} (Reduzierung um 50-70%)
    - Verbrauch NaOH: < 6 mol / mol_{H2S} (geringe Verbesserung zu Stand der Technik)
    - Verbrauch Wasser: < 5 L / mol_{H2S} (Reduzierung um > 40%)
  - Kühlkonzept für den Kontaktor (wichtig bei H_2S-Frachten > 2000 ppm, starke Temperaturentwicklung)
  - Infrarot-Messtechnik für die Online-Messung von H_2O_2 mit dem Ziel, ein konzentrationsproportionales Signal zu erhalten

pascal²

Grundschema



Verweilzeit ca. 0,02 sek,
pH > 10

Design vom Kurzzeit-Kontaktor (Sprühdüse, Statischer Mischer, Venturi – TU-Wien IVT, Axiom)

Entwicklung eines H_2O_2-Sensors für die zuverlässige und sparsame Dosierung (Quantenkaskadenlaser, TU-Wien CTA, Quantared)

Problemstellung: H_2O_2 in Absorptionsmischung

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

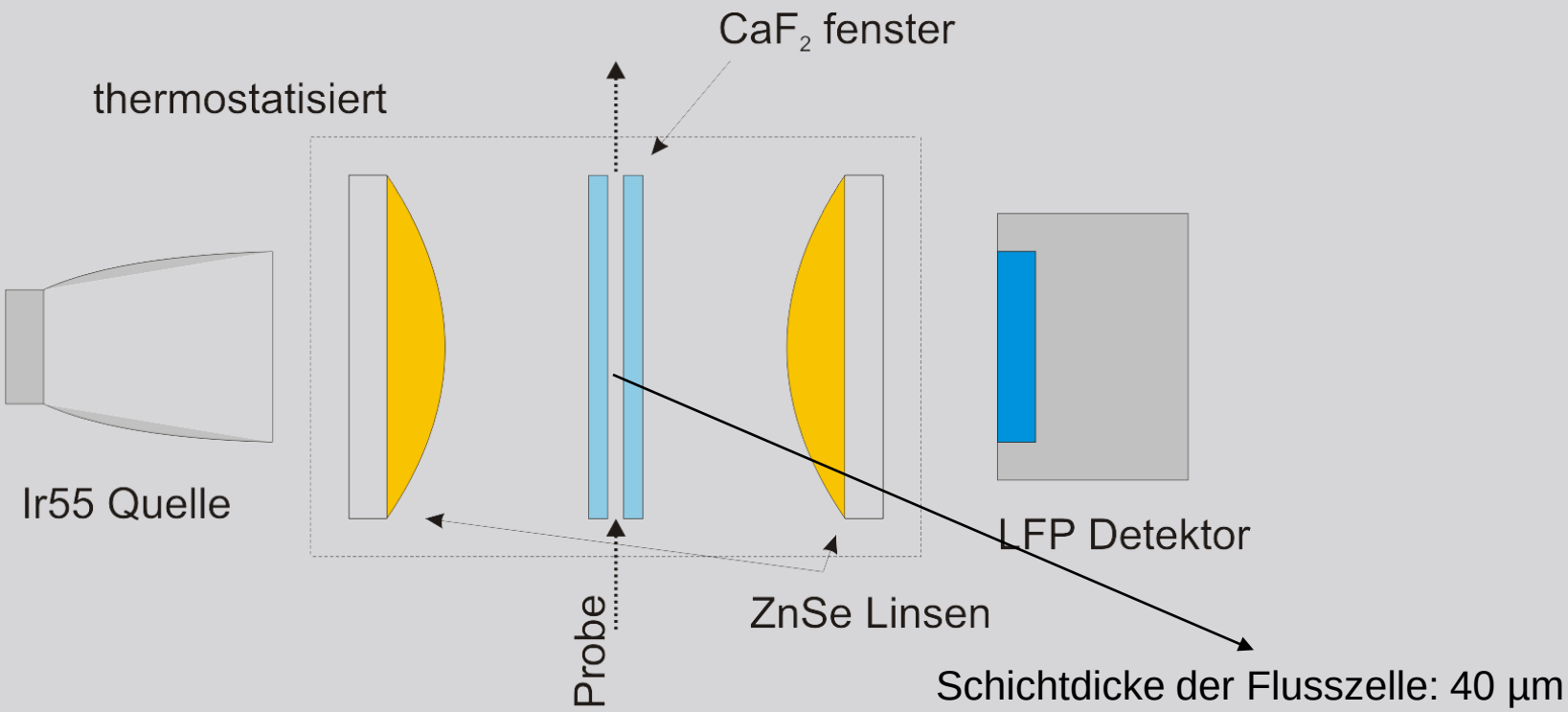
- Konventionelle Messtechnik: Redox-Messung
- Hauptnachteil: logarithmisches Signal, d.h. Sensorsignal erst bei Konzentration gegen Null!

- Benötigt wird: Sensor zur online-Bestimmung von H_2O_2
- Konzentrationsbereich: ca. 0,1 – 1% wässrige H_2O_2 Lösungen
- Anforderungen:
  - schnell
  - kompakt
  - robust
  - leicht implementierbar
  - Billig
- Problematik: Störstoffe: NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, …

pascal²

Analytik von H_2O_2

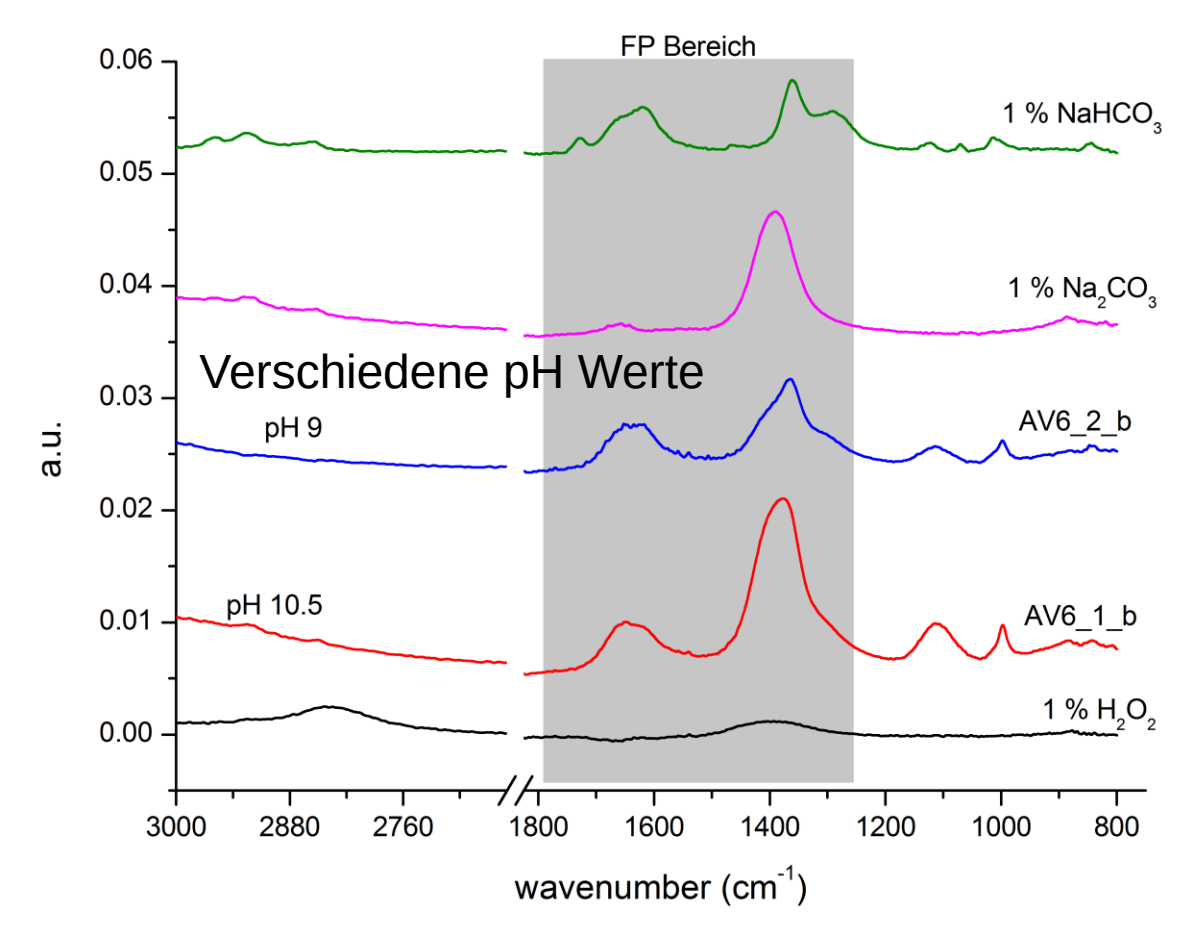
- IR-Messung in Transmission



Skizze des Transmissionsaufbaus zur Messung von wässrigen H_2O_2-Lösungen

Messung von Realproben

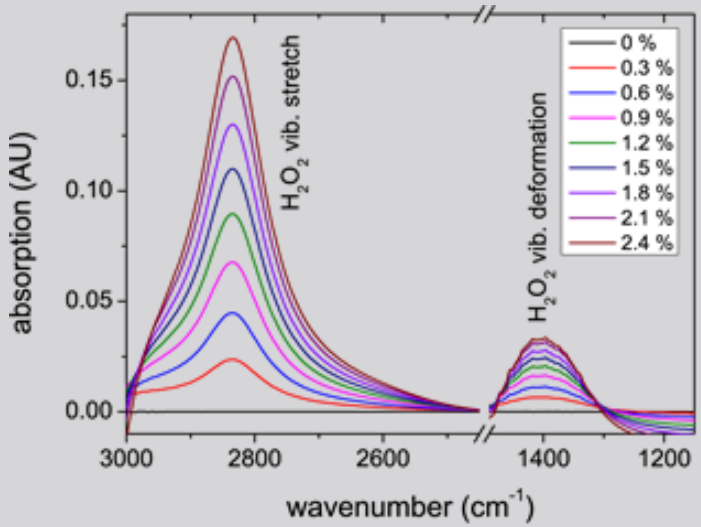
- Spektren von Proben aus der Laborversuchsanlage



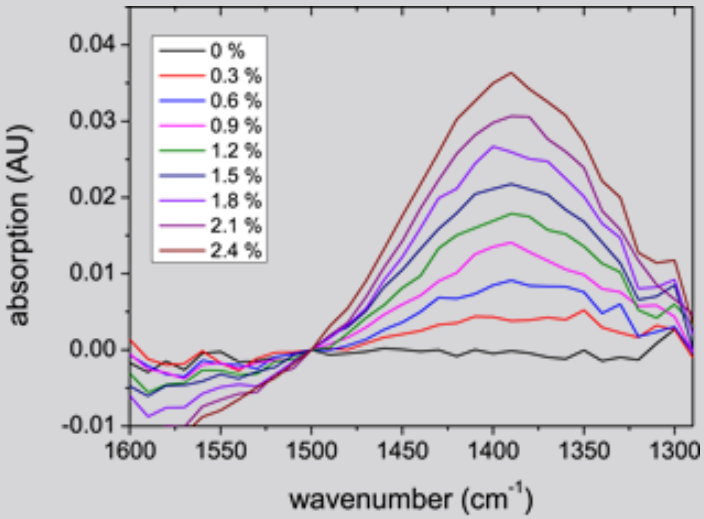
Entwicklung des H_2O_2-Sensors

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Vergleich verschiedener Messmethoden
- Daraus Entwicklung eines Prototyps – Patentanmeldung in Prüfung



Spektren der Kalibrierstandards, aufgenommen mit dem FTIR Spektrometer

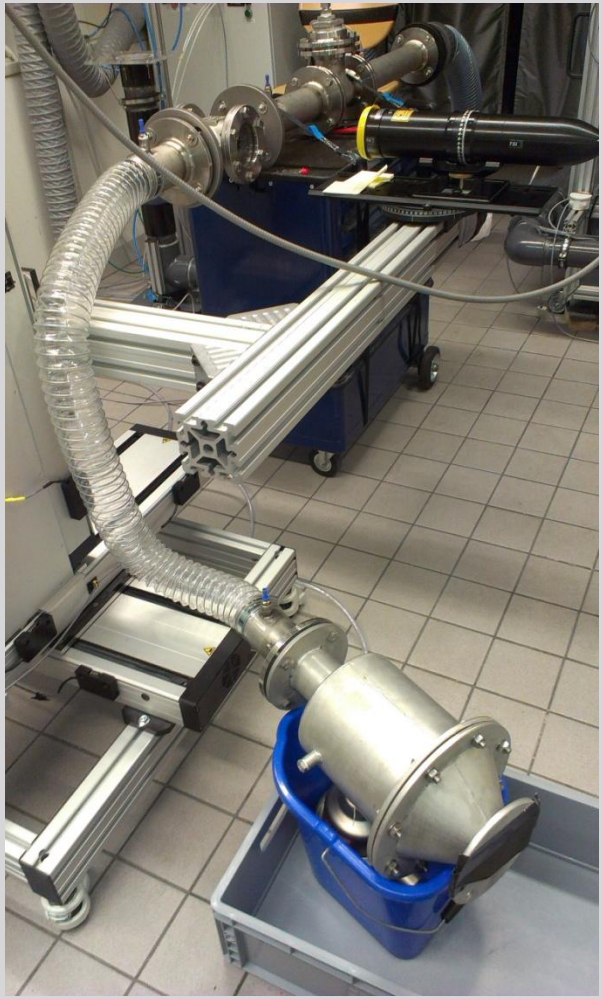


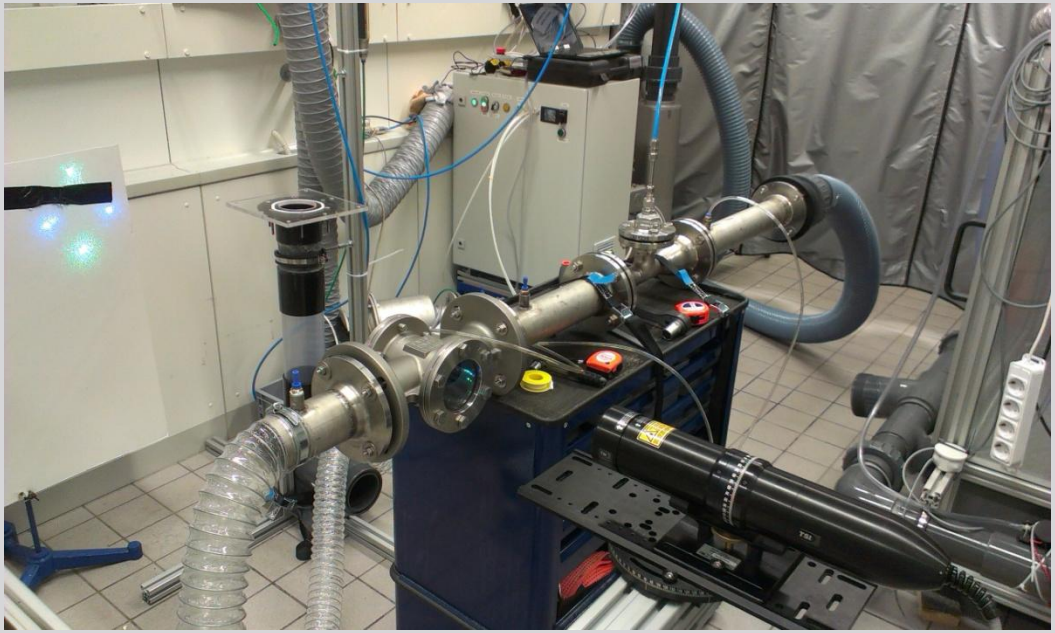
Spektren der Kalibrierstandards, aufgenommen mit dem durchstimmbaren FP Detektor

pascal²

Versuche mit Kurzzeit-Kontaktor - Aufbau

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at



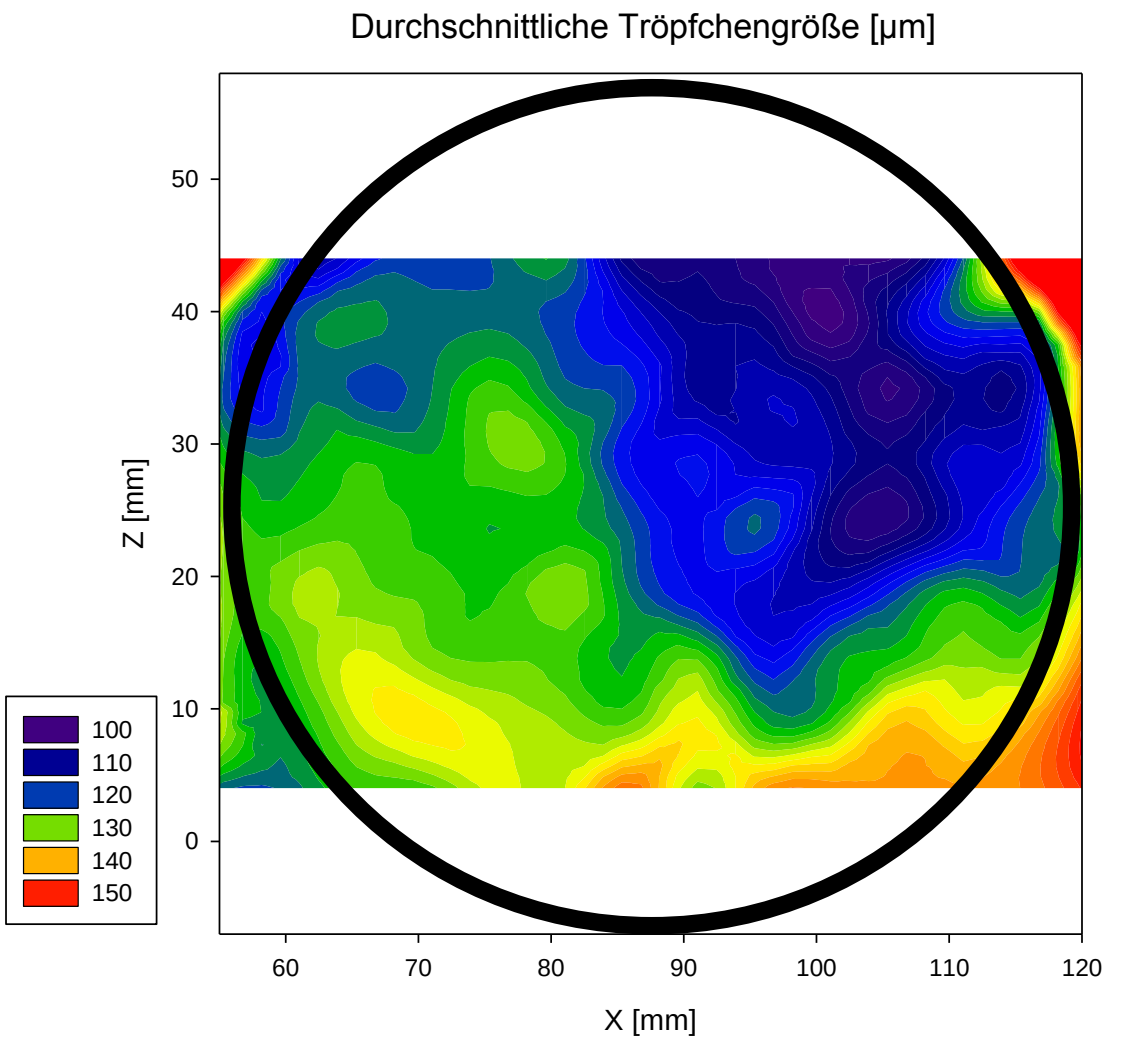


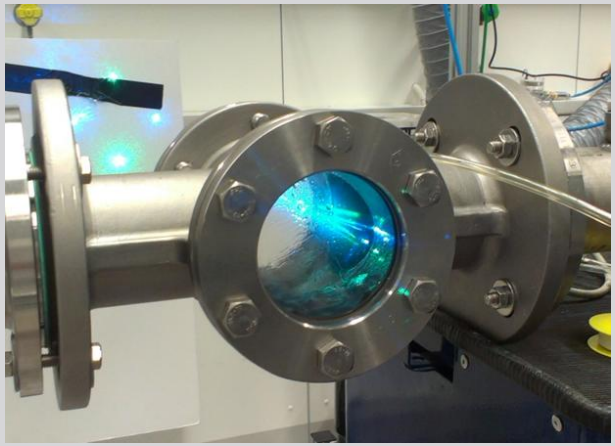
- Volumenstrom: 200 m³/h
- Nennweite: DN65
- Material: 1.4571
- Derzeitiger Status des Aufbaus: Dosierstelle, Kontaktor, Tröpfchenabscheider und Kondensatableiter

pascal²

Messergebnisse / PDA

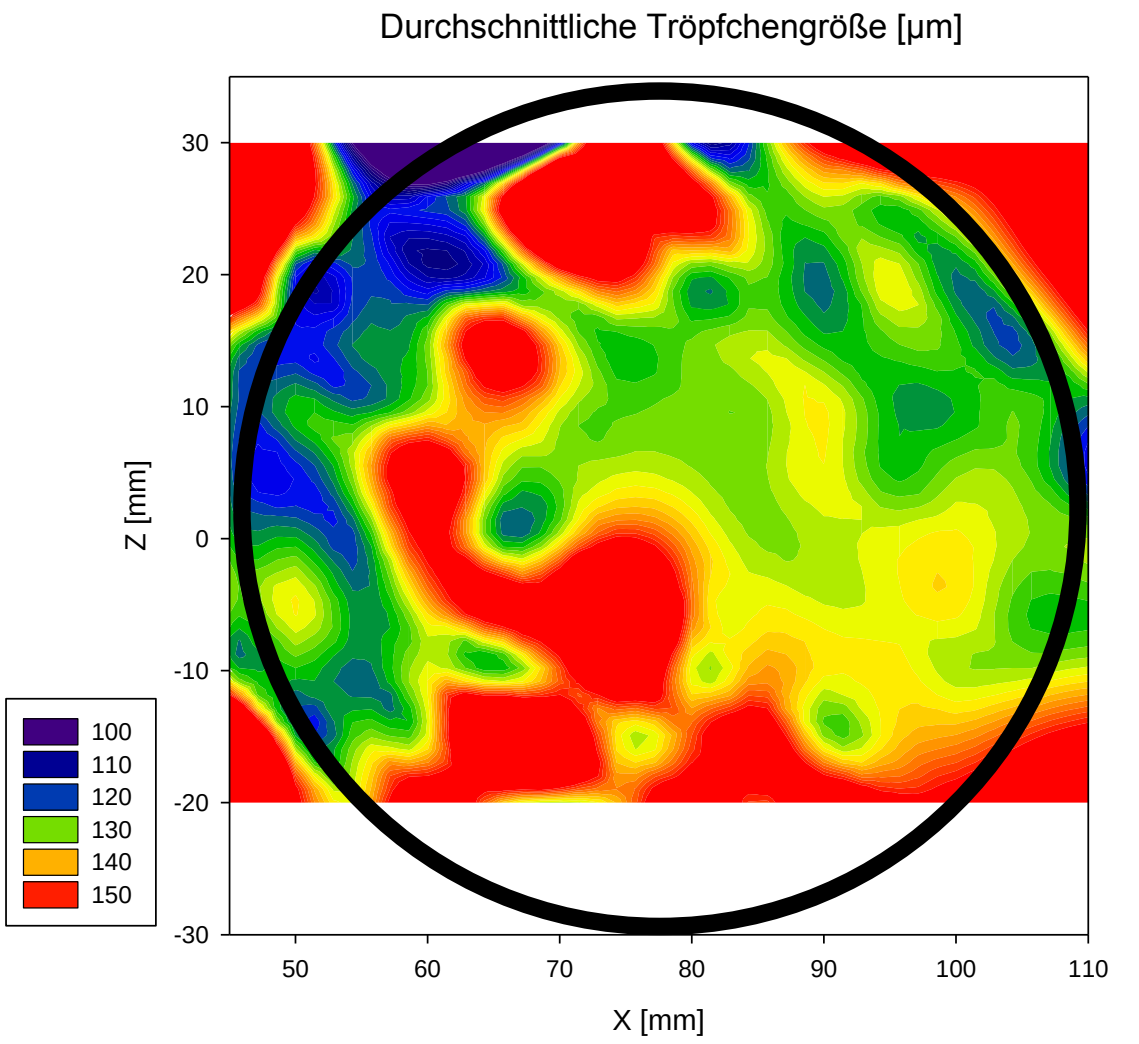
- Dosierpunkt in der Venturidüse zu tief (Akkumulation der Tröpfchen am Boden)

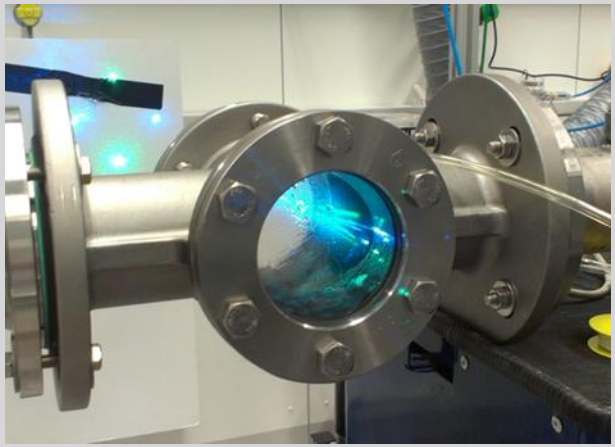




Messergebnisse / PDA

- Dosierpunkt in der Venturidüse richtig!





Testbetrieb Kurzzeitkontaktor

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

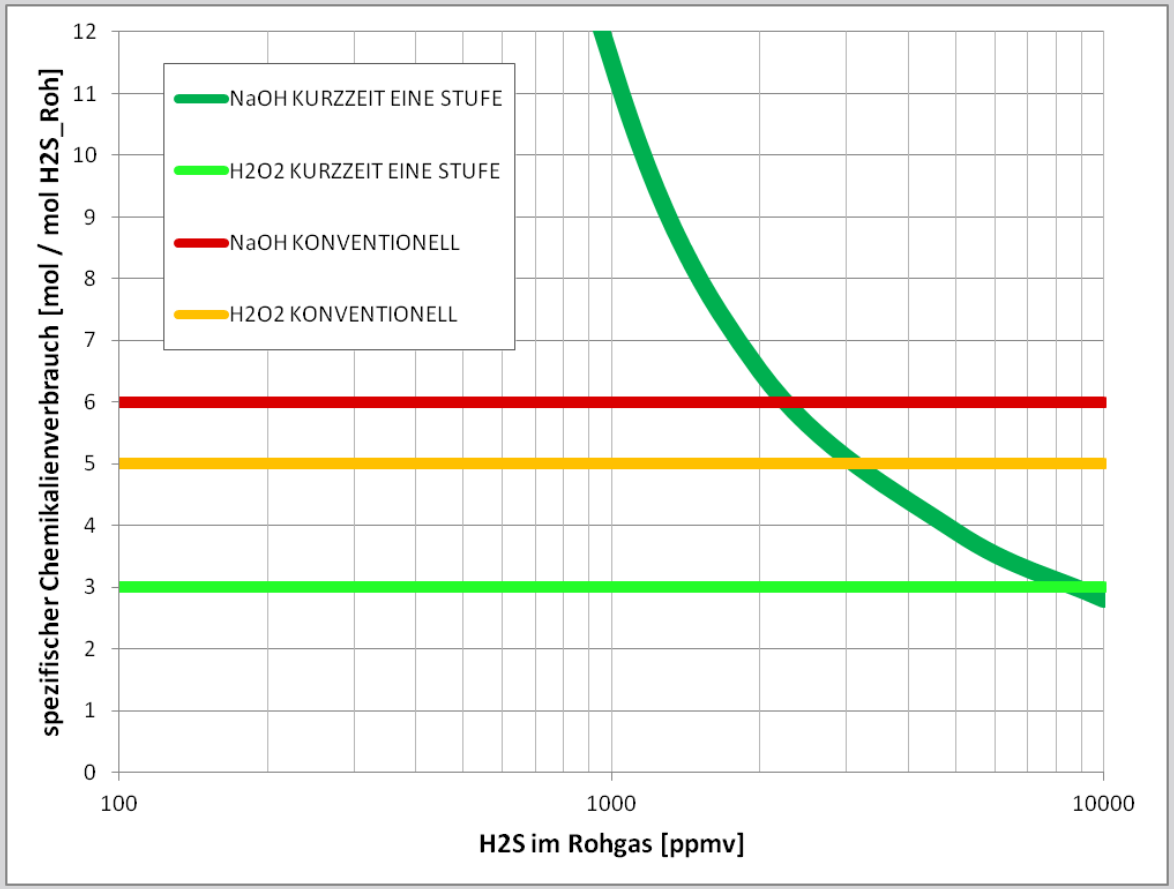
- Jänner bis März 2014 Testbetrieb einer Stufe des Kurzzeitkontaktors in Bruck an der Leitha
- Erstes Betriebsziel: hoher Abscheidegrad
  - H_2S-Gehalt im Rohgas: 200-500 ppmv
  - Abscheidegrad: >80 %
  - NaOH-Verbrauch: 10-15 mol/mol_{H2S_Rohgas}
  - H_2O_2-Verbrauch: 3,0 mol/mol_{H2S_Rohgas}
  - Wasserverbrauch: 0,2 L/m^3_{Rohgas}
- spez. Chemikalienverbrauch sehr stark abhängig vom H_2S-Gehalt im Rohgas
- Sprühdüse, Abscheider/Demister, Siphonsystem, automatisierte Dosiertechnik für Wasser, Lauge und Oxidationsmittel funktioniert sehr gut

pascal²

Spezifischer Chemikalien-verbrauch / Vergleich

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

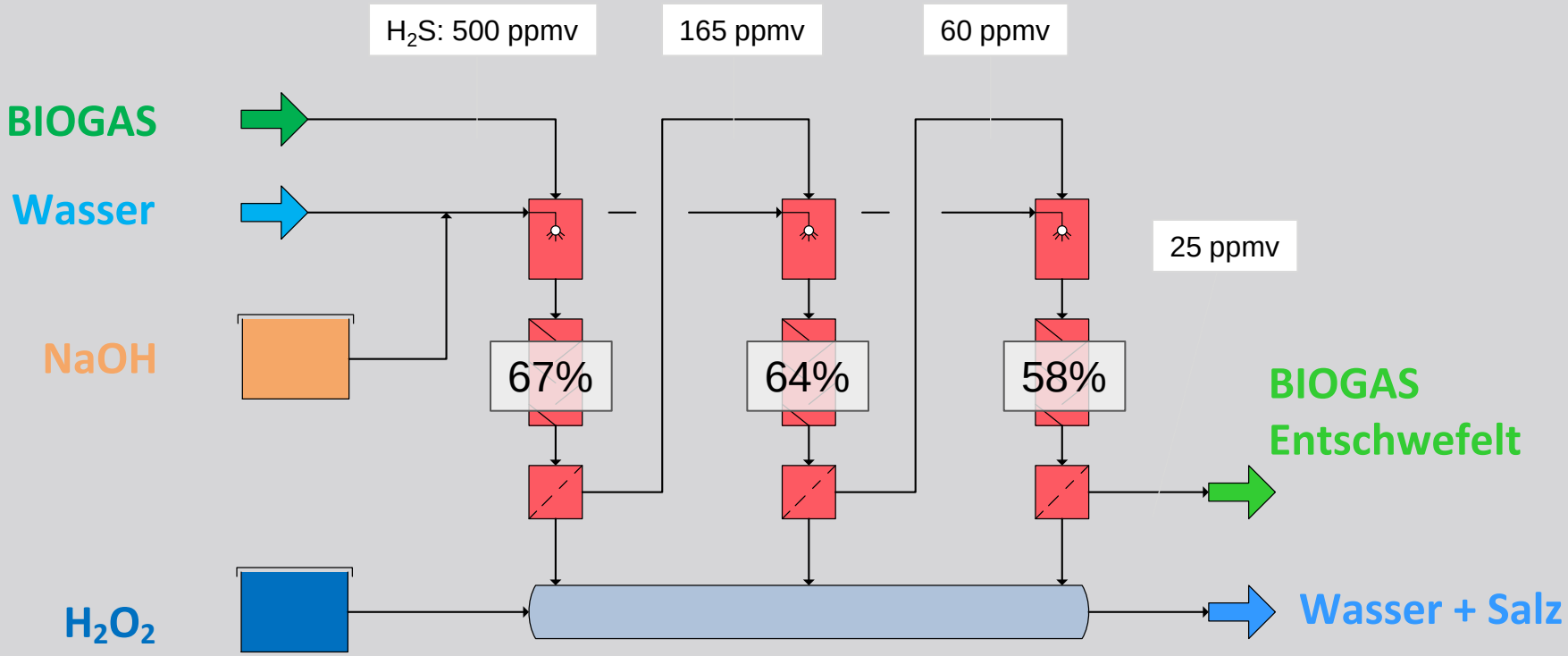
- Abscheidegrad: 95-97%
- Kurzzeitkontaktor vorteilhaft erst ab 2000 ppmv in Hinblick auf NaOH-Verbrauch
- In Hinblick auf H_2O_2-Verbrauch immer vorteilhaft



pascal²

Anpassung des Konzeptes für 500 ppmv H_2S

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at



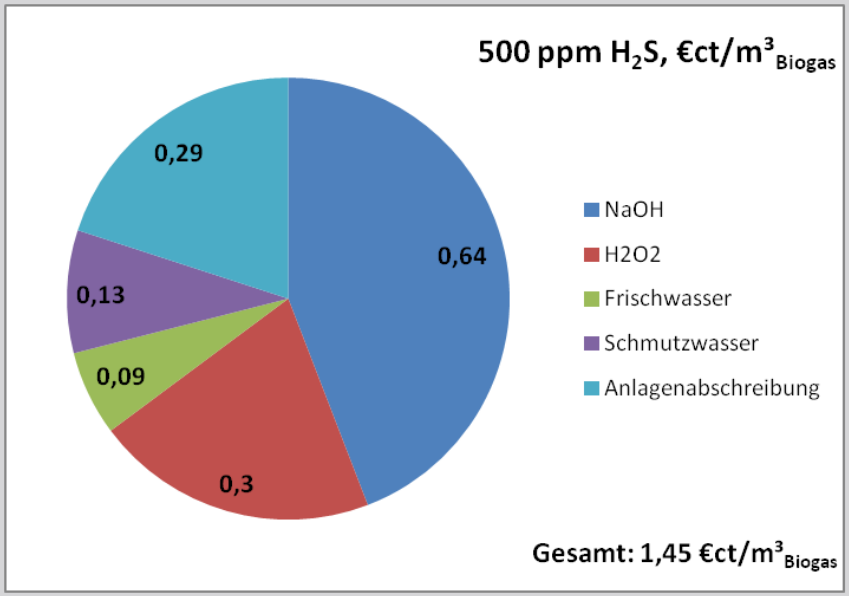
- Abscheidegrad gesamt: 95%
- NaOH-Verbrauch gesamt: 9 mol/mol_{H2S_Rohgas}
- H_2O_2-Verbrauch gesamt: 3 mol/mol_{H2S_Rohgas}
- Wasserverbrauch gesamt: 0,6 L/m^3_{Rohgas}

pascal²

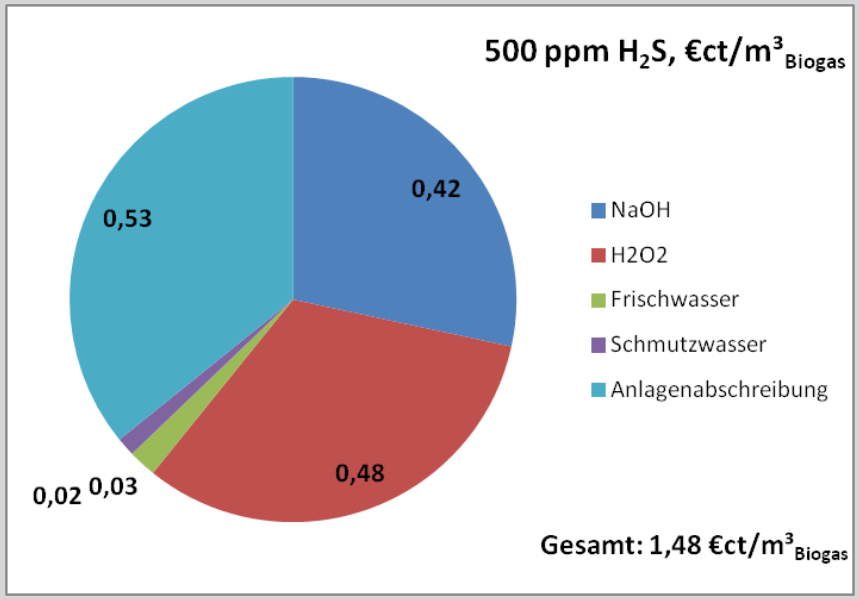
Kostenverteilung bei 500 ppmv H_2S

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Kurzzeitkontaktor mit drei Stufen:



- Konventioneller Wäscher:



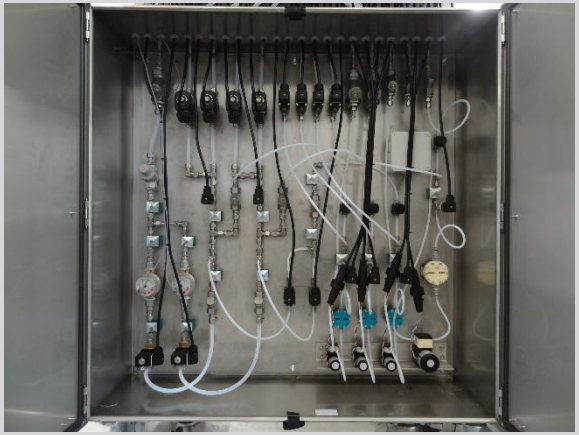
- Kosten NaOH: 405 €/t
- Kosten H_2O_2: 395 €/t
- Frischwasser: 1,2 €/m³
- Schmutzwasser: 2,23 €/m³

pascal²

Weitere Schritte nach SHOCOTEC

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Bau eines industriellen Prototyps
- aws PRIZE Prototypenförderung
- 300-750 m³/h Biogas, 500 ppm H_2S



pascal²

Weitere Schritte nach SHOCOTEC

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Testbetrieb als alternative Gasvorbehandlung bei einer Aufbereitungsanlage in Deutschland

pascal²

Fazit & Ausblick

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

- Erfolgreiche Entwicklung eines **neuen Entschwefelungsverfahren** für Biogas und andere H2S-hältige Gase
- **Sehr kompakt – wenig Ressourcenverbrauch – geringer Druckverlust**
- Österreichische und PCT-Anmeldung des Verfahrens
- Trennung des Absorptionsraumes und des Reaktionsraumes ermöglicht **sichere Trennung von Oxidationsmittel und brennbaren Gasen**
- Neuartiger H_2O_2-Sensor ermöglicht punktgenaue Oxidationsmittel-Dosierung
- **Wirtschaftlichkeit des Kurzzeitkontaktors** im Vergleich zum Referenzverfahren grundsätzlich – auch bei niedrigen H2S-Gehalten im Rohgas – gegeben
- **Scale-up des Verfahrens** führt zum Design und Bau eines industriellen Prototypen – Testphase 1.Halbjahr 2015

pascal²

Herzlichen Dank für Ihr Interesse!

SCIENCE BRUNCH
www.klimafonds.gv.at

Kontakt:

DI Dr. Michael Harasek

Technische Universität Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

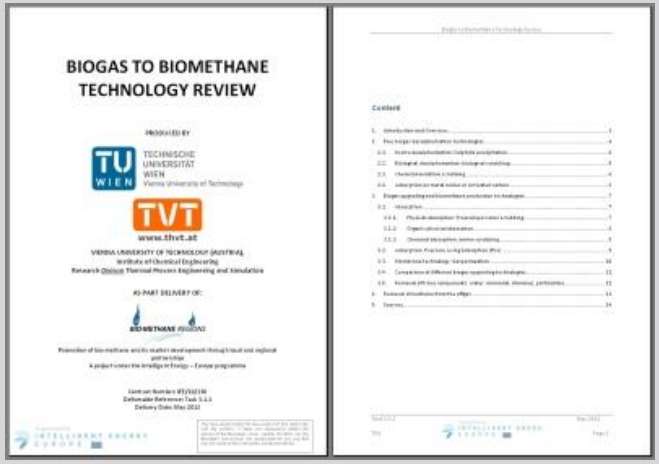
Thermische Verfahrenstechnik - Numerische Strömungssimulation

Getreidemarkt 9/166

A-1060 Wien

T: +43 1 58801 166202

michael.harasek@tuwien.ac.at



Free download @ http://bio.methan.at

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

Institut für Chemische Technologien und Analytik

axiom ANGEWANDTE PROZESSTECHNIK GES.M.B.H.

QUANTARED TECHNOLOGIES

FFG

klima+ energie fonds

pascal²