

Abschlussbericht

DBU-Projekt:

„Höherwertige Nutzung von Wasserrückständen zur Aufbereitung von Gasen (HiPur)“

Aktenzeichen: 34036/01-24

Auftraggeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Dr.-Ing. Jörg Lefèvre
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

Bewilligungsempfänger: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Fachgebiet: Energieversorgungssysteme/ Erneuerbare Energien
Karl-Heine-Straße 109/111
D-04229 Leipzig

Projektleitung: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Dipl.-Ing. (FH) Robert Manig
Tel.: +49 3731 4195-337
E-Mail: robert.manig@dbi-gruppe.de

Kooperationspartner: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Dr.-Ing. Pia Lipp

Hamburger Wasserwerke GmbH
Dr.-Ing. Eckhard Dammann

Projektlaufzeit: 01.01.2018 bis 31.12.2019

Freiberg, 06.02.2020



DBI

TZW
Technologiezentrum
Wasser



**HAMBURG
WASSER**

Abschlussbericht

DBU-Projekt:

„Höherwertige Nutzung von Wasserrückständen zur Aufbereitung von Gasen (HiPur)“

Aktenzeichen: 34036/01-24

Auftraggeber: Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Dr.-Ing. Jörg Lefèvre
An der Bornau 2
49090 Osnabrück

Bewilligungsempfänger: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Fachgebiet: Energieversorgungssysteme/ Erneuerbare Energien
Karl-Heine-Straße 109/111
D-04229 Leipzig

Projektleitung: DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH
Dipl.-Ing. (FH) Robert Manig
Tel.: +49 3731 4195-337
E-Mail: robert.manig@dbi-gruppe.de

Kooperationspartner: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Dr.-Ing. Pia Lipp

Hamburger Wasserwerke GmbH
Dr.-Ing. Eckhard Dammann

Projektlaufzeit: 01.01.2018 bis 31.12.2019

Freiberg, 06.02.2020

Robert Manig

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	34036/01-24	Referat	22	Fördersumme	116.474 €
Antragstitel		„Höherwertige Nutzung von Wasserwerksrückständen zur Aufbereitung von Gasen (HiPur)“			
Stichworte					
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	01.01.2018	31.12.2019			
Zwischenberichte	30.06.2018 / 30.11.2018 / 30.06.2019				
Bewilligungsempfänger	DBU Gas- und Umwelttechnik/ Unternehmen der gewerblichen Wirtschaft Karl-Heine-Str. 109/111 04229 Leipzig Geschäftsführer: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Krause			Tel	03731/4195337
				Fax	03731/4195309
				Projektleitung	
				Dipl.-Ing. (FH) Robert Manig	
Bearbeiter					
Kooperationspartner	DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)/ Außeruniversitäres Forschungsinstitut Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe Dr.-Ing. Pia Lipp (Tel.: 0721 9678-127) Hamburger Wasserwerke GmbH/ Assoziiertes Großunternehmen (ohne Förderung) Dr.-Ing. Eckhard Dammann (Tel.: 040 7888-81230)				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Gesamtziel des Forschungsvorhabens war es, den Einsatz von eisen- und manganhaltigen Filtersanden aus der Trinkwasseraufbereitung in der Gasaufbereitung, insbesondere der Schwefelwasserstoffentfernung biogener Gase, detailliert zu untersuchen und technisch zu erproben (Schließung von Stoffkreisläufen bzw. Schonung von Ressourcen). Diese in großen Mengen anfallenden Abfallprodukte können als Ausgangsstoff für eisenbasierte Gasreinigungsmassen gesehen werden. Ein potenzielles Anwendungsfeld ist die Entschwefelung von Rohgasen, beispielsweise von Bio-, Klär- oder Deponiegas. Auf diese Weise kann das Abfallprodukt Filtersand einer höherwertigen Nutzung zugeführt werden, indem kommerzielle eisenhaltige Gasreinigungsmassen in der Biogasaufbereitung substituiert werden.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Zur Erreichung der genannten Ziele wurde mit Hilfe von Geoinformationssystemen (GIS) das Aufkommen eisen- und manganhaltiger Filtersande in Deutschland abgeschätzt sowie die potenziellen Einsatzfelder spezifiziert. Des Weiteren wurden Filtersande aus verschiedenen Wasserwerken in Deutschland für Testzwecke katalogisiert, aufbereitet und in einem Versuchsstand der Antragstellerin auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber H₂S untersucht und klassifiziert. Vielversprechende Materialien wurden mit verschiedenen Methoden (BET, NH₃-TPD, XRD, Hg-Porosimetrie, Ramanspektroskopie) auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht, und diese mit der Aktivität gegenüber H₂S korreliert. An einer realen kleintechnischen Biogasanlage wurden die Laborergebnisse für ausgewählte Proben validiert und Versuchsparameter für vertiefende Untersuchungen abgeleitet. Hierbei lag der Fokus auf dem Einfluss der Gasmatrix sowie Störkomponenten wie NH₃. Zudem wurde die Regenerationsfähigkeit der Materialien untersucht. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollen konkrete Handlungsempfehlungen zur Bewertung der Eignung von Filtersanden zur H₂S-Adsorption und zur konkreten Nutzung als Gasreinigungsmasse abgeleitet werden.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt wurden 44 Filtersande aus verschiedenen Wasserwerken in Deutschland katalogisiert und in einem standardisierten Durchbruchversuch untersucht. Hierbei wurde eine breite Streuung der Durchbruchbelastungen festgestellt (0,93 bis 186 mg/g). Fast 40 % der untersuchten Filtersandproben zeigten gute bis sehr gute Eigenschaften in Hinblick auf die Adsorptionsfähigkeit gegenüber H₂S im Vergleich zu kommerziellen eisenhaltigen Gasreinigungsmassen auf. Mit Hilfe chemisch-physikalischer Untersuchungen konnten Kriterien zur Beurteilung der Eignung der Materialien aufgestellt werden. Hierbei spielen Dichte und Porosität eine zentrale Rolle.

Die Ergebnisse konnten in Realgasversuchen an einer Biogasanlage im kleintechnischen Maßstab bestätigt werden, wobei die Trocknung der Materialien als unabdingbarer Aufbereitungsschritt für eine effektive H₂S-Adsorption identifiziert wurde.

Aus wirtschaftlicher Sicht hat sich gezeigt, dass der Bedarf an Gasreinigungsmassen das Aufkommen der Sande deutlich übersteigt. Aufbereitete Filtersande aus Wasserwerken, die aktuell Kosten bei der Entsorgung verursachen, sind somit eine kostengünstige Alternative zu kommerziell verfügbaren Gasreinigungsmassen und haben gute Markteinstiegschancen, werden aber etablierte Verfahren nur ergänzen, nicht ersetzen können.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Über das Projekt wurde in der Zeitschrift „energie – wasser – praxis“ (Ausgabe 05/2018) ein Artikel unter dem Titel „Nutzung von Wasserwerksrückständen zur Aufbereitung von regenerativen Gasen“ veröffentlicht. Auf der „Wasser 2019 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft“ (27.-29.05.2019 in Erfurt) wurde ein Plakat mit Fokus auf die erfolgten Untersuchungen der Filtersande mittels Ramanspektroskopie ausgestellt. Über die Ergebnisse wurde in einem Vortrag beim DVGW-Forum Wasseraufbereitung am 14.11.2019 in Mülheim a. d. Ruhr berichtet. Ein weiterer Vortrag wurde im Rahmen des Innovationsforums am 27.11.2019 auf der gat|wat in Köln gehalten. Geplant ist die Veröffentlichung der Projektergebnisse auf der Internetseite der Antragstellerin und in einem Artikel in der Zeitschrift „energie – wasser – praxis“.

Fazit

Durch das Projekt konnte erfolgreich die prinzipielle Eignung eisen- und manganhaltiger Wasserwerksrückstände (Filtersande) zur Adsorption von H₂S nachgewiesen werden. Fast 40 % der getesteten Materialien können als gut oder sehr gut geeignet hinsichtlich einer potentiellen Anwendung eingestuft werden. Es konnten konkrete Kriterien zur Bewertung der Eignung entsprechender Sande identifiziert und Handlungsempfehlungen zur Nutzbarmachung als Gasreinigungsmasse zur Aufbereitung von Biogas erarbeitet werden. Filtersande werden durch den großen Bedarf an Gasreinigungsmassen nur eine Ergänzung im Portfolio anwendbarer Massen in diesem Bereich darstellen. Aus wirtschaftlicher Sicht sind diese Sande als hoch interessant einzustufen. Abschließend sind die umweltrelevanten Effekte Schließung von Stoffkreisläufen und Ressourcenschonung bei der höherwertigen Nutzung vom „Abfallprodukt“ Filtersand uneingeschränkt positiv zu bewerten.

Die Forschungsaktivität auf dem Gebiet soll fortgeführt und die Übertragung in die Praxis im Rahmen eines DBU-Folgeprojektes weiter vorangetrieben werden (Feldtests an realen Anlagen).

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis	VI
Zusammenfassung	1
Einleitung	2
■ Ermittlung potentieller Einsatzfelder anhand Voruntersuchungen und Fachliteratur	4
■ Auswahl und Beschaffung von Filtersanden verschiedener Wasserwerke	5
■ Probenaufbereitung	7
■ Screening und Ranking der Filtersande für die Gasphasenentschwefelung	7
■ Physikalisch-chemische Charakterisierung der Materialien	11
■ Aktivitäts-Struktur-Korrelationen	17
■ Detailanalyse ausgewählter Materialien unter Realbedingungen	22
7.1 Änderung der Gasmatrix	22
7.2 Regenerationsfähigkeit des Materials.....	25
7.3 Einfluss von Calcit als Bestandteil des Filtersandes	26
7.4 Kleintechnische Versuche unter realitätsnahen Bedingungen mit Originalalkörnung des Filtersandes mit und ohne Trocknung.....	27
■ Potenzialabschätzung mit Hilfe von Geoinformationssystemen (GIS)	30
8.1 Entfernung zwischen Aufkommen und Nachfrage von Filtersanden	30
8.2 Abschätzung des Filtersandaufkommens in Deutschland.....	34
8.3 Theoretischer Bedarf an Filtersanden zur Biogasreinigung in Deutschland	36
8.4 Betrachtung Eisen- und Mangangehalte im Grundwasser	37
8.5 Wirtschaftliche Bewertung	38
■ Zusammenfassung, Handlungsempfehlungen sowie Hinweise zur Überarbeitung normativer Richtlinien	40
9.1 Zusammenfassung der experimentellen Erkenntnisse.....	40
9.2 Marktpotenzial	41
9.3 Handlungsempfehlungen.....	41
■ Literatur	44

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbereitete Filtersandproben	7
Abbildung 2: Versuchsaufbau schematisch.....	8
Abbildung 3: Versuchsreaktor mit Adsorbens.....	8
Abbildung 4: Versuchsstand Eduktgasstrecke	8
Abbildung 5: Versuchsstand Gesamtansicht	8
Abbildung 6: Beispiel Durchbruchskurve	9
Abbildung 7: Beispiel einer Farbkarte für einen 100 µm x 100 µm Ausschnitt mit Eisenoxid (hellgrau) und Manganoxid (dunkelgrau). Die Messpunkte des Raman-Imagings sind durch weiße Punkte gekennzeichnet.	14
Abbildung 8: Median der mittels Raman-Mikrospektroskopie ermittelten Flächenanteile des Hintergrunds sowie der Bestandteile Kalk, Eisenoxid, Manganoxid, Silikat und Schwefel in Prozent vor und nach der Gasbehandlung	15
Abbildung 9: Strukturaktivitätskorrelationen I – BET.....	17
Abbildung 10: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen II - Mittlerer Porenradius	18
Abbildung 11: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen III: Porenanteil	19
Abbildung 12: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen IV: Rohdichte	19
Abbildung 13: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen V - Acide Zentren.....	20
Abbildung 14: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen VI - Schüttlänge	21
Abbildung 15: Vertiefende Untersuchungen I – Einfluss von Sauerstoff in der Gasmatrix	23
Abbildung 16: Vertiefende Untersuchungen II – Einfluss von Ammoniak in der Gasmatrix.....	24
Abbildung 17: Vertiefende Untersuchungen III – Regenerationsversuche.....	26
Abbildung 18: Versuchsaufbau Adsorptionsversuche im kleintechnischen Maßstab.....	27
Abbildung 19: Vertiefende Untersuchungen III: Vergleich Durchbruchbelastungen kleintechnischer Maßstab (getrocknet/ungetrocknet) - Screeningversuch Labormaßstab.....	29
Abbildung 20: Kleintechnische Biogasanlage.....	30
Abbildung 21: Versuchsanlage Gasreinigung.....	30
Abbildung 22: Standorte von Wasseraufbereitungsanlagen mit Aufbereitungsmengen für alle Quellen und separat für Grundwasser [21–23].....	31
Abbildung 23: Szenarien zur Entfernung zwischen Wasseraufbereitungsanlagen und Biogasanlagen (Beispielabbildung)	33
Abbildung 24: Wassergewinnung in Deutschland auf Landkreisebene für alle Quellen und separat für Grundwasser [21, 23, 26].....	34
Abbildung 25: potentieller Anfall an Filtersanden in Deutschland auf Landkreisebene für zwei Szenarien [21, 23].....	35
Abbildung 26: Szenarien für den theoretischen jährlichen Bedarf an Filtersand zur Biogasreinigung [21, 23].....	37
Abbildung 27: Regionen mit erhöhten Eisen- und Mangangehalte im Grundwasser [21, 23, 27]	38

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften unterschiedlicher schwefelhaltiger Nutzgase.....	4
Tabelle 2:	Übersicht Probenkatalogisierung.....	6
Tabelle 3:	Versuchsparameter Screening	9
Tabelle 4:	Übersicht Ergebnisse Screening Versuche	10
Tabelle 5:	Ergebnisse physikalisch-chemische Analysen	12
Tabelle 6:	Vorteilhafte Struktureigenschaften in Bezug auf die H ₂ S-Adsorption	21
Tabelle 7:	Vertiefende Untersuchungen I - Versuchsparameter Gasmatrix ohne Sauerstoff	22
Tabelle 8:	Vertiefende Untersuchungen II – Versuchsparameter Ammoniak in der Gasmatrix	24
Tabelle 9:	Vertiefende Untersuchungen III - Versuchsparameter Regenerationsversuche..	25
Tabelle 10:	Vertiefende Untersuchungen IV – Versuchsparameter Untersuchung Einfluss von Calcit.....	27
Tabelle 11:	Vertiefende Untersuchungen V: Versuchsparameter realitätsnahe Versuche im kleintechnischen Maßstab.....	28
Tabelle 12:	Übersicht: Anzahl Biogaserzeugungsanlagen in den Bundesländern [21, 23–25]	32
Tabelle 13:	Anzahl von Biogaserzeugungsanlagen im Umkreis der erfassten Wasseraufbereitungsanlagen im jeweiligen Szenario.....	33

Formelzeichen-, Index- und Abkürzungsverzeichnis

BGEA:	Biogaserzeugungsanlage
BGA:	Biogasanlage (Landwirtschaft)
BGAA:	Biogasaufbereitungsanlage
KGA:	Klärgasanlage
CaCO_3 :	Kalziumkarbonat (Calcit)
H_2S :	chem. Formel Schwefelwasserstoff
H_2O :	chem. Formel Wasser
FeOOH :	chem. Formel Eisenoxid-Hydroxid
$\text{Fe}(\text{OH})_3$:	chem. Formel Eisenhydroxid
Fe_2O_3 :	chem. Formel Eisenoxid
FeS :	chem. Formel Eisensulfid
N_2 :	chem. Formel Stickstoff
NH_3 :	chem. Formel Ammoniak
O_2 :	chem. Formel Sauerstoff
S:	chem. Formel Schwefel
c_i :	Anteil der Komponente i in ppm (Parts per Million)
$c_{i,0}$:	Eingangskonzentration der Komponente i in ppm
X:	Beladung in $\text{mg}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{g}_{\text{Adsorbens}}$
$X_{i,(t)}$:	Beladung mit Komponente i zum Zeitpunkt t
X_{DB} :	Durchbruchbeladung (Beladung zum Zeitpunkt von $c_i/c_0=0,05$)
$X_{0,5}$:	Beladung zum Zeitpunkt von $c_i/c_0=0,5$
X_{end} :	Beladung zum Ende des Versuchs
\dot{V} :	Volumenstrom in l i.N.
V_m	molares Volumen in l/mol
M_i :	Molare Masse in g/mol

Zusammenfassung

Ziel und Innovation des Projekts „Höherwertige Nutzung von Wasserrückständen zur Aufbereitung von Gasen (HiPur)“ ist die experimentelle Untersuchung von Filtersanden auf ihre Eignung zur Adsorption von Schwefelwasserstoff (H_2S) sowie die wirtschaftliche Potenzialanalyse zur Anwendung dieser Sande als Gasreinigungsmasse in Biogasanlagen.

Zur Erreichung der formulierten Ziele wurden im Rahmen des Projekts Rückstände (Filtersande) aus verschiedenen Wasseraufbereitungsanlagen in Deutschland auf ihre H_2S -Adsorptionsfähigkeit untersucht. Um die notwendige Vergleichbarkeit herzustellen wurden die Sande in einem standardisierten Verfahren zunächst aufbereitet (Trocknung, Zerkleinerung, Fraktionierung nach Korngröße) und dann in Durchbruchversuchen das Adsorptionsverhalten gegenüber H_2S getestet. Aufgrund der erzielten Beladungskapazitäten wurde ein Ranking der Materialien erstellt. Ca. 40 % der untersuchten Sande zeigten gute bis sehr gute Adsorptionseigenschaften im Vergleich zu kommerziellen Adsorbentien.

Nächster Schritt war die Untersuchung physikalischer und chemischer Eigenschaften, die mit den erzielten Beladungskapazitäten korreliert werden. Als Analysemethoden kamen hierbei die Hg-Porosimetrie, die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak, die Analyse der spezifischen Oberfläche mittels BET sowie die Röntgendiffraktometrie und die Ramanspektroskopie. Hierbei wurde ein signifikanter Zusammenhang von Dichte und Adsorptionsfähigkeit deutlich. Vertiefende Untersuchungen gaben Aufschluss über die Übertragbarkeit auf reale Bedingungen, notwendige Aufbereitungsverfahren für die Sande, das Verhalten gegenüber anderen Spurengasen und die Möglichkeit zur Regeneration H_2S -beladener Materialien. Es zeigte sich, dass die Sande in Originalkorngröße verwendet werden können, allerdings erscheint eine Trocknung empfehlenswert.

Parallel dazu wurde das Marktpotential der Materialien abgeschätzt. Grundlage hierfür bilden standortbasierte Daten über das Aufkommen der Rückstände (Wasseraufbereitungsanlagen) und potentielle Abnehmer der Adsorbentien (Erzeuger regenerativer Gase) sowie Entwicklung von Szenarien zu Aufkommen der Sande und potenzieller Nachfrage, welche in einem Geoinformationssystem verarbeitet und ausgewertet wurden. Zudem stehen 10 – 30 €/t Entsorgungskosten der Filtersande 500 – 1.700 €/t Angebotspreise kommerzieller Eisenmassen entgegen. Somit könnten statt Kosten Gewinne mit den Filtersanden als preisgünstiges Nischenprodukt generiert werden und diese durch die regionale Nähe zwischen Wasserwerken und Biogasanlagen regional und umweltfreundlich verwertet werden.

Die Nutzung von Filtersanden als Gasreinigungsmasse in Biogasanlagen ist damit technisch als auch betriebswirtschaftlich als vielversprechend einzustufen. Zusätzlich ist aus umweltrelevanter Sicht der nachhaltige Umgang mit Ressourcen durch die höherwertige Nutzung des „Abfallproduktes“ Filtersand hervorzuheben. In dem angestrebten DBU-Folgevorhaben „Fabio“ sollen die Ergebnisse aus „HiPur“ in einem Feldtest an realen Anlagen validiert und die Verfahrensentwicklung hinsichtlich der späteren Anwendung vorangetrieben werden.

Das Projekt „Höherwertige Nutzung von Wasserrückständen zur Aufbereitung von Gasen (HiPur)“ ist ein durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördertes Forschungsprojekt (Az: 34036/01-24), welches durch die DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH, das Technologiezentrum Wasser (TZW) aus Karlsruhe und die Hamburger Wasserwerke GmbH bearbeitet wird.

Einleitung

In Deutschland werden über 5 Milliarden m³ Trinkwasser pro Jahr abgegeben. Mehr als 60 % der gesamten Trinkwassermenge wird aus Grundwasser gewonnen [1]. Sind die Grundwässer sauerstofffrei und enthalten Eisen und Mangan müssen diese im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung oxidiert werden. Die Entfernung der dabei gebildeten Eisenoxidhydrate und Manganoxide erfolgt über Kiesfiltration [2].

Um den Anforderungen des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes sowie des Bodenschutzgesetzes und den zugehörigen Verordnungen zu entsprechen, haben die Wasserversorgungsunternehmen in Deutschland in den vergangenen Jahren die Entsorgung der Rückstände aus Wasseraufbereitungsanlagen zunehmend von einer Deponierung auf eine Verwertung umgestellt. Bei den Rückständen handelt es sich um eisen- oder manganhaltige Schlämme aus der Grundwasseraufbereitung, um eisen- oder aluminiumhaltige Flockungsschlämme aus der Oberflächenwasseraufbereitung, um Kalkschlämme oder Kalkpellets aus der Enthärtung von Wässern oder um Filtersande.

Eisenhaltige Filtersande fallen als Rückstände an, wenn die Eisenschicht auf dem Material zur Vergrößerung des Korndurchmessers führt (Kornwachstum) und infolge dessen aus betrieblichen Gründen das sogenannte Überkorn entfernt werden muss. Weiterhin werden bei Umbaumaßnahmen oder betrieblichen Umstellungen häufig die Filtermaterialien gewechselt. Darüber hinaus gibt es einen kontinuierlichen Anfall des Sandes aus Sandfängen, die den Absetzbecken für die schlammhaltigen Wässer aus der Filterspülung vorgeschaltet sind.

Da Wasserwerksrückstände als saubere Wertstoffe gelten können, bestehen diverse Möglichkeiten, sie im gewerblichen Bereich einzusetzen. In Abhängigkeit von der Menge und der Zusammensetzung der Rückstände sowie dem Ort des Anfalls ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten einer nachhaltigen Verwertung oder der Entsorgung, wobei auch wirtschaftliche Gesichtspunkte eine Rolle spielen.

„Gebrauchter“, eisenhaltiger Filtersand wird in Einzelfällen u.a. zur Phosphatadsorption in Kleinkläranlagen oder Gewächshausdrainagen eingebracht [3]. Weitere Absatzwege sind im Straßen- und Wegebau sowie zur Deponieabdeckung zu sehen [4, 5]. Eine höherwertige Nutzung ist derzeit nicht betrachtet und erprobt, aus umweltrelevanter Sicht (*regionale Stoffkreisläufe*) jedoch sinnvoll. Erste Voruntersuchungen zeigen Potential in der Gasaufbereitung, insbesondere der Entschwefelung, auf. Dies ist u.a. der innovative Ansatz des vorliegenden FuE-Projektes.

Gesamtziel des Forschungsvorhabens „HiPur“ ist es, den Einsatz von eisenhaltigen Filtersanden aus der Trinkwasseraufbereitung in der Gasaufbereitung, insbesondere der H₂S-Entfernung, biogener Gase detailliert zu untersuchen und technisch zu erproben (*Schließung von Stoffkreisläufen bzw. Schonung von Ressourcen*). Diese Abfallprodukte können als Ausgangsstoff für eisenbasierte Gasreinigungsmassen gesehen werden. Ein potenzielles Anwendungsfeld ist die Entschwefelung von Rohgasen, beispielsweise von Bio-, Klär-, Industrie- oder Deponiegas. Der Einsatz der Filtersande ist in aufbereiteter Form denkbar, wurde bisher jedoch noch nicht untersucht. Die Koadsorption weiterer kritischer Gaskomponenten, wie siliziumhaltige oder organische Verbindungen ist denkbar.

Eine detaillierte und wissenschaftlich fundierte Untersuchung zur höherwertigen Nutzung dieses Sekundärroh-/ Abfallstoffes „Filtersand“ trägt zur Ressourcenschonung bzw. Umweltentlastung bei. Aus umweltseitiger und kommerzieller Sicht bietet dieses Material eine interessante Alternative zu marktverfügbaren Adsorbentien, wie Aktivkohle oder Zinkoxid. Ein weiterer Vorteil gegenüber kommerziell verfügbaren Materialien kann in dem bereits vorhandenen Trägermaterial „Filtersand“ ge-

sehen werden, auf welchem sich die eisenoxid/ -hydroxidhaltige Schicht während der Trinkwasseraufbereitung, der sogenannten Enteisung, ausbildet. Das Trägermaterial sorgt für die nötige Stabilität des Adsorbens in der Anwendung und erhöht die Abriebfestigkeit, beispielsweise beim Einsatz im Wanderbett einer Gasentschwefelungsanlage. Dadurch trägt das Vorhaben dazu bei, aus einem derzeitigen Abfallstoff ein hochwertiges Produkt zu entwickeln, welches in dieser Form noch nicht existiert. Unter der Voraussetzung der Regenerierung von schadstoff-beladenen Materialien wird auch eine Kreislaufführung der Produkte angestrebt (Regenerierung der Filtersande).

Das *Substitutionspotential* zur Anwendung der gebrauchten Filtersande zum Einsatz für die Gasphasenentschwefelung ist insbesondere bei landwirtschaftlichen, kommunalen und industriellen Biogasanlagen sowie Klär- und Deponiegasanlagen zu sehen. Bei geschätzten 9.000 Biogasanlagen und 1.300 größeren Wasserwerken in Deutschland bietet sich die besondere Chance, regionale Stoffkreisläufe zu bilden [6–8].

Die resultierenden Produktqualitäten und das Aufkommen der Filtersande sind stark vom Standort der Wasseraufbereitungsanlage abhängig. Je nach Rohwasserbeschaffenheit und Verfahrenstechnik der Trinkwasseraufbereitung differieren die Zusammensetzung und das Aufkommen des gewünschten Produktes und werden daher im Vorhaben näher untersucht. Andererseits ist davon auszugehen, dass die Zahl sowie die regionale Verteilung der Wasserwerke in Deutschland ausreichend ist, um regionalen Absatz mit kurzen Transportentfernungen zu ermöglichen. In einer voran gegangenen Studie (Befragung des DVGW-Technologiezentrums Wasser (TZW)) aus dem Jahr 2012 mit 100 beteiligten Unternehmen und einer Gesamtkapazität der Wasserwerke von 2,5 Mrd. m³/a ergab sich ein Anfall von ca. 22.000 t Sand (TM) im Jahr der Befragung. Der Preis der Produkte kann derzeit noch nicht abgeschätzt werden. Die wirtschaftliche Konkurrenzsituation besteht gegenüber den etablierten Lieferanten von Sorbentien. Diese Konkurrenz wird allein über den Preis entschieden, wobei das Projektergebnis vielversprechend ist, vor allem auch, wenn es gelingt, mit den neuen Sorbentien auch andere kritische Komponenten aus dem Gas zu entfernen.

Für das Forschungsvorhaben HiPur ergeben sich somit die beiden folgenden Schwerpunkte:

1. Untersuchung der Materialeigenschaften von Filtersanden im Hinblick auf die Adsorptionsfähigkeit gegenüber H₂S.
2. Identifikation des wirtschaftlichen Potenzials.

Für Punkt 2 werden im Bericht die Arbeitspakete 1 und 9 zusammengefasst, da sie thematisch zusammengehören und aufeinander aufbauen.

III Ermittlung potentieller Einsatzfelder anhand Voruntersuchungen und Fachliteratur

Ein wesentlicher Schritt in der Trinkwasseraufbereitung ist die Entfernung von Eisen und Mangan. Hintergrund ist die Vermeidung von Ablagerungen in den Versorgungsleitungen. Zur Entfernung werden im Wasserwerk vorrangig Filtrationsverfahren verwendet, bei denen Mikroorganismen in einem Biofilm auf dem Filtersand Eisen und Mangan oxidieren, sodass sich um das Sandkorn mit der Zeit ein Mantel aus Eisen- und Manganoxiden bzw. Eisen und Manganoxidhydraten bildet [2].

Ähnliche – industriell hergestellte – Eisenverbindungen werden bereits seit Jahren kommerziell genutzt, um Schwefelwasserstoff aus Biogas zu entfernen, da dieser unter Bildung von Eisensulfid und elementarem Schwefel an der Oberfläche der Materialien adsorbiert wird.



Je nach Quelle des zu reinigenden Gases ergeben sich verschiedene Ansprüche an die eingesetzten Adsorbentien. Neben der Menge an Schwefelwasserstoff im Rohgas spielt auch Sauerstoff, als Regenerationsmedium für Eisenmassen, und Wasser, als Lösungs- und Transportmittel, eine wichtige Rolle bei der Gasreinigung. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften und Besonderheiten einiger schwefelhaltiger Nutzgase zusammengefasst.

Tabelle 1: Eigenschaften unterschiedlicher schwefelhaltiger Nutzgase

Eigenschaft	Biogas [9]	Klärgas	Deponiegas [10, 11]	Industriegas
CH ₂ S / ppm	20 – 20.000	< 200	20 – 100	< 200
Wassergehalt / Vol.-%	2 – 7			
Sauerstoffgehalt / Vol.-%	< 2			
Besonderheiten	CH ₂ S abhängig von Art des Substrats		komplexe Spurenstoffzusammensetzung (BTX, FCKW, Siloxan)	je nach Industriebereich weitere Verunreinigungen

Es wird ersichtlich, dass besonders in Biogasanlagen große Konzentrationen an Schwefelwasserstoff anfallen. Begründet ist dies in der Zusammensetzung der verwendeten Substrate. Schwefelwasserstoff wirkt korrosiv und ist daher schädlich für die Anlagenkomponenten – insbesondere für die Motoren der BHKWs. Von Seiten der BHKW-Hersteller werden daher H₂S-Grenzwerte für den Betrieb vorgeschrieben. Für Biogaseinspeiseanlagen gelten die DVGW-Arbeitsblätter G 260 und G 262 für die notwendige Gasqualität zur Einspeisung ins Erdgasnetz, um auch hier Korrosion vorzubeugen. Der Grenzwert für Schwefelwasserstoff liegt in diesem Fall bei 5 mg/m³ [12], [13]. Das

entspricht 3 ppm. Ein weiterer Aspekt ist die Toxizität von H₂S sowie die Entstehung von umweltschädlichem SO₂ bei der Verbrennung, die eine möglichst vollständige Entfernung von Schwefelwasserstoff aus dem Biogas nahelegen.

Eisenhaltige Gasreinigungsmassen ermöglichen die Adsorption auch großer H₂S-Konzentrationen aus dem Gas und können sowohl zur Grob- wie auch zur Feinentschwefelung (z. B. nach vorheriger biologischer Grobentschwefelung mittels Lufteintrag in den Fermenter) verwendet werden. Sie werden seit den 1950er Jahren speziell in der Klär- und Biogasentschwefelung eingesetzt und gelten neben anderen Verfahren (z.B. Aktivkohleadsorption) als Stand der Technik. Vertiefende Untersuchungen zeigen, dass vor allem Eisenoxidhydroxide, beispielsweise Goethit, ein hohe Beladungskapazitäten für Schwefelwasserstoff aufweisen [14, 15]. Auch die Entschwefelung von Biogas oder Abgas mit Manganoxiden ist grundsätzlich möglich [16, 17]. Sowohl Eisenoxide, als auch Manganoxide können sich während der Abwasserreinigung auf Filtersanden ablagern. Somit liegt der Schluss nahe, dass Filtersande aus Enteisungs- bzw. Entmanganungsfiltern von Wasseraufbereitungsanlagen das Potenzial besitzen, kommerzielle Eisenmassen zu substituieren.

2. Auswahl und Beschaffung von Filtersanden verschiedener Wasserwerke

Um eine möglichst große geografische und aufbereitungstechnische Bandbreite zu erzielen, wurden in AP3 über die Netzwerke der Projektpartner Wasserwerke in ganz Deutschland gebeten, Filtersandproben zur Verfügung zu stellen. Hierbei wurden die im Antrag avisierten 10 Proben weit übertroffen. Insgesamt gingen 44 Proben ein, davon 26 Proben im Jahr 2018, und noch einmal 18 weitere im Jahr 2019. Als Folge daraus erstreckten sich die Arbeiten zu Katalogisierung, Aufbereitung und Beprobung über einen weitaus größeren Zeitraum als ursprünglich geplant. Im Ergebnis kann eine große Bandbreite und regionale Repräsentation konstatiert werden. Zu den Proben wurden Informationen zu Aufbereitungsverfahren, Alter der Sande, Eisen- und Mangankonzentrationen und sonstigen Besonderheiten erbeten. Umfang und Qualität dieser Auskünfte waren sehr unterschiedlich. Die Proben wurden anonymisiert und in der Reihenfolge ihres Eintreffens mit einer Probennummer versehen (FSxx). Die folgende Tabelle fasst die wichtigsten Ergebnisse der Katalogisierung zusammen. Durch die Farben wird eine regionale Zuordnung möglich.

Bei Probe 24 handelt es sich nicht um einen Filtersand aus einer Trinkwasseraufbereitungsanlage, sondern um eine Aktivkohle. Sie ist daher auch regional nicht zugeordnet und diente zu Vergleichszwecken der Screening-Methode.

Tabelle 2: Übersicht Probenkatalogisierung

Lfd. Nr.	Bemerkungen	Filtration	Original Körnung in mm	Alter in a	Eisenkonzentration im Rohwasser in mg/l	Mangankonzentration im Rohwasser in mg/l	Bundesland
FS01	Manganhaltiger Filtersand aus der Unterkammer						Sachsen
FS02	Eisenoxidhaltiger Filtersand aus der Oberkammer						Sachsen
FS03	Filtersand aus der ersten Schicht						Sachsen
FS04	Eisenoxidhaltiger Filtersand aus der Oberkammer nach Rückspülung						Sachsen
FS05	Eisenoxidhaltiger Filtersand aus der Oberkammer nach 3.500 m³ Durchsatz						Sachsen
FS06	Eisenoxidhaltiger Filtersand, Entnahmetiefe 85 cm		1,0-1,6				Hamburg
FS07	Eisenoxidhaltiger Filtersand, Entnahmetiefe 5 cm		1,4-2,5				Hamburg
FS08		einstufig	1-1,5	50	2-3	0,2-0,3	Schleswig-Holstein
FS09	aus Versuchsanlage	einstufig	1,0-1,6	5	2	0,35	Hamburg
FS10		1. Stufe	2,0-3,15	>15	2	0,1	Schleswig-Holstein
FS11		2. Stufe	1,0-1,6	>15	?	?	Schleswig-Holstein
FS12	Anteile Hydroanthrazit	zweischichtig	1,0-1,6	>10	5,5	0,1	Hamburg
FS13	aus Sandfang	einstufig	1,0-1,6	13	5	0,2	Hamburg
FS14		einstufig	1,0-1,6	8	3	0,25	Hamburg
FS15	aus Sandfang	einstufig	1,0-1,6	?	1	0,15	Hamburg
FS16	Probe aus Enteisungszone	einstufig	1,0-1,6	6	5,7	-	Niedersachsen
FS17	Probe aus Enteisungszone	einstufig	1,0-1,6	3	5,7	-	Niedersachsen
FS18	Probe aus Enteisungszone	einstufig	1,0-1,6	<1	5,7	-	Niedersachsen
FS19	Entmanganung	einstufig	0,71-1,25	13	11,3	-	Niedersachsen
FS20	Entmanganung	einstufig	0,71-1,25	6	11,3	-	Niedersachsen
FS21	Entmanganung	einstufig	0,71-1,25	4	11,3	-	Niedersachsen
FS22		einstufig	1,5-2	45	<0,01	<0,01	Bayern
FS23		einstufig	0,63-1	30	ca. 1,8	-	Hamburg
FS24	Aktivkohle zu Vergleichszwecken	-	4	-	-	-	-
FS25	Filter 11; 10 cm Tiefe;	einstufig	1,0-1,6	6		-	Hamburg
FS26	seit Nov. Oberfilter 7 Entnahmetiefe 20cm; davor 10-15 Jahre in Oberfilter 1	einstufig	1,0-1,6	10 bis 15		-	Schleswig-Holstein
FS27	aus Kiesfang (ausgetragenes Material)	einstufig	0,71-1,25	19	0,6	-	Hessen
FS28	aus Kiesfang (ausgetragenes Material)	einstufig	k.A.	-	0,2	-	Hessen
FS29	aus Kiesfangcontainer	einstufig	0,71-1,25	22	3,0-3,2	-	Hessen
FS30	aus Kiesfangcontainer (keine vollst. Trennung vom Eisenkies)	einstufig	0,71-1,25	11	-	-	Hessen
FS31	Filter 3	k.A.	0,71-1,25	-	1,5-2,5	-	Hessen
FS32	Zw eischichtfiltration nach Schnellentcarbonisierung, Anthrazitanteile, Ca: 44-61 mg/l	zweistufig	1,4-2,5 (Anth.), 0,63-1,0	4	< 0,01	< 0,0025	Baden-Württemberg
FS33	Bollmannfilter 4 mit integrierter Kieswäsche	zweistufig	1-4 mm	100	3,9	-	Berlin
FS34	Zw eischichtfilter mit Anthrazitanteilen, gemischt	zweistufig	2,25-3,0 (Anth.) 0,75-1,25	12	1,75	-	Berlin
FS35	vorgeschaltete Röhrensetzanlage (Flockung/Sedimentation) --> Flockung mittels Kalkhydrat	einstufig		15	1,4	0,7	Sachsen
FS36	vorgeschaltete Röhrensetzanlage (Flockung/Sedimentation) --> Flockung mittels Kalkhydrat	einstufig		30	2,5	0,4	Sachsen
FS 37	Industriekläranlage Molkerei Enteisung/Entmanganung Quarzsand "Berkosan"	einstufig	1-2 mm	2	0,7	0,1	Schleswig-Holstein
FS 38	Stützschiicht mit untersch. Körnung		1,0-2,0	2	4,5	1,91	Nordrhein-Westfalen
FS 39	Aquagran Filterquarz				0,05	0,005	Nordrhein-Westfalen
FS 40	Filter 7direkt belüftetes Rohwasser	einstufig		50			Berlin
FS 41	Filter 10	einstufig		3	1,7		Berlin
FS 42	Filter 1geschlossener Druckfilter	einstufig	0,75-1,25	19	1,5		Berlin
FS 43	Belüftung/Filtration	einstufig	0,71-1,25	49			Baden-Württemberg
FS 44	Belüftung/Filtration	einstufig	0,71-1,25	47			Baden-Württemberg

3. Probenaufbereitung

Die in AP3 beschafften Filtersande wurden bei 80 °C für 24 h getrocknet, um den Wassergehalt der Proben zu minimieren. Anschließend erfolgte eine Zerkleinerung durch Mörsern und die Fraktionierung der Filtersande auf einen für die Sorptionsversuche geeigneten Partikeldurchmesser von 250 bis 500 µm. Dazu wurden Partikel größer 500 µm sowie kleiner 250 µm mittels Siebung abgetrennt. Das Feingut mit Partikeldurchmessern von 125 bis 250 µm wurde zur Bestimmung der aciden Zentren mittels NH_3 -TPD (AP 6) benötigt.



Abbildung 1: Aufbereitete Filtersandproben

Das Verfahren der Zerkleinerung war zur Durchführung der Versuche im Laborreaktor notwendig, um die Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Bewusst wurde dabei die Zerstörung der originären Struktur aus Sandkorn und dem umschließenden eisenoxidhaltigen Mantel in Kauf genommen. Diese Struktur wird nach der Probenaufbereitung durch die Anteile aus Eisenmasse und Sand in der fraktionierten Probe abgebildet, so dass hierdurch keine unzulässige Verfälschung der Versuchsergebnisse zu befürchten war. Gleichwohl wird hierin die Notwendigkeit der für AP8 geplanten Realgasversuche mit unzerkleinertem Material zur Validierung der Laborergebnisse bestätigt.

4. Screening und Ranking der Filtersande für die Gasphasenentschwefelung

Zur Untersuchung der aufbereiteten Filtersande steht am Standort der DBI – Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg ein Laborversuchsstand zur Durchführung von Durchbruchversuchen zur Verfügung. Kernstück der Anlage ist ein Festbettreaktor aus Borosilikat mit einem Durchmesser von 4 mm. In diesem wird mit Hilfe von Quarzwolle die Festbettschüttung fixiert. Die Temperatur im Reaktor kann wahlweise durch einen Ofen der Firma Nabotherm (30 – 500 °C) oder eine Heizmanschette der Firma HORST (20 - 350 °C) geregelt werden und wird jeweils am Ein- und Ausgang der Schüttung mit Thermoelementen Typ K überwacht. Die Bereitstellung der Prüfgase erfolgt über Druckgasflaschen. Trägergas ist in der Regel N_2 . Eingestellt werden Volumenstrom und Gasmatrix über Mass-Flow-Controller (MFC). Anlagenbedingt sind Gesamtströme bis max. 1,2 l/min möglich. Den MFCs ist optional ein Sättiger zur Befeuchtung des Gases nachgeschaltet, bevor das Gas in den Reaktor geleitet wird. Nach dem Reaktor durchläuft das Gas eine Gasanalyse (Fa. Emerson), die über Sensoren für Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Sauerstoff verfügt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Einen optischen Eindruck der Versuchsanlage vermitteln Abbildung 3 bis Abbildung 5.

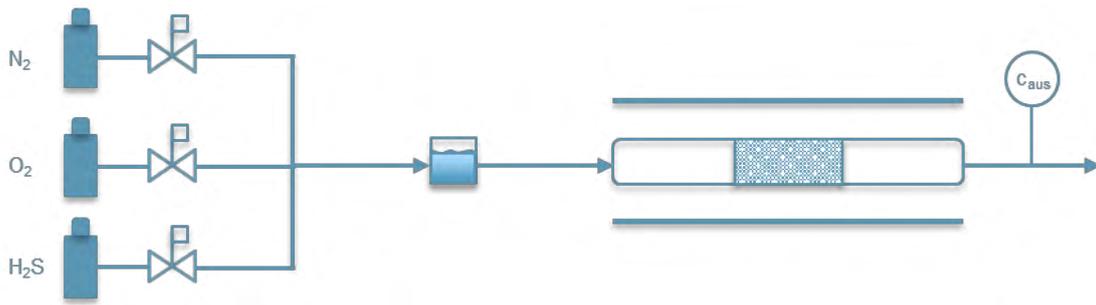


Abbildung 2: Versuchsaufbau schematisch



Abbildung 3: Versuchsreaktor mit Adsorbens

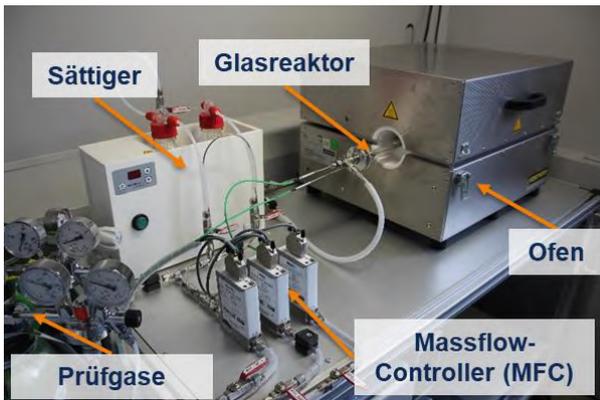


Abbildung 4: Versuchsstand Eduktgasstrecke



Abbildung 5: Versuchsstand Gesamtansicht

Die Werte der Gasanalyse und Thermoelemente werden kontinuierlich erfasst, online visualisiert und über Exceltabellen ausgewertet. Besonderes Interesse gilt hierbei dem gemessenen Verhältnis aus Ausgangs- und Eingangskonzentration der untersuchten Gaskomponente (i) über die Zeit. Als Versuchsergebnis entsteht eine Durchbruchskurve (vgl. Abbildung 6).

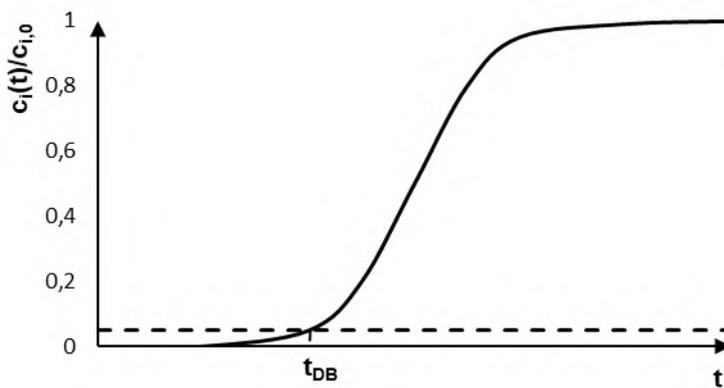


Abbildung 6: Beispiel Durchbruchskurve

Von großer Bedeutung ist der Zeitpunkt des Durchbruchs t_{DB} , bei dem das Durchbruchskriterium erreicht wird. Zur Quantifizierung des Durchbruchskriteriums geht der Wert von $c_i(t)/c_{i,0} = 0,05$ aus vorherigen Versuchen und der Literatur [18] hervor.

Nachfolgende Gleichung dient zur Berechnung der Beladung an Komponente i aus den Konzentrationsdaten.

$$X_i(t) = \frac{\dot{V} * c_{i,0} * M_i}{m_{Ads} * V_m} * \int_0^t \left(1 - \frac{c_i(t)}{c_{i,0}}\right) dt$$

Mithilfe der Durchbruchzeit t_{DB} kann aus dieser Gleichung die Beladung des Materials zum Zeitpunkt des Durchbruchs X_{DB} berechnet werden. Die Durchbruchbeladung wird in $\frac{mg_i}{g_{Ads}}$ angegeben und dient als Vergleichskriterium zur Beurteilung der Adsorptionsfähigkeit der untersuchten Materialien.

Die Versuchsparameter zur Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit gegenüber Schwefelwasserstoff (H_2S) wurden wie folgt festgelegt:

Tabelle 3: Versuchsparameter Screening

Parameter	Einheit	Wert
C_{H_2S}	ppm	2000
c_{O_2}	ppm	1000
C_{N_2}	Vol.-%	99,7
\dot{V}	l/min i.N.	1
φ	-	1
T	°C	35
m_{Ads}	g	1
d_p	μm	250-500

Versuchsergebnisse

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wurde ein Screening über alle 44 Proben erstellt, um die Adsorptionsfähigkeit gegenüber Schwefelwasserstoff vergleichen und bewerten zu können. Die Ergebnisse des Screenings sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4: Übersicht Ergebnisse Screening Versuche

Nr.	Herkunft	X _{DB} / mg(H ₂ S)/g	Nr.	Herkunft	X _{DB} / mg(H ₂ S)/g	Nr.	Herkunft	X _{DB} / mg(H ₂ S)/g
FS1	Sachsen	4,63	FS16	Niedersachsen	2,76	FS31	Hessen	45,24
FS2	Sachsen	49,40	FS17	Niedersachsen	3,61	FS32	Baden-Württemberg	1,41
FS3	Sachsen	2,20	FS18	Niedersachsen	1,50	FS33	Berlin	56,40
FS4	Sachsen	5,45	FS19	Niedersachsen	186,05	FS34	Berlin	64,00
FS5	Sachsen	4,38	FS20	Niedersachsen	142,12	FS35	Sachsen	8,76
FS6	Hamburg	54,03	FS21	Niedersachsen	83,29	FS36	Sachsen	6,98
FS7	Hamburg	3,13	FS22	Bayern	0,93	FS37	-	1,27
FS8	Schleswig-Holstein	2,91	FS23	Hamburg	52,59	FS38	Nordrhein- Westfalen	16,60
FS9	Hamburg	2,39	FS24	-	0,28	FS39	Nordrhein- Westfalen	54,83
FS10	Schleswig-Holstein	68,36	FS25	Hamburg	1,74	FS40	Berlin	165,48
FS11	Schleswig-Holstein	17,20	FS26	Schleswig-Holstein	1,45	FS41	Berlin	2,34
FS12	Hamburg	2,52	FS27	Hessen	184,45	FS42	Berlin	89,24
FS13	Hamburg	6,71	FS28	Hessen	141,00	FS43	Baden-Württemberg	31,35
FS14	Hamburg	2,86	FS29	Hessen	63,38	FS44	Baden-Württemberg	12,34
FS15	Hamburg	4,72	FS30	Hessen	69,94			

Die grünen Balken visualisieren die Güte und Eignung der Materialien. Die Spannbreite der Durchbruchbelastungen liegt zwischen 0,93 und 186 mg/g, wobei mehr als 40 % der Filtersande Werte um 50 mg/g oder mehr erreichen. Dies entspricht der Referenz guter kommerzieller Eisenmassen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen. Werte über 140 mg/g sind als hervorragend einzuschätzen. Grundsätzlich ist eine Entschwefelung aber auch bei Werten unterhalb von 50 mg/g denkbar, führt aber perspektivisch zu einer größeren benötigten Menge an Filtersanden und damit verbunden zu größeren Behältern bzw. kürzeren Standzeiten.

Bei Probe 24 handelt es sich um eine Aktivkohle. Sie ist daher auch regional nicht zugeordnet und diente zu Vergleichszwecken der Screening-Methode. Die für Eisenmassen optimierten Versuchsbedingungen scheinen für die Bewertung von Aktivkohle als H₂S-Adsorbens aufgrund der geringen ermittelten Durchbruchbelastung nicht geeignet zu sein.

Grundsätzlich muss beachtet werden, dass die ermittelten Beladungskapazitäten sich auf die konkreten Versuchsbedingungen (insbesondere die verwendete Gaszusammensetzung) und die einheitliche Vorbehandlung beziehen, und daher nicht ohne weiteres zur Behälterauslegung verwendet werden können.

Anhand des Screenings lassen sich aber sehr wohl die vielversprechendsten Materialien identifizieren.

5. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Materialien

Aufgrund der Ergebnisse des Screenings aus AP 5 wurden 12 Proben ausgewählt und einer vertiefenden Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften unterzogen, um Aussagen über die Zusammenhänge von Struktur und Adsorptionsaktivität treffen zu können (AP 7).

Folgende Proben wurden hierfür ausgewählt:

FS1, FS2, FS3, FS4, FS5, FS6, FS7, FS10, FS17, FS19, FS20, FS21, FS23

Untersucht wurden die spezifische Oberfläche (BET), die Porosität (Quecksilberporosimetrie), die Zahl der aciden Zentren (Ammoniak-TPD), die kristalline Struktur (Röntgendiffraktometrie) sowie die chemische Zusammensetzung (Ramanspektroskopie). Die Methoden und ihre Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Spezifische Oberfläche mittels BET (TU Freiberg)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BRUNAUER, EMMET UND TELLER (BET) beruht auf der Physisorption von Stickstoff an Materialien. Bei diesem isothermen Messverfahren werden die Proben in einem evakuierten Probenraum mit einer geringen Menge an Adsorptiv (zu adsorbierenden Stickstoff) zusammengebracht. Der sich anschließend einstellende Druck wird als Relativdruck (bezüglich des Anfangsdruckes im Probenraum) gegen das zu dosierende Gasvolumen an Stickstoff aufgetragen. Die spezifische Oberfläche kann anschließend durch die nach BET mathematisch beschriebene Mehrschichtenadsorption von Gasmolekülen berechnet werden. Der für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche relevante Bereich liegt bei einem Relativdruck von 0,05 bis 0,3.

Die Stickstofftieftemperaturadsorption nach BET erfolgt an einem TRISTAR II 3020 von MICROMETRICS. Die Messung erfolgt nach der 5-Punkt-Methode. Die zu untersuchenden Proben werden vor jeder Messung zur Vermeidung von Messwertverfälschungen für 16 Stunden bei 80 °C ausgeheizt. Dabei sollen andere physisorbierte Spezies wie z.B. Wasser oder Kohlenstoffdioxid von der Oberfläche desorbiert werden.

Allerdings kann nach der durch die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BRUNAUER, EMMET UND TELLER nur die spezifische Oberfläche der Mikroporen detektiert werden.

Quecksilber-Porosimetrie (TU Freiberg)

Die Quecksilber-Porosimetrie ist ein Verfahren zur Charakterisierung von porösen Feststoffen. Die Messung des unter steigendem Druck in die Poren eindringenden Quecksilbers ermöglicht Aussagen über die innere spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen zu treffen. Unter Annahme einer zylindrischen Porenstruktur kann durch die Washburn-Gleichung der Porenradius in Abhängigkeit des Druckes bestimmt werden. Nach IUPAC werden Poren in Makro- (>50 nm), Meso- (2-50 nm) sowie Mikroporen (<2 nm) [19]. Dabei hat die Porengrößenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität sowie Kapazität eines Adsorbens.

Die Quecksilber-Porosimetrie erfolgt durch das Messgerät AUTOPORE IV der MICROMERITICS GMBH. Mit der beschriebenen Methode können allerdings nur Poren mit einem Porendurchmesser größer 2,8 nm erfasst werden. Der Anteil an Mikroporen kann somit nur durch Berechnung bestimmt werden. Der entstehende Fehler ist als vernachlässigbar klein anzusehen.

Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (DBI)

Die temperaturprogrammierte Desorption ist eine weitverbreitete Charakterisierungsmethode für Feststoffkatalysatoren. Durch eine unter bestimmten Bedingungen ablaufende Adsorption und anschließende Desorption eines Sondenmoleküls ist es möglich die Anzahl und die Bindungsart der aktiven Zentren zu bestimmen. Das am häufigsten verwendete Sondenmolekül ist Ammoniak, da durch den basischen Charakter, Materialien auf ihre Säurezentren untersucht werden können. Ammoniak adsorbiert verschieden stark an den sauren Zentren der Proben. Allgemein wird zwischen LEWIS- und BRØNSTED-sauren Zentren unterschieden. BRØNSTED-sauren Zentren binden Moleküle durch Bildung eines konjugierten Säure-Base-Paares. Diese Bindung ist schwächer als eine kovalente Bindung, welche durch die Lewis-sauren Zentren gebildet werden [20]. Folglich wird Ammoniak beim Aufheizen erst bei höheren Temperaturen von diesen Zentren desorbiert. Die Stoffmenge an Ammoniak ist direkt proportional zur Anzahl an den sauren Zentren. Die Auswertung erfolgt mit der Software ORIGINPRO 2015G. Dabei findet eine nicht-lineare Impulsanpassung mit unterschiedlichen Gauß-Funktionen statt. Die Fläche unter den Kurven der Impulsanalyse dient zur Berechnung der desorbierten Stoffmenge an Ammoniak. Die Impulse werden mit Hilfe der Temperatur den unterschiedlichen Säurezentren zugeordnet.

Aufgrund der hohen Temperaturen während der Desorption von Ammoniak wird die Probe irreversibel zerstört und kann nach Durchführung dieses Analyseverfahrens nicht erneut verwendet werden.

Die Ergebnisse der vorgenannten Analysemethoden sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst. Sie bilden die Grundlage der in AP 7 durchgeführten Aktivitäts-Struktur-Korrelationen.

Tabelle 5: Ergebnisse physikalisch-chemische Analysen

Proben-Nr.	BET	Hg-Porosimetrie				NH ₃ -TPD	
	Spez. Oberfläche in m ² /g	Rohdichte in g/cm ³	Porenanteil in Vol.-%	Anteil Meso- und Mikroporen in %	Mittlerer Porenradius in nm	Anzahl saurer Zentren gesamt	Anteil Brønsted-Zentren in %
FS1	1,8	2,5	12,4	82,9		n.e.	n.e.
FS2	50,2	1,9	35,0	64,9	25,0	1,37x10 ¹⁹	19,0
FS3	23,8	2,4	18,6	83,6	46,9	6,79x10 ¹⁸	26,1
FS4	49,0	2,3	20,7	74,3	41,5	2,05x10 ¹⁹	28,3
FS5	23,8	2,3	20,8	72,6	42,2	1,58x10 ¹⁹	28,2
FS6	23,8	2,3	19,3	63,9	61,6	1,06x10 ¹⁹	27,7
FS7	15,5	1,3	11,8	83,3	17,8	1,29x10 ¹⁹	4,5
FS10	289,0	1,1	55,9	64,6	31,3	1,32x10 ²⁰	14,3
FS17	12,8	2,4	5,2	7,8	67,7	1,50x10 ¹⁹	25,0
FS19	172,8	0,7	73,4	50,0	42,8	5,49x10 ¹⁹	28,8
FS20	178,9	0,7	74,0	48,5	41,9	6,97x10 ¹⁹	62,0
FS21	154,4	0,8	68,5	47,7	39,5	2,56x10 ¹⁹	48,0
FS23	48,0	1,5	40,6	51,3	63,7	4,79x10 ¹⁹	47,8

Röntgendiffraktometrie (TU Freiberg)

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen wie kristallinen Oberflächen. Voraussetzungen für die Röntgendiffraktometrie sind das Eindringen der Röntgenstrahlen in die obersten Schichten des Materials sowie eine ähnliche Größenordnung der Anregungswellenlänge und des Netzebenenabstandes. Die Beugung der Röntgenstrahlen führt bei unterschiedlichen Einfallswinkeln zur konstruktiven und destruktiven Interferenz. Dabei erzeugt nur die konstruktive Interferenz im Beugungsbild einen Reflex. Die Bragg-Gleichung (Gleichung (4)) beschreibt, wann es zu konstruktiver Interferenz der Röntgenstrahlen kommt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

n ist hierin ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ . Bei bekanntem Bragg-Winkel θ kann somit auf charakteristische Abstände der Netzebenen (d) im Kristall geschlossen werden. Dies ermöglicht Aussagen über Kristallinität, Anzahl, Anteil und Art einzelner Phasen in einer Probe zu treffen [21].

Die Kristallinität bezeichnet den prozentualen Anteil einer teilkristallinen Probe, welcher eine geordnete Kristallstruktur aufweist. Der Rest wird als amorpher Anteil der Probe definiert.

Zur Ermittlung der Pulverdiffraktogramme wird das Diffraktometer DISCOVER 8 der BRUKER DALTONIK GMBH verwendet. Die genutzte Röntgenstrahlung ist die K_{α} -Strahlung einer Cobalt-Röhre (35 kV/45 mA) mit einer Wellenlänge von 1,78897 Å. Zur Aufnahme des Diffraktogramms wird die winkeldispersive Methode verwendet. Dabei treffen die Röntgenstrahlen in einem Winkel von 20° bis 100° auf die Probe. Als Detektor dient der VANTEC-2000. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Software DIFFRAC.EVA und TOPAS.

Ergebnisse:

Die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. Die Proben wiesen überwiegend amorphen Charakter auf. Da hier keine regelmäßigen Kristallgitter bzw. Netzebenen auftreten, wurden die eintretenden Röntgenstrahlen nicht oder nur unzureichend gebeugt. Dementsprechend gering ausgeprägt war die Intensität der ermittelten Peaks. Nachgewiesen wurde in erster Linie SiO_2 . Über die enthaltenen Eisenverbindungen konnte hingegen keine Aussage getroffen werden. Es muss daher festgestellt werden, dass sich die Röntgendiffraktometrie nicht als Analyseverfahren für Filtersande eignet.

Ramanspektroskopie (TZW)

Bei der Ramanspektroskopie wird ein Laserstrahl auf eine Probe gerichtet. Durch Veränderung der Polarisierbarkeit der Moleküle kommt es zur unelastischen Lichtstreuung, welche als Raman-Spektrum detektiert wird. Zur eindeutigen chemischen Identifikation der untersuchten Probe wird ein Abgleich mit einer Raman-Datenbank durchgeführt. Wird das Ramanspektrometer mit einem Mikroskop gekoppelt spricht man von Raman-Mikrospektroskopie. Dies ermöglicht eine räumlich hochaufgelöste Untersuchung der Probe.

Es wurden eisen- und manganhaltige Filtersande aus unterschiedlichen Wasserwerken untersucht. Dabei lagen manche Teilproben in unbehandeltem Zustand vor, andere Teilproben waren zuvor bei DBI – Gas- und Umwelttechnik gemahlen und in einer Versuchsanlage im Labormaßstab mit einem schwefelwasserstoffhaltigen Gas unter kontrollierten Bedingungen (Temperatur und Gasfluss) beaufschlagt worden.

Zur Untersuchung der Filtersande wurde zunächst ein mikroskopisches 3D-Bild der jeweiligen Probenoberfläche an zufälliger Position erstellt. Ein Rastergitter mit Schrittweiten von $10\ \mu\text{m}$ wurde über den $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitt der Probenoberfläche gelegt und automatisiert der Laserstrahl auf jeden Rasterpunkt fokussiert (Mapping). Die Messzeit der Einzelmessung betrug 3 Sekunden, wobei an jeder Position die Spektren von 10 Einzelmessungen akkumuliert wurden. Für jede Probe wurden drei bis neun Rastermessungen an unterschiedlichen Stellen durchgeführt. Die Raman-spektren wurde mit dem LabRam HR Evolution Raman-system mit konfokalem Mikroskop und Sincerity EM-CCD Detektor (Horiba Jobin Yvon, Kyoto, Japan) aufgenommen. Die Anregung der Probe erfolgte mit einer Wellenlänge von $532\ \text{nm}$ (Nd:YAG Festkörper-Laser, ca. $3\ \text{mW}$ auf der Probe) bei 50-facher Vergrößerung (Objektiv von Olympus, Tokio, Japan). Der spektrale Messbereich lag zwischen $150\ \text{cm}^{-1}$ und $1250\ \text{cm}^{-1}$ mit einer spektralen Auflösung von $2\ \text{cm}^{-1}$. Alle Spektren wurden durch die Software LabSpec 6 (Horiba Jobin Yvon, Japan) semi-automatisch basislinienkorrigiert.

Da jedes Raman-Spektrum charakteristisch für die chemische Beschaffenheit der Oberfläche an der entsprechenden Messstelle ist, konnte anhand der räumlichen Verteilung der Raman-Spektren in den $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ Quadraten auf die räumliche Verteilung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche geschlossen werden. Hierzu wurde zunächst ein Screening aller gemessenen Quadrate durchgeführt und die am häufigsten auftretenden Spektren erfasst. Diese wurden mit Spektrendatenbanken von Bio-Rad (Hercules/USA) und S.T. Japan (Tokio/Japan) abgeglichen und als charakteristisch für Eisenoxid, Manganoxid, Schwefel, Kalk und Silikat identifiziert.

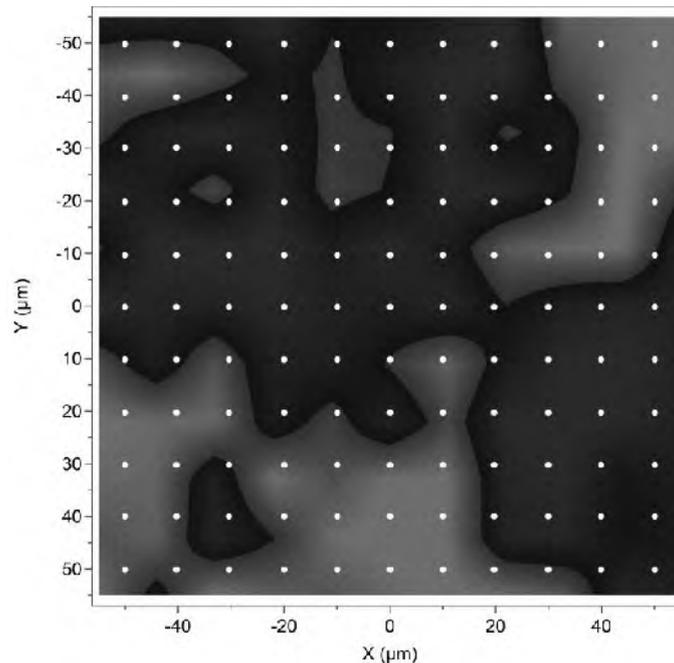


Abbildung 7: Beispiel einer Farbkarte für einen $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ Ausschnitt mit Eisenoxid (hellgrau) und Manganoxid (dunkelgrau). Die Messpunkte des Raman-Imagings sind durch weiße Punkte gekennzeichnet.

Anschließend wurde die Software LabSpec 6 (Horiba Jobin Yvon, Japan) genutzt, um das Hintergrundspektrum jedes Quadrates zu ermitteln und um automatisiert alle in den Quadraten gemessenen Spektren mit Referenzspektren von Eisenoxid, Manganoxid, Schwefel, Kalk, Silikat und dem Hintergrund abzugleichen (Raman-Imaging). Die Resultate wurden für jedes Quadrat in Form einer

Farbkarte (Abbildung 7) und als prozentualer Flächenanteil für Eisenoxid, Manganoxid, Schwefel, Kalk, Silikat und den Hintergrund (nicht zuordenbares Spektrum) angegeben.

Die Filtersande FS 1, FS3-FS5, FS7-FS9, FS12-FS18, FS21-FS23, FS27-FS31, FS33, FS34, FS43 und FS44 wurden im unbehandelten Zustand (vor der Gasbehandlung) mittels Raman-Mikrospektroskopie untersucht. Für die Filtersande FS 2, FS 6, FS10, FS 11, FS 19 und FS20 wurden Raman-Untersuchungen sowohl vor als auch nach der Gasbehandlung durchgeführt. Für jede Probe wurden vor bzw. vor und nach der Gasbehandlung jeweils drei 100 µm x 100 µm Quadrate mittels Raman-Mikrospektroskopie analysiert. Ausnahme sind die Filtersande FS6, FS10 und FS19, für die jeweils neun Quadrate vor und nach der Gasbehandlung analysiert wurden.

Da für die Filtersande FS2, FS6, FS10, FS11, FS19 und FS20 die meisten Informationen vorliegen, werden im Folgenden die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen dieser Proben näher erläutert und mit den Befunden aus den Gasreaktor-Versuchen (siehe Seite 10) ins Verhältnis gesetzt.

In Abbildung 8 ist der mittels Raman-Mikrospektroskopie ermittelte Median der Flächenanteile an Eisenoxid, Manganoxid, Schwefel, Silikat, Kalk und der Hintergrund an den Oberflächen der Filtersandproben FS2, FS6, FS10, FS11, FS19 und FS20 dargestellt, wobei für jede Probe zwischen dem Filtersand vor und nach der Behandlung mit schwefelwasserstoffhaltigem Gas unterschieden wird.

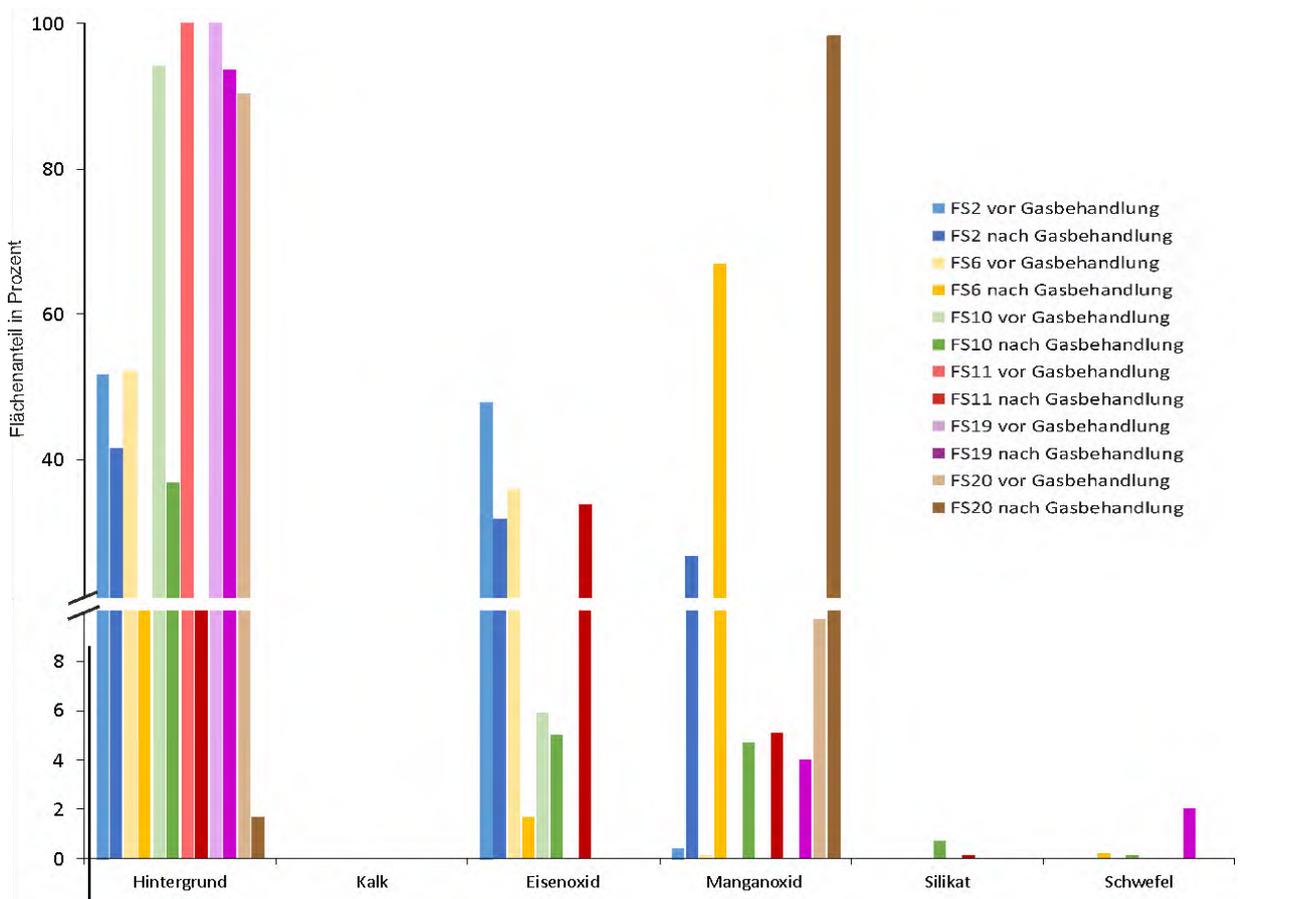


Abbildung 8: Median der mittels Raman-Mikrospektroskopie ermittelten Flächenanteile des Hintergrunds sowie der Bestandteile Kalk, Eisenoxid, Manganoxid, Silikat und Schwefel in Prozent vor und nach der Gasbehandlung

Die sichtbaren Unterschiede zwischen den Proben in Bezug auf die Flächenanteile von Eisenoxid, Manganoxid, Schwefel, Silikat, Kalk und dem Hintergrund deuten darauf hin, dass die chemische Zusammensetzung des Rohwassers und der Filtersande zwischen den sechs Wasserwerken variiert. Neben dem nicht definierbaren Hintergrund sind die wichtigsten Bestandteile der Filtersande Eisenoxid sowie Manganoxid.

Schwefel wurde bei den Filtersanden FS6, FS10 und FS19 detektiert, allerdings ausschließlich bei Teilproben, die zuvor einer Gasbehandlung unterzogen wurden. Dies spricht dafür, dass Schwefel während der Gasbehandlung an die Filtersande adsorbiert und steht in Einklang mit den Ergebnissen aus den Gasreaktor-Versuchen des DBIs (siehe Tabelle 4). Unerwartet ist hingegen, dass bei der Raman-Untersuchung nicht auch bei den Filtersanden FS2 und FS20 Schwefel nach der Gasbehandlung detektiert wurde, da diese Filtersande ebenfalls eine hohe bis sehr hohe Durchbruchbelastung bei den Gasreaktor-Versuchen aufweisen. Die mit Schwefel beladenen Flächen wurden aufgrund der zufälligen Verteilung und geringen Größe der Quadrate möglicherweise nicht erfasst. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist bei den Filtersanden FS2, FS11 und FS 20 höher als bei den Filtersanden FS6, FS10 und FS19, da eine deutlich geringere Anzahl an Quadraten untersucht wurde.

Die Untersuchungen mittels Raman-Mikrospektroskopie konnten keine eindeutigen Hinweise darauf geben, welche Bestandteile eines Filtersandes dafür verantwortlich sind, dass einzelne Filtersande eine deutlich höhere Adsorptionsfähigkeit gegenüber Schwefelwasserstoff aufweisen als andere. Dies hängt unter anderem damit zusammen, dass aufgrund der hohen Messzeit mit dem Raman-Mikrospektroskop nur sehr kleine Flächenausschnitte der Filtersande untersucht werden konnten. Die hohe Messzeit bei geringer Laserintensität war notwendig, da einige Spezies unter Temperatureinwirkung durch den Laser eine Phasenumwandung erfahren. Außerdem war es trotz der sorgfältig gewählten Messeinstellungen für einige Flächenanteile nicht möglich, die chemische Beschaffenheit zu ermitteln, da entweder die Spektren mit einem hohen Rauschsignal behaftet waren oder in der Datenbank keine passenden Referenzspektren vorlagen. Die nicht zuordenbaren Spektren mussten als Hintergrund gewertet werden.

8. Aktivitäts-Struktur-Korrelationen

In AP 7 wurden die in AP 6 ermittelten Eigenschaften in Korrelation zu den Ergebnissen der Adsorptionsversuche aus AP 5 gesetzt, um grundlegende Zusammenhänge zu identifizieren und geeignete Instrumente zur Beurteilung der Eignung von Filtersanden als Gasreinigungsmasse zu entwickeln.

Spezifische Oberfläche

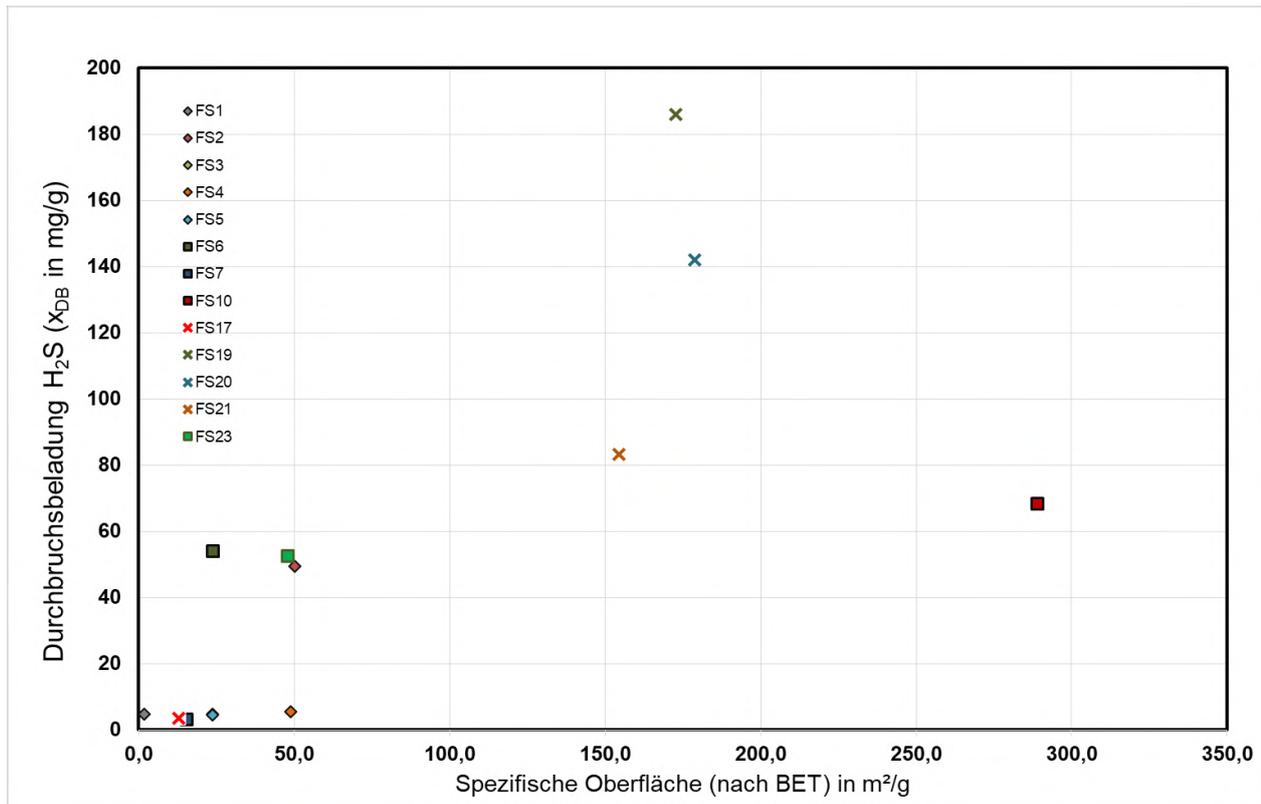


Abbildung 9: Strukturaktivitätskorrelationen I – BET

Die spezifische Oberfläche spielt wie in Abbildung 9 ersichtlich für die Adsorptionsfähigkeit gegenüber H₂S eine Rolle. Materialien mit höheren spezifischen Oberflächen zeigen in der Tendenz höhere Adsorptionsfähigkeit. Zu bemerken ist, dass dennoch das Material mit der größten Oberfläche nicht zugleich das Material mit der besten Durchbruchbelastung gewesen ist. Ebenso zeigt Probe FS 6 trotz verhältnismäßig geringer innerer Oberfläche gute Adsorptionseigenschaften.

Porengröße

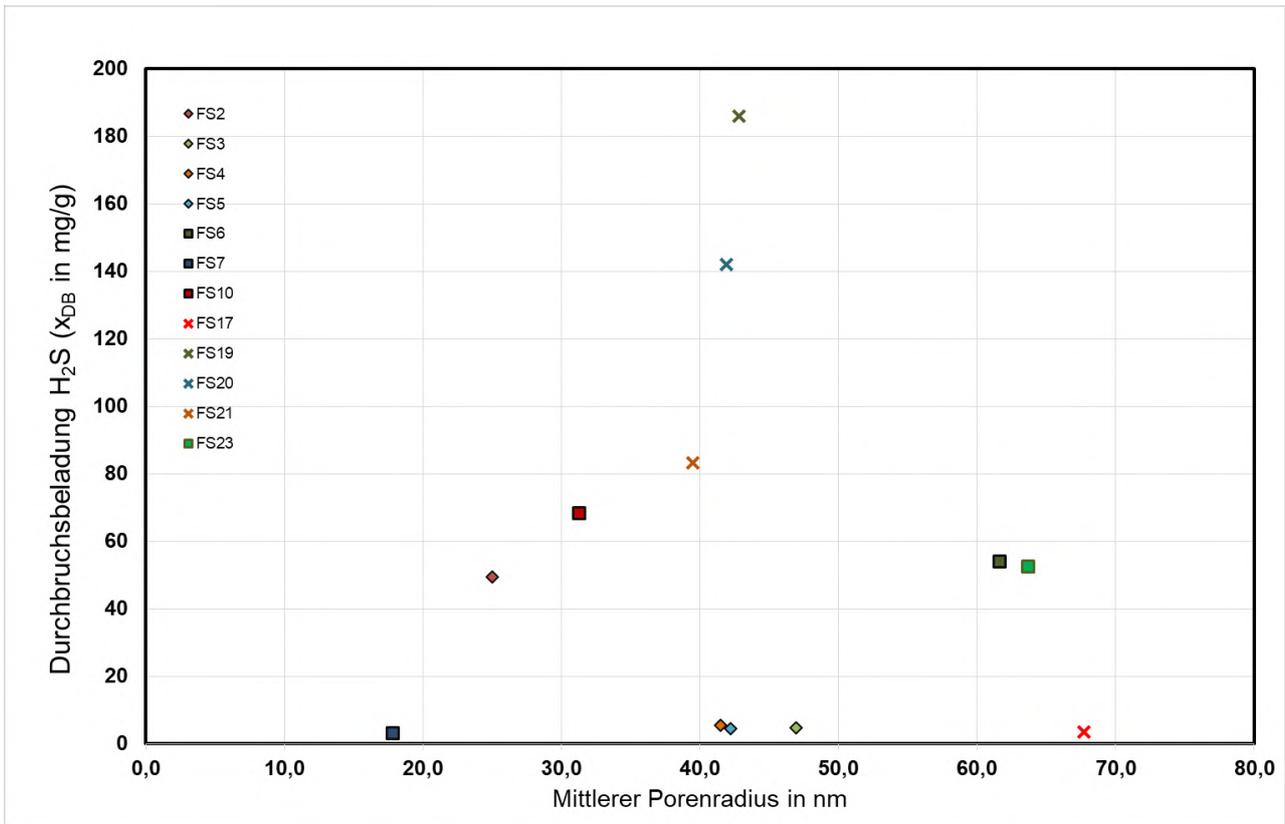


Abbildung 10: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen II - Mittlerer Porenradius

In Bezug auf den mittleren Porenradius scheint es ein Optimum etwa im Bereich von 40 nm zu geben (vgl. Abbildung 10). Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass bei kleineren Radien die Kontaktmöglichkeit, bei größeren Radien die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Gas und Adsorbens sinkt. Auch hier gibt es Ausreißer (FS2, FS3 und FS5).

Porenanteil und Rohdichte

Porenanteil und Rohdichte stehen in den Proben weitgehend im umgekehrt Verhältnis zueinander: Je größer der Porenanteil, desto geringer die Dichte. Daher werden die beiden Parameter parallel betrachtet (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12).

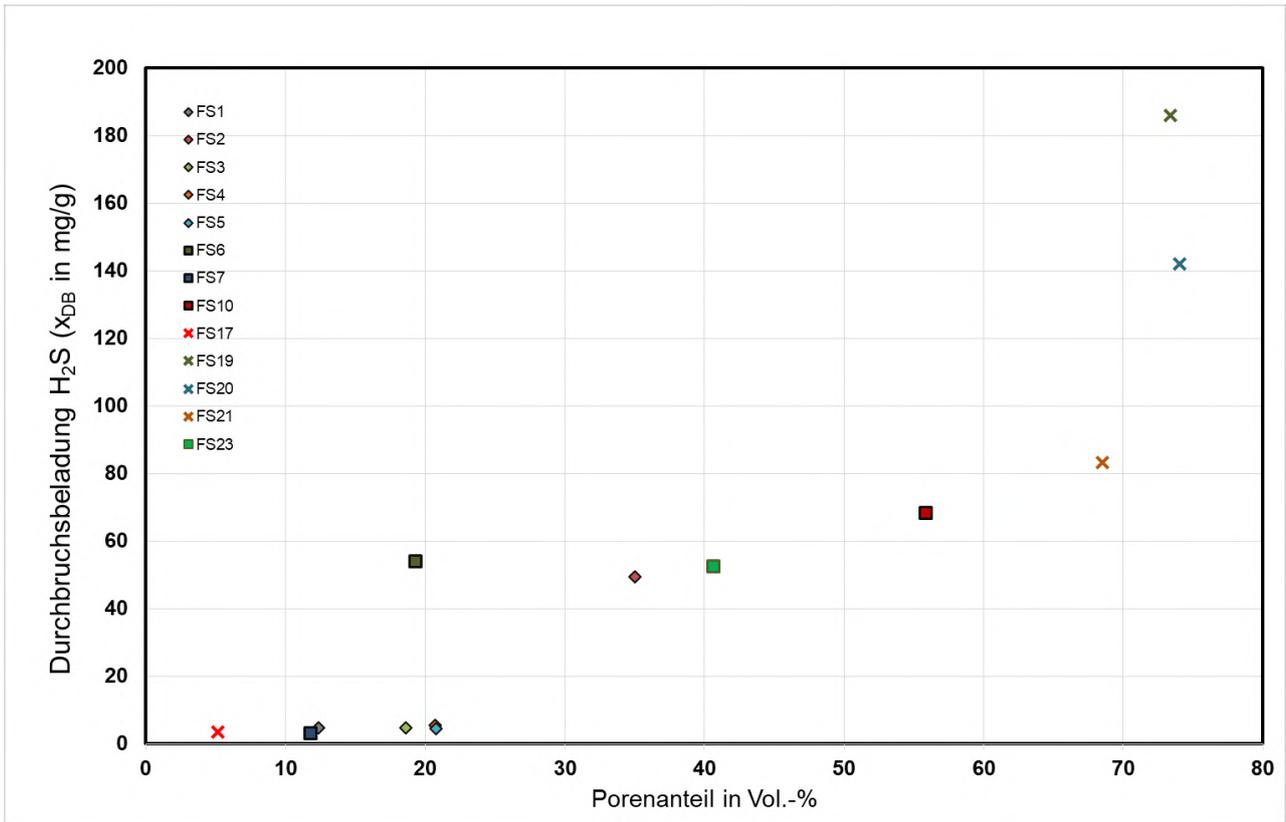


Abbildung 11: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen III: Porenanteil

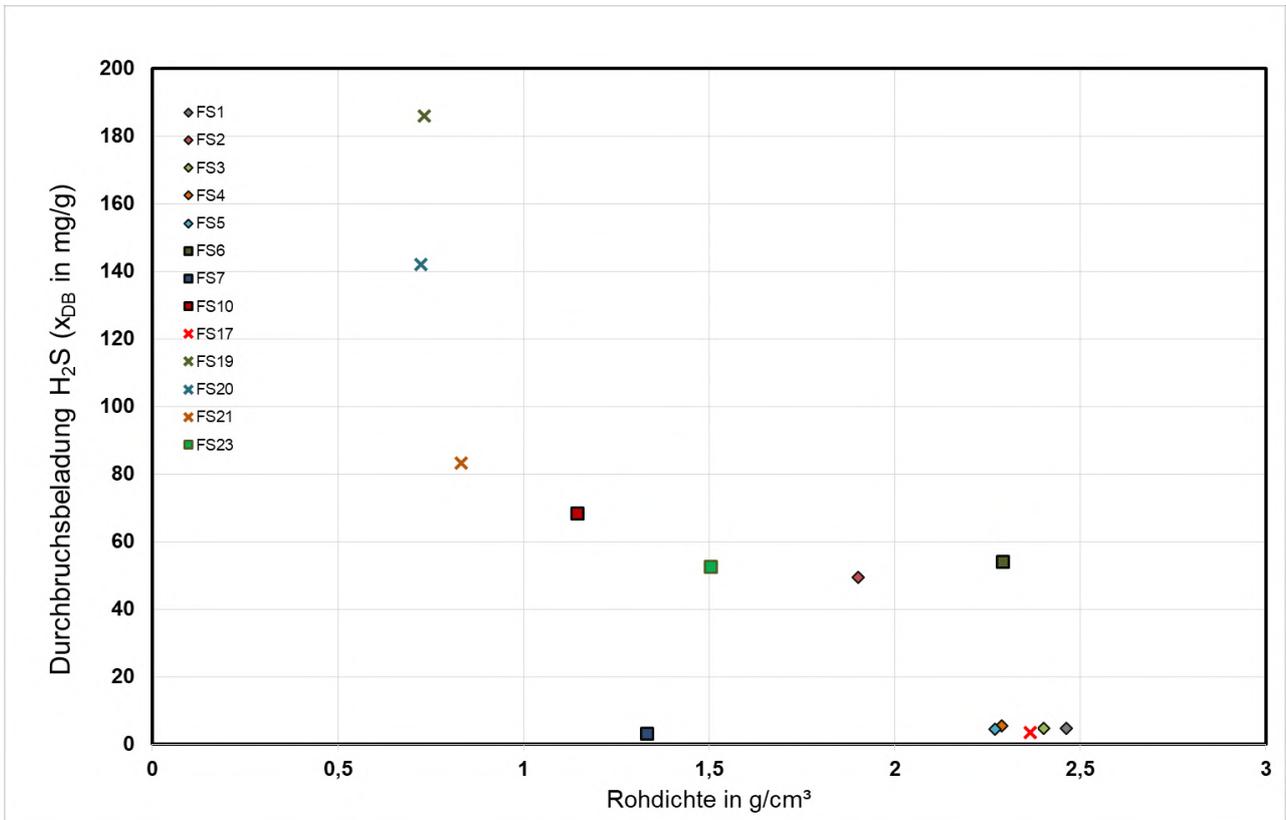


Abbildung 12: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen IV: Rohdichte

Ein signifikanter Zusammenhang ist erkennbar: Je höher der Porenanteil bzw. je geringer die Rohdichte, desto besser sind die Adsorptionseigenschaften gegenüber H_2S . Nichtsdestotrotz gibt es auch hier Ausreißer. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang Probe FS7, die entgegen der anderen Proben trotz geringer Dichte kaum Adsorptionspotenzial hat und auch aus dem allgemeinen Rohdichte-Porenanteil-Zusammenhang herauszufallen scheint. Beides ist vermutlich auf die Zusammensetzung des Materials zurückzuführen. Die Probe enthält größere Anthrazitanteile, die zwar eine geringe Dichte aufweisen aber H_2S nicht binden.

Acide Zentren

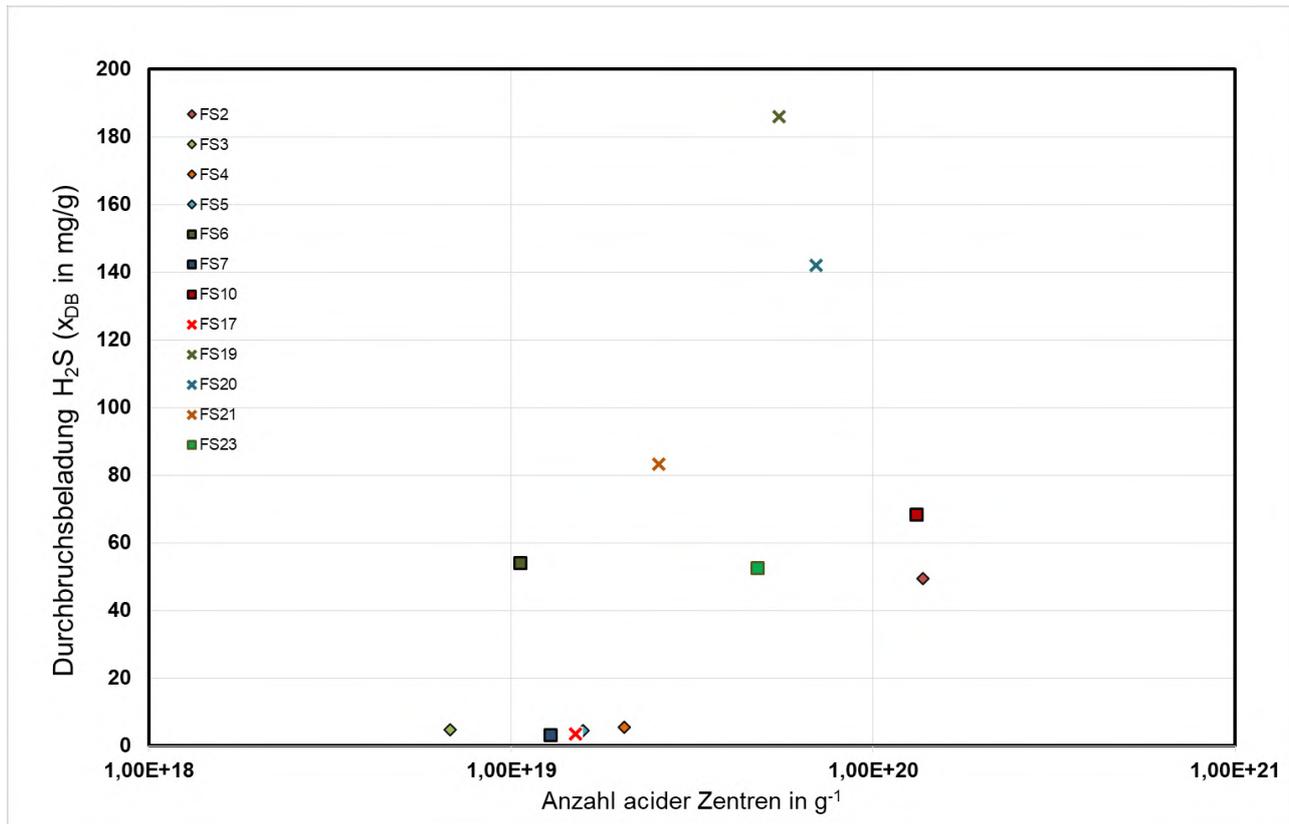


Abbildung 13: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen V - Acide Zentren

Die aciden Zentren sind potenzielle Orte an denen H_2S chemisch reagieren kann. Zu erwarten ist demzufolge, dass eine möglichst hohe Zahl dieser Zentren sich positiv auf die Adsorptionseigenschaften auswirkt. Auch diese Tendenz ist mit Einschränkungen erkennbar (Abbildung 13). Während es einen deutlichen Anstieg im Bereich oberhalb von 5×10^{19} gibt, liegen die Adsorptionswerte mit den vermeintlich besten Voraussetzungen (über 10^{20} acide Zentren) wieder „nur“ im guten Bereich.

Fazit:

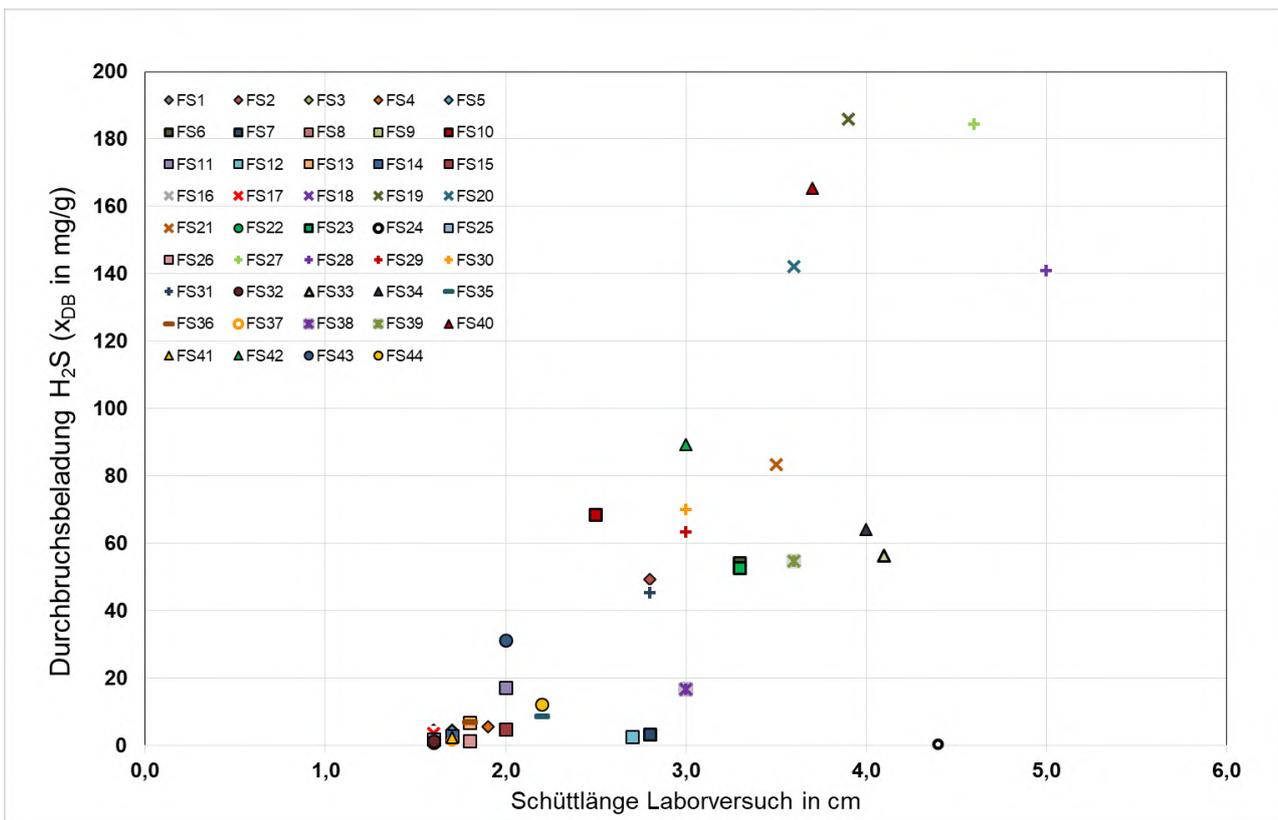
Die Struktur-Aktivitätskorrelationen haben gezeigt, dass ein einzelnes physikalisches Merkmal nicht ausreicht, um die Güte der beprobten Materialien im vollen Umfang einschätzen zu können. In der Zusammenschau bieten sie aber durchaus die Möglichkeit einer qualitativen Einschätzung. Optimale Eigenschaften lassen sich für Materialien prognostizieren, die über folgende Eigenschaften (Tabelle 6) verfügen:

Tabelle 6: Vorteilhaftes Struktureigenschaften in Bezug auf die H₂S-Adsorption

Spezifische Oberfläche	> 150 m ² /g
Porenanteil	> 70 Vol.-%
Rohdichte	< 0,8 g/cm ³
Mittlerer Porenradius	ca. 40 nm
Zahl acider Zentren	> 5 x 10 ¹⁹

Hierbei ist zu beachten, dass die Untersuchungen sich auf die getrockneten und zerkleinerten Pulver beziehen und die chemische Zusammensetzung nicht zu vernachlässigen ist. Voraussetzung ist immer, dass sich um den Filtersand der Eisenoxidmantel ausgebildet hat. Dies war nicht bei allen Proben der Fall.

Abschließend sei auf einen leicht prüfbareren Zusammenhang hingewiesen, der für die Gesamtheit der Proben erfasst wurde: Die Dichte des Materials führt bei gleicher Einwaage zu unterschiedlichen Schüttlängen im Reaktor. Diese wurde in Abbildung 14 in Korrelation gesetzt zu den ermittelten Durchbruchbeladungen.

**Abbildung 14: Struktur-Aktivitäts-Korrelationen VI - Schüttlänge**

Der Zusammenhang zwischen Schüttlänge und Durchbruchbeladung ist offensichtlich. Der vermeintliche Ausreißer FS24 ist kein Filtersand sondern eine Aktivkohle, die zu Referenzzwecken beprobt wurde. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die leicht zu ermittelnde Materialdichte als Indikator zur Beurteilung der Filtersande geeignet ist.

7 Detailanalyse ausgewählter Materialien unter Realbedingungen

In diesem AP wurden vertiefende Untersuchungen an ausgewählten Filtersanden durchgeführt, deren Fokus auf der Anwendung unter realitätsnahen Bedingungen lag. Hierzu wurde ein Versuchsplan aufgestellt, um folgende Fragestellungen und Themenschwerpunkte eingehend zu untersuchen:

- Änderung der Gasmatrix (Fehlen von Sauerstoff, Einfluss von Störkomponenten wie NH_3)
- Regenerationsfähigkeit des Materials
- Einfluss von Calcit als Bestandteil des Filtersandes
- Kleintechnische Versuche mit Originalkörnung des Filtersandes mit und ohne Trocknung

7.1 Änderung der Gasmatrix

Je nach Substrat und angewandten Verfahren kann die Zusammensetzung des erzeugten Biogases schwanken. Dies betrifft nicht nur die Konzentration an Schwefelwasserstoff, sondern auch Sauerstoff und Ammoniak.

Sauerstoff

Die Anwesenheit von Sauerstoff kann die H_2S -Adsorptionsfähigkeit positiv beeinflussen, indem sie die am Filtersand angelagerten Eisenmassen regeneriert. Hierdurch kommt es zu einer Erhöhung der Standzeit der Materialien. Die in AP 5 festgelegte Gasmatrix enthält aus diesem Grund einen Anteil an Sauerstoff wie er auch in realen Anlagen vorkommen kann. Hier liegt der Anteil im Mittel zwischen 0,1 Vol.-% (siehe Gasmatrix AP 5) und 0,65 Vol.-%. Während überstöchiometrisches Sauerstoffangebot keinen Einfluss auf die H_2S -Entfernung hat, muss bei geringeren Konzentrationen mit einer verringerten Durchbruchbelastung an H_2S gerechnet werden. Aus diesem Grund wurde für ausgewählte Proben eine Versuchsreihe gänzlich ohne Sauerstoff in der Prüfgasmatrix durchgeführt, um eine Minimumbelastungskapazität zu ermitteln. Die anderen Versuchsparameter wurden beibehalten:

Tabelle 7: Vertiefende Untersuchungen I - Versuchsparameter Gasmatrix ohne Sauerstoff

Parameter	Einheit	Wert
$C_{\text{H}_2\text{S}}$	ppm	2000
c_{O_2}	ppm	0
C_{N_2}	Vol.-%	99,8
\dot{V}	l/min i.N.	1
φ	-	1
T	°C	35
m_{Ads}	g	1
d_p	μm	250-500

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 15 den Ergebnissen aus den Screeningversuchen gegenübergestellt.

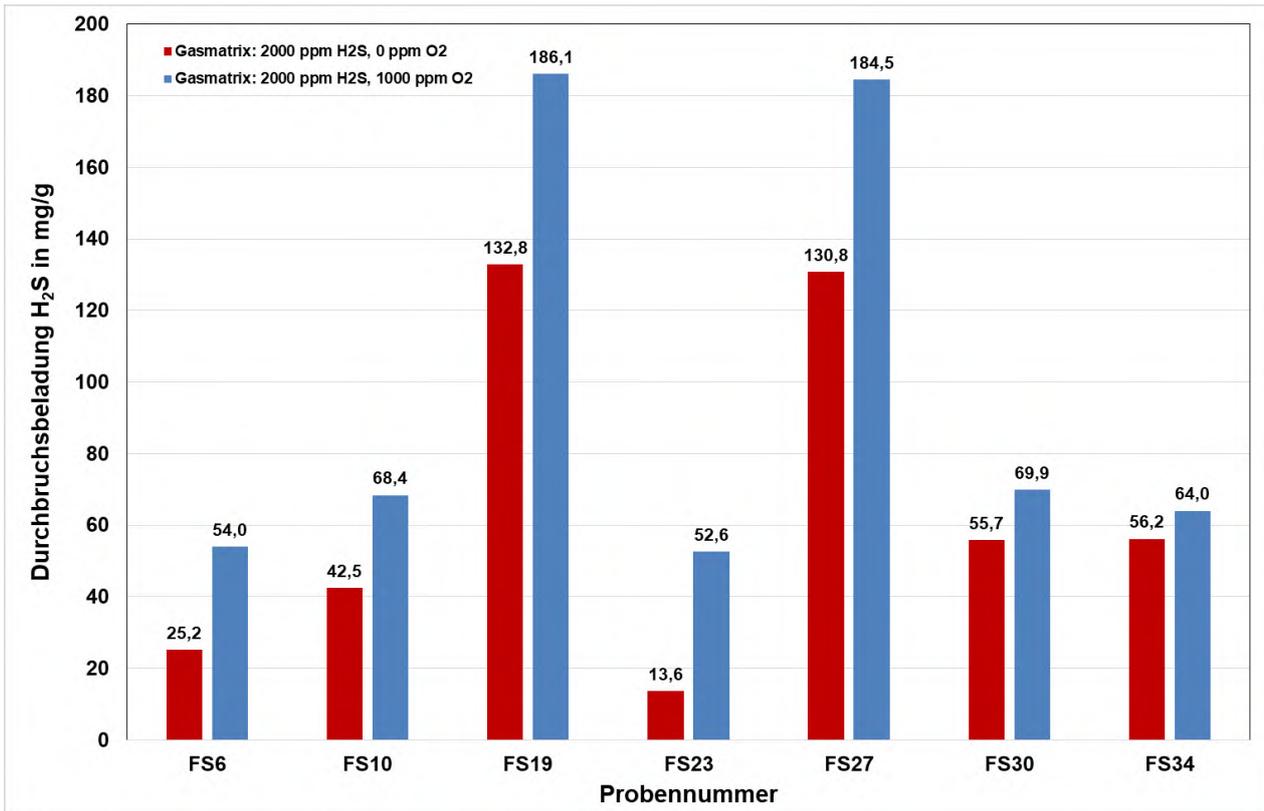


Abbildung 15: Vertiefende Untersuchungen I – Einfluss von Sauerstoff in der Gasmatrix

Alle Proben zeigen eine geringere Beladungskapazität wenn Sauerstoff im Prüfgas fehlt und bestätigen damit die Annahme zum positiven Einfluss des Sauerstoffs auf die H₂S-Adsorptionsfähigkeit. Jedoch zeigen sich signifikante Unterschiede beim Ausmaß dieses Einflusses. Während bei den Proben FS30 und FS34 die Beladungskapazität weniger als 20 % abnimmt, liegt der Wert bei FS23 um fast 75 % niedriger. Hier spielt möglicherweise die Art der Eisenoxid-Verbindung eine Rolle. Für die praktische Anwendung sollte der niedrigere Wert als Berechnungsgrundlage der Auslegung genommen werden. Zugleich erscheint, so die Möglichkeit besteht, eine Zudosierung von Sauerstoff in die Entschwefelungskolonie als eine geeignete Maßnahme zur Standzeitverlängerung der Adsorbentien.

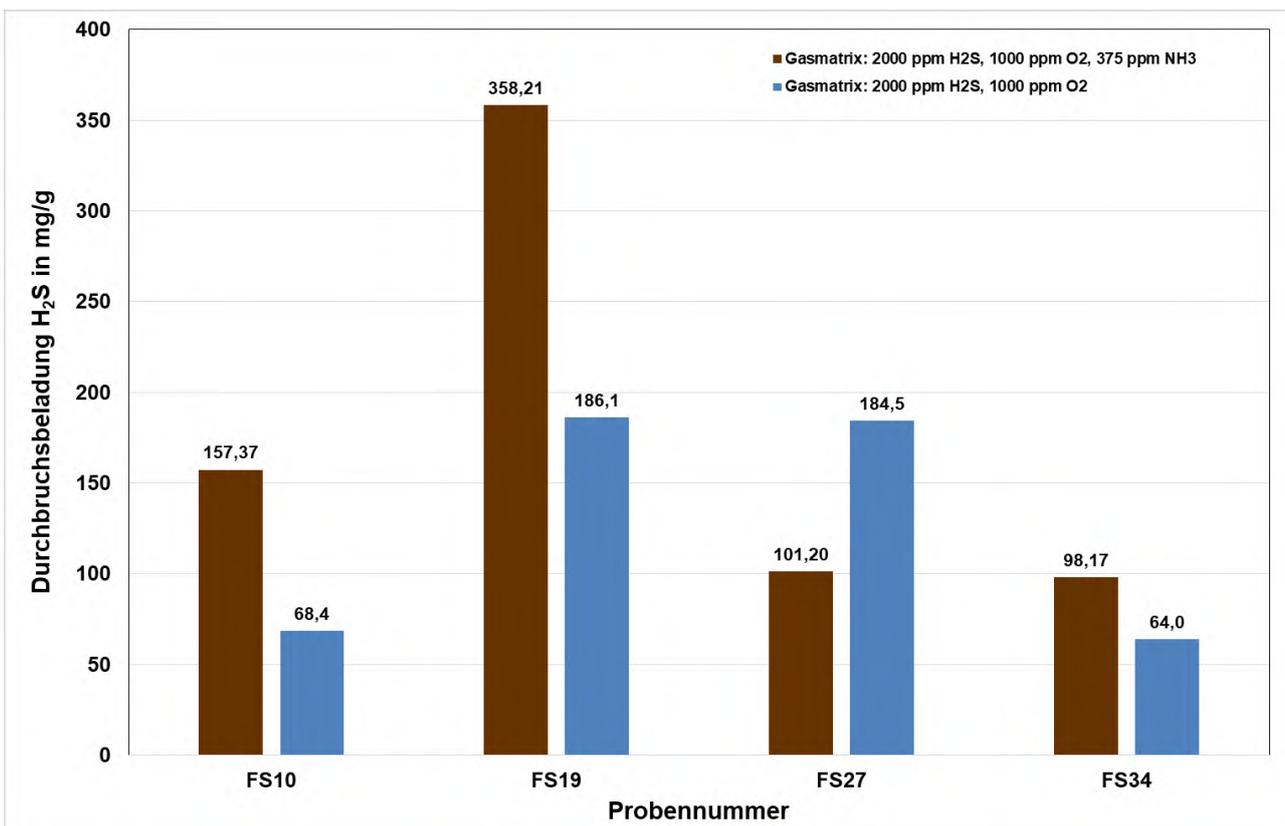
Ammoniak

Ammoniak kommt in landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Konzentrationen bis ca. 450 ppm vor [22]. In eisenhaltigen Gasreinigungsmassen physisorbieren Ammoniakmoleküle an den sauren Reaktionszentren. Es ist daher anzunehmen, dass in Anwesenheit von Ammoniak die Adsorptionsfähigkeit gegenüber H₂S sinkt, da Reaktionszentren blockiert werden.

Zur Überprüfung der Annahme wurde Versuche analog zu den Screeningversuchen aus AP 5 mit Ammoniak in der Prüfgasmatrix durchgeführt (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Vertiefende Untersuchungen II – Versuchsparemeter Ammoniak in der Gasmatrix

Parameter	Einheit	Wert
c_{H_2S}	ppm	2000
c_{O_2}	ppm	1000
c_{NH_3}	ppm	375
C_{N_2}	Vol.-%	99,665
\dot{V}	l/min i.N.	1
φ	-	1
T	°C	35
m_{Ads}	g	1
d_p	μm	250-500

**Abbildung 16: Vertiefende Untersuchungen II – Einfluss von Ammoniak in der Gasmatrix**

Die Ergebnisse der Versuche überraschen (vgl. Abbildung 16). Entgegen der Erwartungen wird bei drei von vier beprobten Materialien die Durchbruchbeladung für H₂S teils erheblich gesteigert. Lediglich bei FS27 ist tatsächlich eine verringerte Adsorptionskapazität festzustellen. Es ist anzunehmen, dass hier jenseits der Verbindung zu Eisensulfid noch andere chemische Reaktionen relevant

werden, während die beschriebene Konkurrenz kaum eine Rolle zu spielen scheint. Es bleibt festzuhalten, dass Ammoniak im Biogas keinen störenden Einfluss auf die H₂S-Adsorption hat, sich im Zweifelsfall möglicherweise sogar positiv auswirkt.

7.2 Regenerationsfähigkeit des Materials

In früheren Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass sich Eisenhydroxid-Verbindungen nach der Chemisorption von H₂S mit Hilfe von Sauerstoff unter bestimmten Voraussetzungen regenerieren lassen.



Die Art der sich entstehenden Verbindung hängt hierbei von der Temperatur und den bereits vorhandenen Kristallisationskeimen ab. In jedem Fall entsteht elementarer Schwefel, der sich auf dem Material ablagert, sodass keine vollständige Regeneration möglich ist und die Adsorptionsfähigkeit mit jedem Zyklus abnimmt, bis das Material komplett verbraucht ist.

Die begünstigende Wirkung von Sauerstoff wurde bereits unter 7.1 beschrieben und ist möglicherweise in einem regenerierenden Effekt begründet, der an dieser Stelle untersucht werden soll. Zur Untersuchung der Regenerationsfähigkeit der Filtersande wurde eine Versuchsreihe mit vier Filtersanden durchgeführt, bei dem die Materialien jeweils in zwei Zyklen nacheinander mit H₂S und Sauerstoff beaufschlagt wurden. Hierbei wurde für die Sauerstoffbegasung die Temperatur auf 60° Celsius angehoben. Im Übrigen entsprechen die Parameter den Screeningversuchen aus Kapitel 0 des Berichts. Die Versuchsp Parameter sind in Tabelle 9 als Übersicht dargestellt.

Tabelle 9: Vertiefende Untersuchungen III - Versuchsp Parameter Regenerationsversuche

Beprobte Materialien		FS10, FS19, FS27, FS30			
		Zyklus 1		Zyklus 2	
Parameter	Einheit	Beschwefelung	Regeneration	Beschwefelung	Regeneration
<i>Dauer</i>	min	60	60	60	60
<i>C_{H₂S}</i>	ppm	2000	0	2000	0
<i>c_{O₂}</i>	ppm	0	1000	0	1000
<i>C_{N₂}</i>	Vol.-%	99,8	99,9	99,8	99,9
<i>Ṃ</i>	l/min i.N.	1	1	1	1
<i>φ</i>	-	1	1	1	1
<i>T</i>	°C	35	60	35	60
<i>m_{Ads(FS 25)}</i>	g	1			
<i>d_p</i>	µm	250 – 500			

Zur Darstellung der Ergebnisse wird zunächst die Abnahme der Beladungskapazität für H₂S im Vergleich zwischen erstem und zweitem Zyklus dargestellt (Abbildung 17 links). Im zweiten Schritt wird das Verhalten gegenüber Sauerstoff im Regenerationszeitraum durch die Darstellung der Sauerstoffbeladung verdeutlicht (Abbildung 17 rechts).

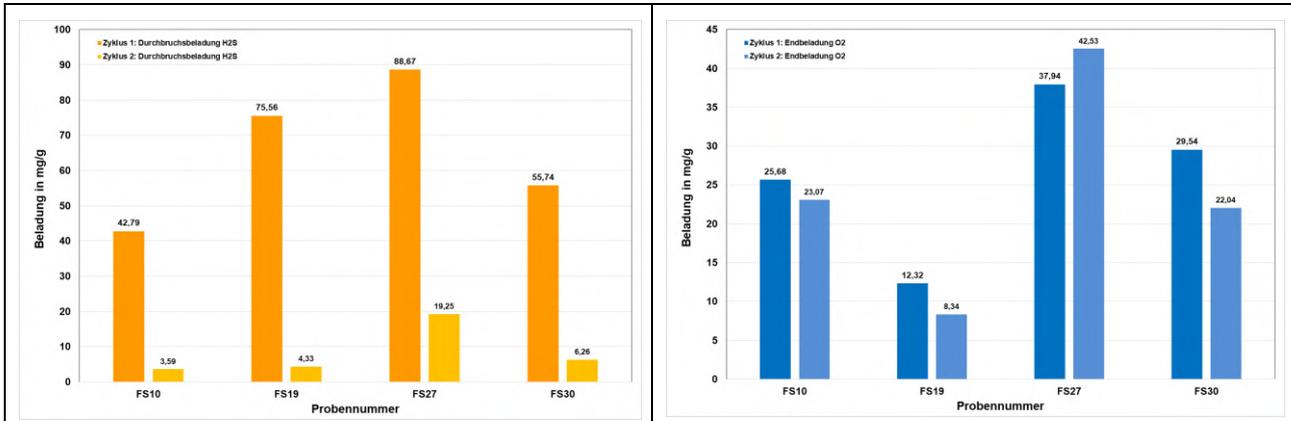


Abbildung 17: Vertiefende Untersuchungen III – Regenerationsversuche

Zunächst einmal fällt auf, dass die Beladungskapazität für H₂S für alle Materialien im zweiten Zyklus deutlich abnimmt. Lediglich für FS27 scheint durch Regeneration noch ein gewisses Maß an Adsorptionsfähigkeit gegeben. Für die O₂-Beladungen wurde bewusst nicht die Darstellung der Durchbruchbeladungen gewählt, da diese so gering ausfallen, dass sie kaum verwertbare Aussagen liefern (in allen Fällen $X_{DB} < 1$ mg/g). Nach dem schnellen Durchbruch lässt sich zumindest für die Proben FS10, FS27 und FS30 sagen, dass es zu einer sauerstoffverbrauchenden Reaktion kommt. Lediglich Probe FS19 erreicht innerhalb der Versuchszeit zügig das Ausgangsniveau und verbraucht dementsprechend wenig Sauerstoff. Interessant ist, dass bei allen Proben die Beladungskapazität in beiden Zyklen ähnlich ist. Daraus lässt sich folgern, dass zumindest kein unmittelbarer Zusammenhang zur jeweils vorangegangenen H₂S-Adsorption besteht.

Vieles spricht dafür, dass eine Regeneration der Eisenmassen auf den Filtersanden unter diesen Bedingungen nicht stattfindet. Der Fokus sollte demzufolge in der Praxis auf einer effizienten Einmalnutzung liegen.

7.3 Einfluss von Calcit als Bestandteil des Filtersandes

Im Rahmen der Untersuchungen zur Ramanspektroskopie (AP 6) wurde in FS19 ein relevanter Anteil an Calcit (CaCO₃) im Filtersand festgestellt. Da es sich um die Probe mit den besten Adsorptionseigenschaften aller untersuchten Sande handelt, stellt sich die Frage, ob es sich bei dieser Tatsache um eine Kausalität oder lediglich eine Koinzidenz handelt.

Aus diesem Grund wurde ein Versuch mit synthetisch erzeugtem Calcit in Mischung mit einer Filter sandprobe (FS25) durchgeführt. Die Versuchsparameter können Tabelle 10 entnommen werden.

Die Probe zeigte in Durchbruchzeit und -beladung keinerlei Änderung zum Screeningversuch. Das Calcit hat somit keinen direkten Einfluss auf das Adsorptionsverhalten. Dies deckt sich mit Literaturangaben [2], die die Oxidation von Eisen als säurebildenden Prozess mit einer größeren Calcitlösekapazität assoziieren. Ein hoher Calcitanteil ist somit nicht ursächlich für gute H₂S-Adsorptionseigenschaften, kann aber Indikator für einen ebenfalls hohen Anteil an Eisenoxiden gelten.

Tabelle 10: Vertiefende Untersuchungen IV – Versuchsparameter Untersuchung Einfluss von Calcit

Untersuchtes Material	FS 25	
Parameter	Einheit	Wert
C_{H_2S}	ppm	2000
c_{O_2}	ppm	1000
C_{N_2}	Vol.-%	99,7
\dot{V}	l/min i.N.	1
φ	-	1
T	°C	35
$m_{Ads(FS\ 25)}$	g	1
m_{CaCO_3}	g	1
d_p	μm	250-500

7.4 Kleintechnische Versuche unter realitätsnahen Bedingungen mit Originalkörnung des Filtersandes mit und ohne Trocknung

Um die Praxistauglichkeit der Materialien unter realitätsnahen Bedingungen überprüfen zu können, wurden mit ausgewählten Filtersanden Adsorptionsversuche an einer kleintechnischen Versuchsanlage vorgenommen. Am DBI stehen zwei Fermenter mit jeweils 2 m³ Gärvolumen zur Verfügung. Als Gärsubstrat wurde Klärschlamm genutzt. Zur Gasreinigung wurden zwei beheizte Edelstahlkolonnen mit Innendurchmesser 20 mm verwendet, in die als Festbett die Sande in Originalkörnunggröße vorgelegt wurden. Der Versuchsaufbau entspricht prinzipiell dem der Laborversuche (siehe Abbildung 18).

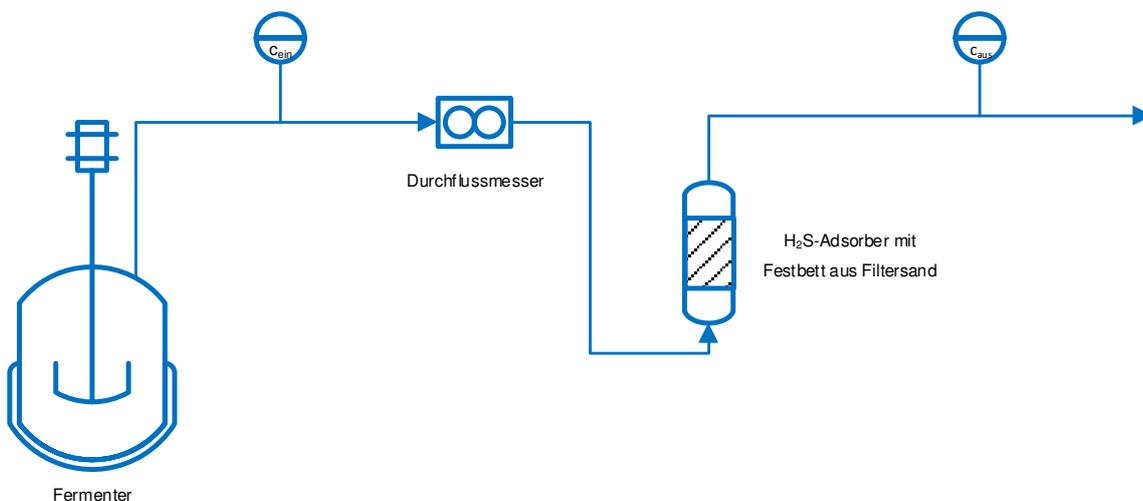


Abbildung 18: Versuchsaufbau Adsorptionsversuche im kleintechnischen Maßstab

Da es sich um fermentativ erzeugtes Gas handelt, entspricht die Zusammensetzung realem Biogas mit seinen Hauptkomponenten CH_4 (ca. 60 %) und CO_2 (ca. 40 %) sowie Spuren aus H_2S , NH_3 und O_2 . Die Konzentrationen sind natürlichen Schwankungen unterworfen. Der H_2S -Gehalt lag in der Versuchszeit zwischen 800 und 2.000 ppm. Die Gasanalyse des Rohgases erfolgt diskontinuierlich zu bestimmten Zeiten über die SPS des Fermenters, während die H_2S -Konzentration im gereinigten Gas kontinuierlich direkt nach der Adsorptionskolonne gemessen wird. Da das Gas eine hohe Feuchtigkeit aufweist, ist ein Sättiger im Versuchsaufbau nicht vorgesehen. Abbildung 20 und Abbildung 21 vermitteln einen optischen Eindruck der Versuchsanlage.

Auf eine Zerkleinerung und Fraktionierung der Sande wurde verzichtet um die Einsatzfähigkeit in Originalkorngröße zu testen. Variiert wurde hingegen der Feuchtigkeitsgehalt, indem jeweils ein Versuch im Originalzustand und ein Versuch nach zweitägiger Trocknung durchgeführt wurde. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde bei der Einwaage der Feuchtigkeitsmassenanteil berücksichtigt, indem stets von der Trockenmasse ausgegangen wurde. Zum Test von vier Materialien ergeben sich somit insgesamt acht Versuche.

Die Rahmendaten der Versuche sind in Tabelle 11 noch einmal als Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 11: Vertiefende Untersuchungen V: Versuchsparemeter realitätsnahe Versuche im kleintechnischen Maßstab

Fermentationsprozess	Fermentation im kleintechnischen Maßstab (2 m ³) Gärsubstrat: Klärschlamm Volumenstrom: 10 – 100 l/h Gaszusammensetzung: CH_4 (ca. 60 Vol.-%) CO_2 (ca. 40 Vol.-%) O_2 (0 Vol.-%) H_2S (800-2000 ppm) Gasmessung: diskontinuierlich
Gasreinigung	Beprobte Materialien: FS 10, FS 19, FS 27, FS 34 Korngröße: Originalkorngröße (1,6 – 4 mm) Feuchtigkeit: Original / getrocknet (2 Tage, 80 °C) Einwaage: 30 g (Trockenmasse) Prozessüberwachung: Messung CH_2S , T_{ein} , T_{aus} kontinuierliche Messwerterfassung (alle 30 s) Abbruchkriterium: Erreichung von mind. X_{DB} Versuchszeit: 2 h bis 5 Tage

Die Ergebnisse sind aus Abbildung 19 ersichtlich:

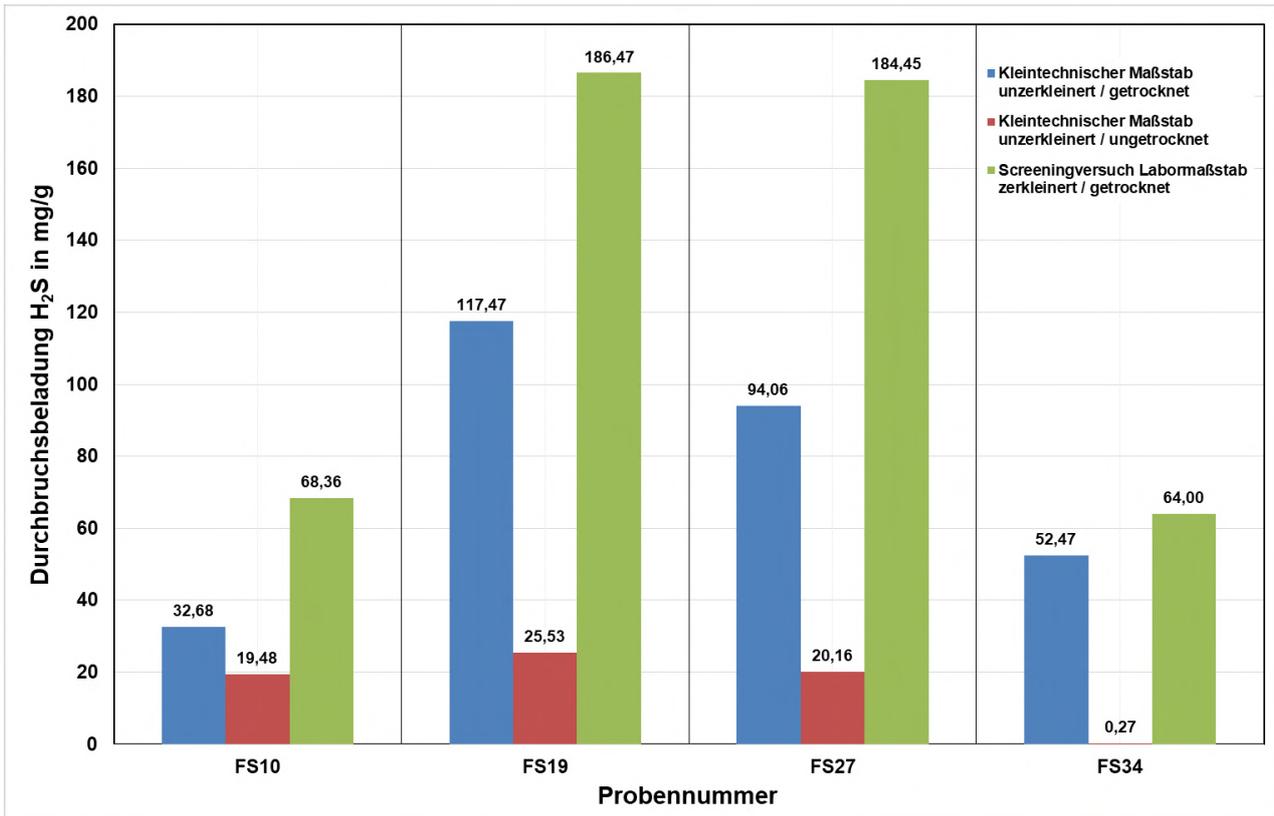


Abbildung 19: Vertiefende Untersuchungen III: Vergleich Durchbruchbelastungen kleintechnischer Maßstab (getrocknet/ungetrocknet) - Screeningversuch Labormaßstab

Es zeigte sich in allen Versuchen eine signifikante Abstufung der Durchbruchbelastungen vom Laborversuch zum kleintechnischen Versuch. Mögliche Ursache hierfür ist die größere spezifische Oberfläche der zerkleinerten Materialien. Die Unterschiede zwischen Laborversuch und kleintechnischem Versuch spiegeln hier sehr anschaulich das Verhältnis zwischen Originalkorngröße und der vereinheitlichten Korngröße des Laborversuches. Tatsächlich ist der Unterschied bei Probe 10 am größten gewesen.

Weiterhin spielt auch die veränderte Gasmatrix wahrscheinlich eine Rolle. Es ist zu berücksichtigen, dass das Gas im kleintechnischen Versuch quasi keinen Sauerstoff enthielt. Entsprechende Effekte wurden auch im Labormaßstab mit geringeren O_2 -Konzentrationen nachgewiesen (vgl. 227.1 Änderung der Gasmatrix).

Nichtsdestotrotz wurden mit den getrockneten Materialien immer noch beachtlich gute Durchbruchbelastungen erzielt, was belegt, dass eine Zerkleinerung der Sande nicht erforderlich ist.

Die ungetrockneten Materialien zeigten deutlich schlechtere Adsorptionseigenschaften. Die Feuchtigkeit im Material behindert in diesem Fall vermutlich den Kontakt zu den Adsorptionszentren, sodass es nur sehr eingeschränkt zur chemischen Reaktion kommt. Besonders augenfällig ist dies am Beispiel von FS 34, der praktisch seine Adsorptionsfähigkeit durch die Nässe verliert. In den anderen Fällen ist zwar immer noch eine gewisse Adsorptionsfähigkeit nachweisbar. Dennoch wird im Ergebnis der Versuche eine Trocknung der Materialien als zielführender Verfahrensschritt erachtet.

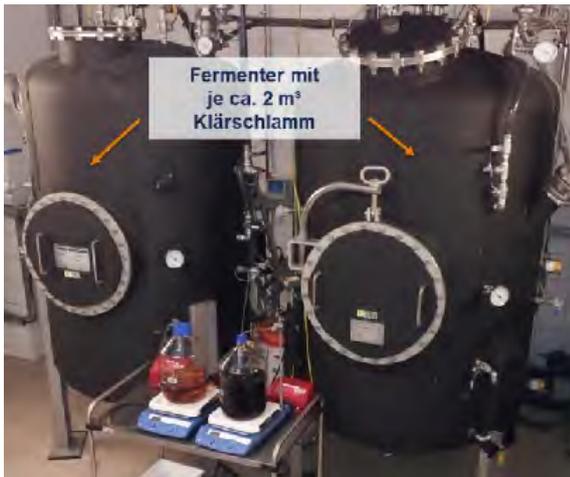


Abbildung 20: Kleintechnische Biogasanlage

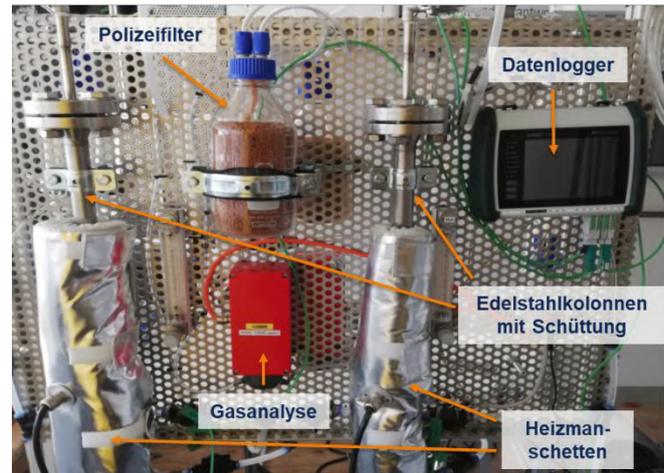


Abbildung 21: Versuchsanlage Gasreinigung

8 Potenzialabschätzung mit Hilfe von Geoinformationssystemen (GIS)

Aufgrund der thematischen Nähe und der aufeinander aufbauenden Aufgabenstellungen wurden die Arbeitspakete 1 und 9 für die folgende Darstellung zusammengefasst. Zur standortgestützten Analyse des Potenzials von Filtersand als Gasreinigungsmasse für Biogas wurde einerseits die Wasseraufbereitung und andererseits die Biogaserzeugung deutschlandweit betrachtet. Als Quellen im Bereich Wasseraufbereitung dienen der hydrologische Atlas (2001), der 1294 Wasseraufbereitungsanlagen in Deutschland erfasst, sowie eine landkreisspezifische Erfassung des Statistischen Bundesamtes (2013). Grundlage der Aussagen zur Biogaserzeugung ist die DBI-Datenbank, die fortlaufend aktualisiert wird.

8.1 Entfernung zwischen Aufkommen und Nachfrage von Filtersanden

In Auswertung der Daten des hydrologischen Atlases Deutschland (2001) ergibt sich die in Abbildung 22 auf der linken Seite dargestellte Verteilung der bedeutendsten Wasseraufbereitungsanlagen in Deutschland.



Standorte von Wasseraufbereitungsanlagen (alle Wassergewinnungsformen)

Standorte von Wasseraufbereitungsanlagen (Grundwasser)

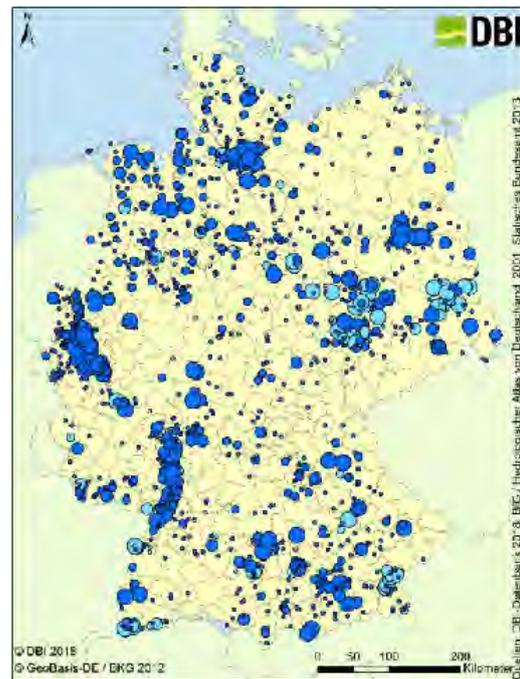
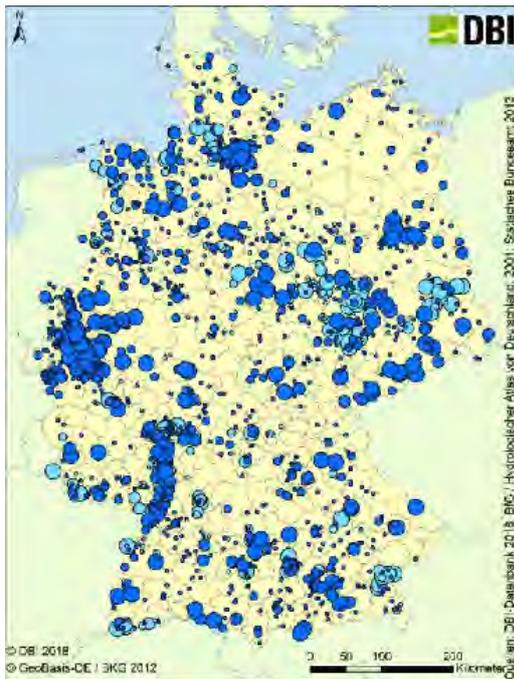
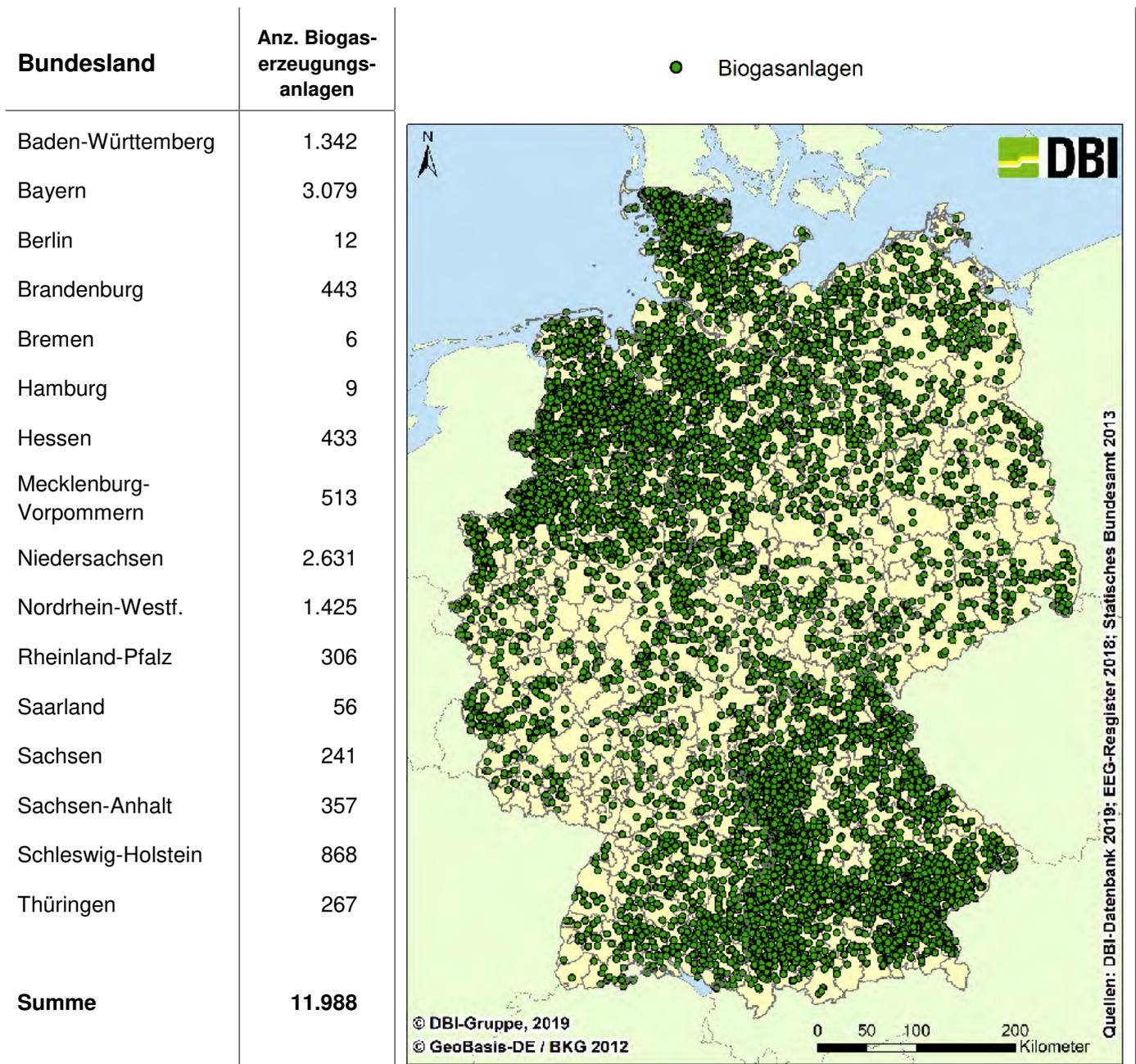


Abbildung 22: Standorte von Wasseraufbereitungsanlagen mit Aufbereitungsmengen für alle Quellen und separat für Grundwasser [8, 23, 24]

Zur Identifikation potentieller regionaler Absatzmöglichkeiten wurden im ersten Schritt vorhandene Biogaserzeugungsanlagen (BGEA) standortgenau und deutschlandweit zu erfassen. Hierunter zählen landwirtschaftliche Biogasanlagen (BGA), Biogasaufbereitungsanlagen (BGAA) und Klärgasanlagen (KGA). Um eine Datenbasis für nachfolgende Analysen zu schaffen, erfolgte anschließend eine Georeferenzierung sowie strukturierte Ablage der Standortinformationen in einer Datenbank (DBI GIS-Datenbank). Diese besteht im aktuellen Stand aus insgesamt 10.592 Einträgen von im aktuellen EEG-Register gelisteten und an die BGEA angeschlossenen Blockheizkraftwerken (BHKW). Die direkte Ermittlung von BGEA ist nicht möglich, da ausschließlich die Blockheizkraftwerke im EEG-Register aufgelistet werden. Aufgrund der direkten Kopplung mit zugehörigem Blockheizkraftwerk lässt sich jedoch auf die BGEA schließen.

In Tabelle 12 ist bundeslandspezifisch eine Übersicht über die entsprechenden Anlagen dargestellt.

Tabelle 12: Übersicht: Anzahl Biogaserzeugungsanlagen in den Bundesländern [6, 7, 23, 24]



Es wird deutlich, dass sich die meisten Biogaserzeugungsanlagen im Nordwesten bzw. Südosten von Deutschland befinden. Annähernd die Hälfte aller Anlagen befindet sich in den Bundesländern Niedersachsen und Bayern. Die Bundesländer im mittleren Teil Deutschland besitzen deutlich weniger Anlagen.

Im nächsten Schritt wurde mittels GIS eine Analyse durchgeführt, anhand derer sich die Anzahl der BGAA, BGA und KGA im Umkreis um die Standorte der Wasseraufbereitung ermitteln lässt. Dazu werden vier Szenarien gewählt, die vier unterschiedliche Betrachtungsradien umfassen, welche jedoch alle deutlich geringer als übliche Transportentfernungen (> 200 km) sind. Ein Beispielergebnis ist in Abbildung 23 dargestellt:

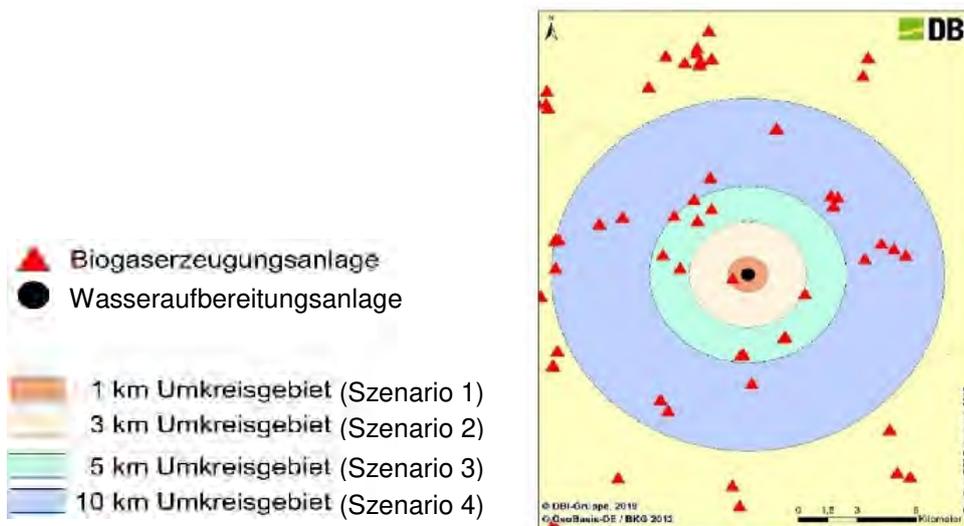


Abbildung 23: Szenarien zur Entfernung zwischen Wasseraufbereitungsanlagen und Biogasanlagen (Beispielabbildung)

Ziel ist es, eine qualitative Übersicht zu durchschnittlichen Entfernungen zwischen Wasseraufbereitungsanlagen und Biogaserzeugungsanlagen zu erhalten. Das Ergebnis der Analyse ist Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Anzahl von Biogaserzeugungsanlagen im Umkreis der erfassten Wasseraufbereitungsanlagen im jeweiligen Szenario

Anzahl Biogasanlagen im Umfeld	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Szenario 4
	≤ 1 km	≤ 3 km	≤ 5 km	≤ 10 km
0	1.171	617	233	28
1 bis 5	119	638	809	393
6 bis 10	4	34	155	390
11 bis 15	0	2	39	201
16 bis 25	1	3	18	158
25 und mehr	0	0	1	124
Summe	1.294	1.294	1.294	1.294

Im Ergebnis wird ersichtlich, dass trotz relativ kleinen maximalen Umkreises (max. 10 km) die Anzahl der zugeordneten BGEA mit jeder Radiusvergrößerung stark ansteigt. Die Anzahl an Wasseraufbereitungsanlagen ohne Biogasanlage sinkt zwischen Szenario 1 (≤ 1 km) und Szenario 4 (≤ 10 km) von 1.171 auf 28. Das bedeutet im Umkehrschluss dass von den 1294 untersuchten Wasserwerken 97,8 % mindestens eine Biogasanlage im Umkreis von 10 km haben. Ergänzend zur tabellarischen Auswertung erfolgte eine räumliche Einordnung der Analyseergebnisse im bundesdeutschen Gebiet. Die standortbezogene Darstellung der vier Betrachtungsszenarien ist dem Anhang 1 dieses Berichts zu entnehmen.

Festzuhalten ist, dass selbst bei den sehr gering gewählten Entfernungen (Szenario 1 bis 4) fast bei jeder Wasseraufbereitungsanlage eine größere Anzahl Biogaserzeugungsanlagen in direkter Nachbarschaft liegt, in denen potentiell eisenhaltige Filtersande eingesetzt werden können.

8.2 Abschätzung des Filtersandaufkommens in Deutschland

Die Abschätzung des Filtersandaufkommens erfolgt auf Basis der Landkreisdaten des Statistischen Bundesamtes (2013). Hierzu wurde zunächst die Wasseraufbereitung – speziell die Daten zu Aufbereitung aus Grundwasser – betrachtet und dargestellt (siehe Abbildung 24).

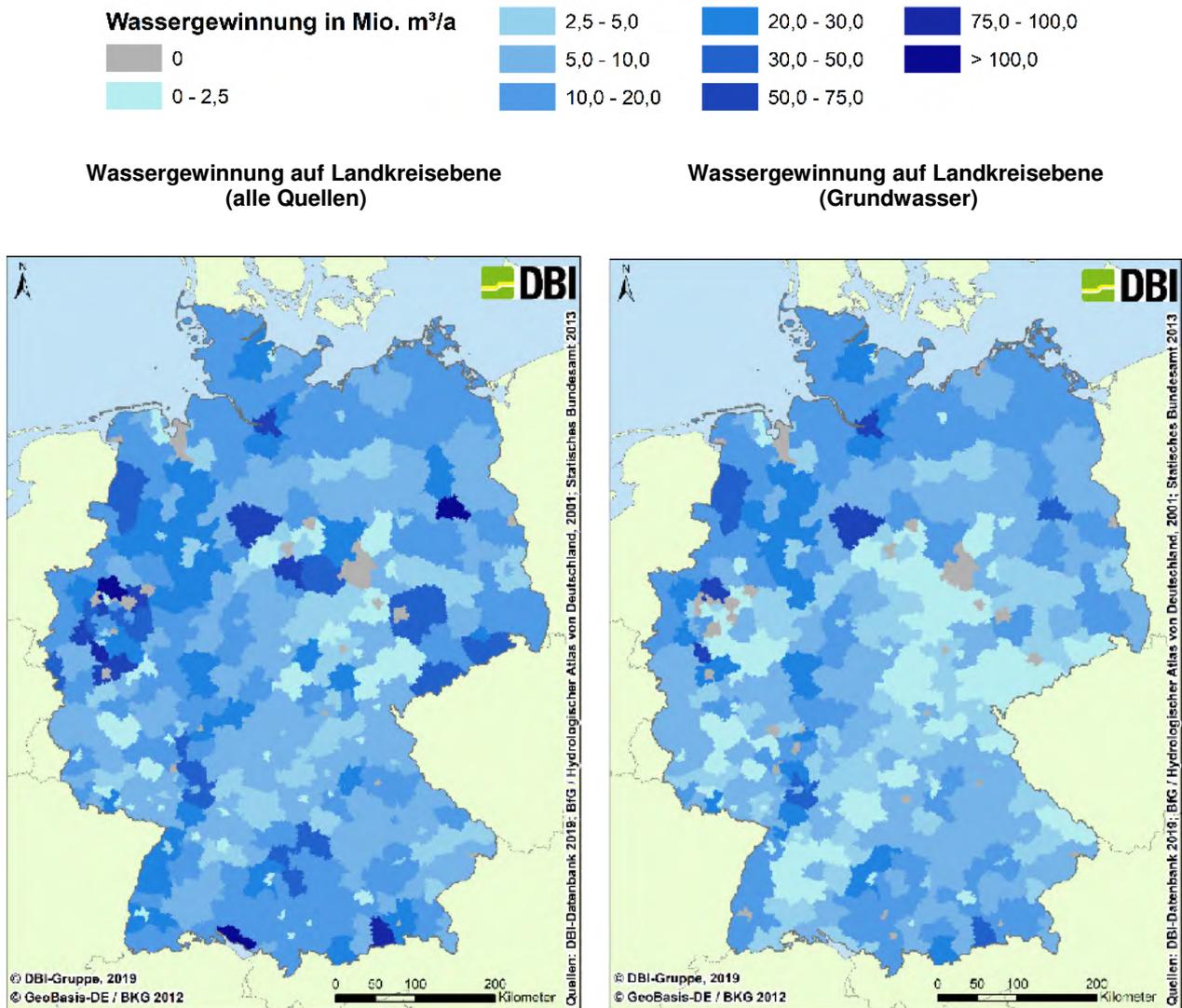


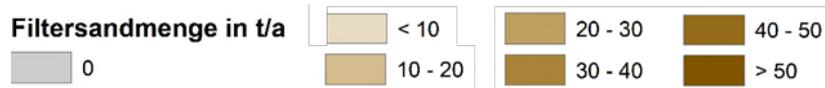
Abbildung 24: Wassergewinnung in Deutschland auf Landkreisebene für alle Wassergewinnungsformen und separat für Grundwasser [23–25]

Zur qualitativen Erfassung der Filtersandmengen wurde folgende Methodik für zwei verschiedenen Szenarien entwickelt und mittels Geoinformationssystem (GIS) durchgerechnet.

Aufbauend auf dem Ergebnis der landkreisspezifischen Wasseraufbereitung aus Grundwasser, wurde der Anteil der Grundwasseraufbereitung mit einer Enteisung und Entmanganung mit einem

Pauschalwert von 50 % abgeschätzt. Nach einer Umrechnung der jährlich anfallenden Grundwassermengen (landkreisspezifisch) auf stündliche Werte und unter Nutzung von zwei selbst definierten jedoch in der Praxis üblichen Fließgeschwindigkeiten im Filter (Szenario 1: 12 m/h / Szenario 2: 8 m/h), erfolgt die Bestimmung der jeweiligen Filterfläche. Über die Filterfläche und der selbst definierten Schüttungshöhe des Filtermaterials von 2 m kann abschließend die anfallende Menge an Filtersand in m³ für jeden Landkreis bestimmt werden. Um die Mengen an Filtersanden in Tonnen pro Jahr angeben zu können, werden die Dichte von Quarzsand (2 t/m³) sowie eine mittlere Standzeit von 20 Jahren angesetzt.

Das Ergebnis der im GIS für alle Landkreise durchgeführten Methodik ist für beide Szenarien in nachfolgender Abbildung dargestellt (Abbildung 25).



jährlicher Anfall an Filtersanden (Szenario 1)

jährlicher Anfall an Filtersanden (Szenario 2)

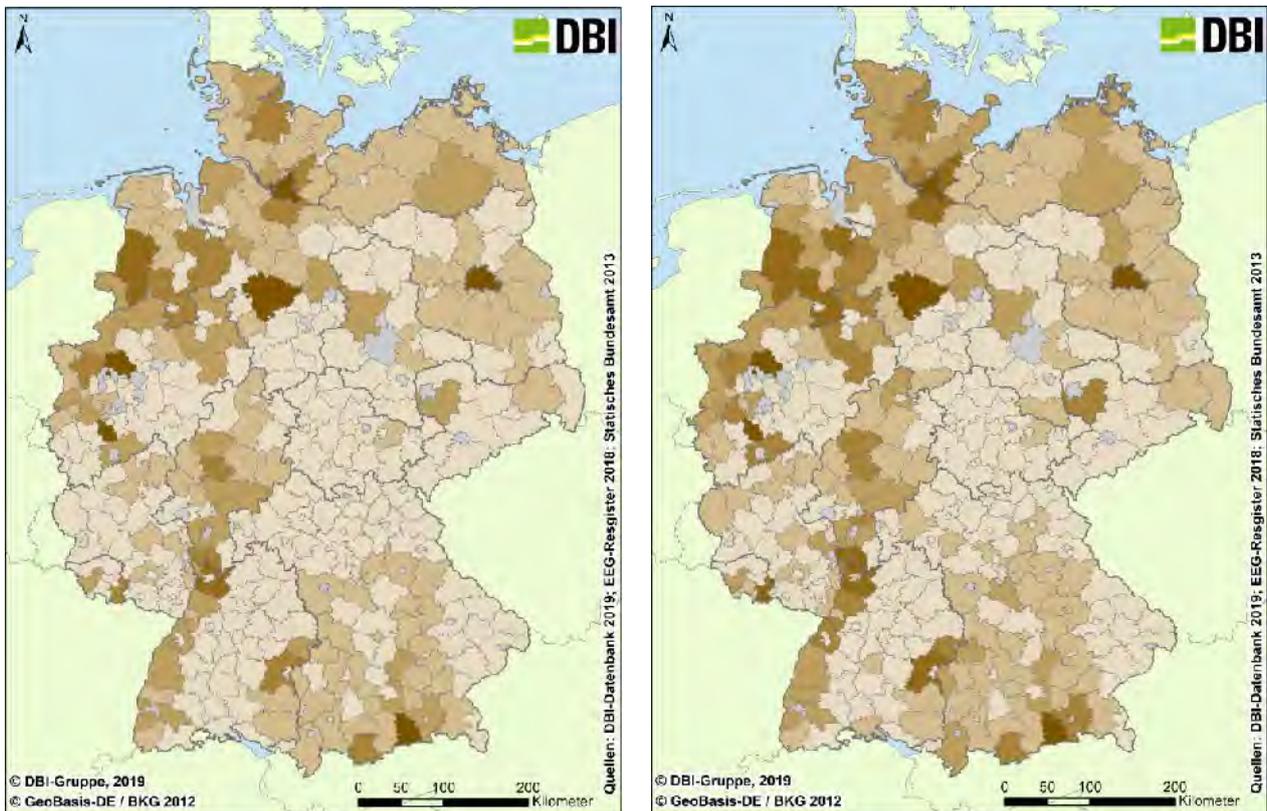


Abbildung 25: potentieller Anfall an Filtersanden in Deutschland auf Landkreisebene für zwei Szenarien [23, 24]

Deutschlandweit fallen je nach Szenario folgende Mengen Filtersande an:

Szenario 1: ca. 4.100 t/a

Szenario 2: ca. 6.100 t/a.

Die hier ermittelten Zahlen unterscheiden sich zu den Ausgangsdaten (22.000 t). Diese Zahl war 2012 das Ergebnis einer Umfrage. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass es sich bei

dieser um eine Momentaufnahme zu einem Zeitpunkt handelte, zu dem in einem einzelnen großen Wasserwerk eine bedeutende Umbaumaßnahme den Austausch des gesamten Sandes am Standort erforderte. Des Weiteren war diese Umfrage von den saisonalen Eindrücken der Versorger geprägt und stellt kein langfristiges Mittel dar. Die in „HiPur“ durchgeführte Abschätzung berücksichtigt nur den turnusmäßigen Austausch des Sandes. Somit beschreiben die Szenarien eine eher konservative Annahme, die das Mindestaufkommen verwertbarer Materialien beschreibt. Der „wahre“ Wert wird daher voraussichtlich in der Spanne von 4.000 bis 22.000 t/a liegen.

8.3 Theoretischer Bedarf an Filtersanden zur Biogasreinigung in Deutschland

Den Zahlen zum Filtersandaufkommen wurde der theoretische Bedarf an Filtersanden zur Biogasreinigung gegenübergestellt.

Hierzu wurde das Biogaserzeugungspotenzial der deutschlandweit recherchierten Anlagen auf Landkreisebene ausgewertet. In Summe konnten für die ca. 12.000 erfassten Biogaserzeugungsanlagen eine jährliche Produktionsmenge von ca. 19.700 Mio. m³ i.N. Biogas ermittelt werden. Deutschlandweit entfallen auf die einzelnen Typen von Biogaserzeugungsanlagen jeweils für BGA 16.883 Mio. m³ i.N. pro Jahr, für BGAA 778 Mio. m³ i.N. pro Jahr und für KGA 2.061 Mio. m³ i.N. pro Jahr.

Zur Ermittlung der theoretisch benötigten Sande wurden folgende Grundannahmen getroffen: Der Methangehalt im Biogas beträgt 60 Vol.-%, der Filtersand hat eine Adsorptionskapazität von 50 kg H₂S pro Tonne Filtersand. Die Dichte des Sandes wird mit 2 t/m³ angenommen.

Der H₂S-Gehalt im Biogas von landwirtschaftlichen Biogasanlagen variiert zwischen 20 und 20.000 ppm. Für den durchschnittlichen Anteil wurden drei Szenarien simuliert:

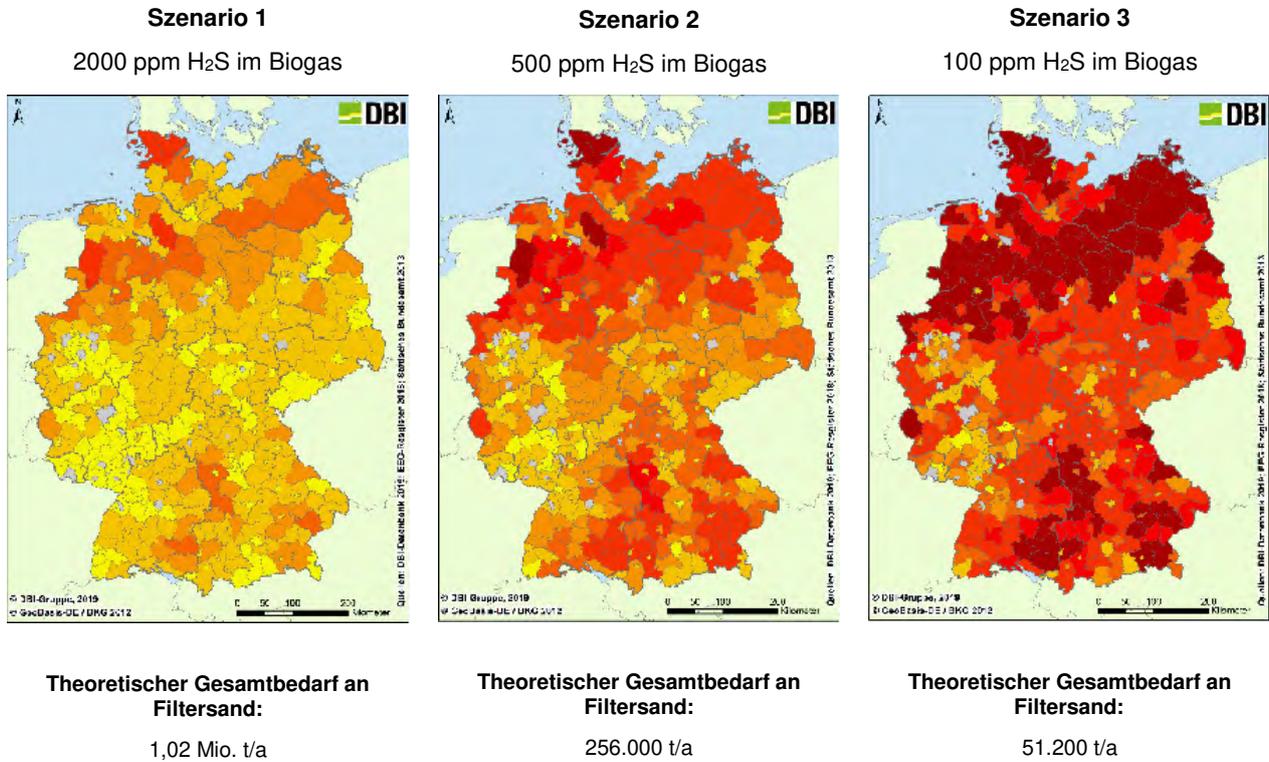
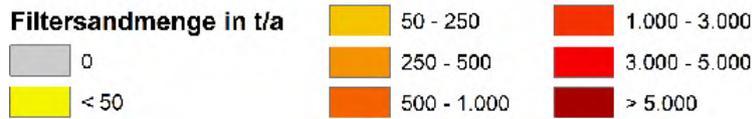


Abbildung 26: Szenarien für den theoretischen jährlichen Bedarf an Filtersand zur Biogasreinigung [23, 24]

Szenario 1 nimmt hierin einen durchschnittlichen Gesamtgehalt an H₂S im Biogas an, der ausschließlich über Adsorptionskolonnen entfernt wird. Die geringeren Werte in Szenario 2 und 3 setzen eine vorgelagerte Grobentschwefelung durch andere Entschwefelungsverfahren (biologische Entschwefelung im Fermenter) voraus. Die Filtersande dienen dann der Feinentschwefelung vor dem Verbraucher. Entsprechend unterschiedlich ist der Bedarf an Filtersanden (siehe Abbildung 26). Die Gegenüberstellung der Zahlen macht deutlich, dass es nicht annähernd möglich ist mit Filtersanden aus Wasseraufbereitungsanlagen den Bedarf an Gasreinigungsmassen zu decken. Zu biologischen Verfahren der Grobentschwefelung kann Filtersand sowohl in Bezug auf die Verfügbarkeit wie auch aus verfahrenstechnischen Erwägungen nicht konkurrieren. Auch im Bereich der Feinentschwefelung übersteigt der Bedarf deutlich das Aufkommen, wobei zu berücksichtigen ist, dass im Falle des Filtersandaustauschs kurzfristig lokal große Mengen Filtersand anfallen können.

8.4 Betrachtung Eisen- und Mangangehalte im Grundwasser

Die Screeningversuche haben gezeigt, dass einerseits manche Filtersande ein erhebliches Potenzial zur H₂S-Adsorption besitzen. Andere hingegen erscheinen vollkommen ungeeignet. Die Anzahl der beprobten Sande ist nicht repräsentativ, um konkrete Aussagen über die Ursache dieses Ergebnisses zu treffen. Vermutlich spielen die Aufbereitungsverfahren eine gewisse Rolle. Naheliegend ist aber auch ein Zusammenhang mit dem Eisengehalt des aufbereiteten Trinkwassers.

In Abbildung 27 ist daher ergänzend dargestellt, in welchen Regionen hohe Eisen- und Mangangehalte im Grundwasser vorkommen.

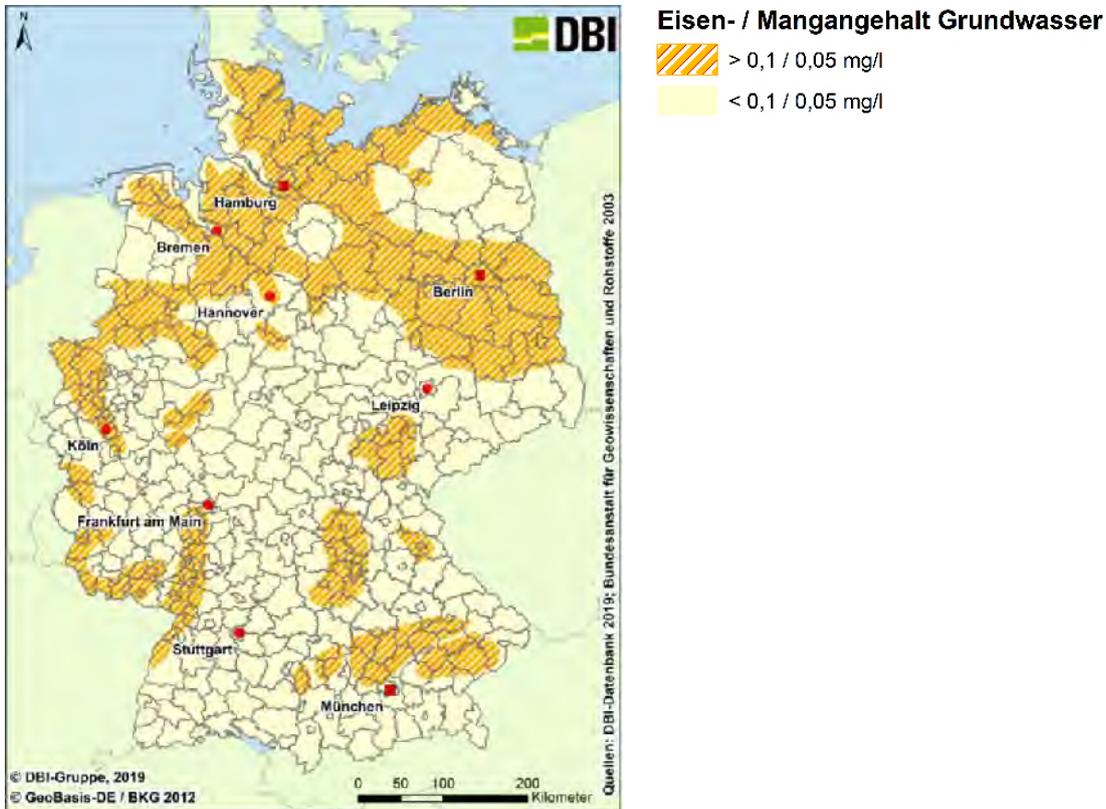


Abbildung 27: Regionen mit erhöhten Eisen- und Mangangehalte im Grundwasser [23, 24, 26]

Die Karte zeigt mit den schraffierten Flächen die Regionen, in denen es aufgrund der Eisengehalte im Grundwasser eine gewisse Wahrscheinlichkeit gibt, dass die Filtersande aus den entsprechenden Wasseraufbereitungsanlagen zur H_2S -Adsorption geeignet sind. Die meisten der überdurchschnittlichen Proben kamen aus dem schraffierten Bereich. Zugleich muss berücksichtigt werden, dass der Grenzwert von 0,1 mg/l eine willkürliche Festlegung ist. Auch Wasserwerke, die nicht im schraffierten Gebiet liegen, können brauchbare Sande haben. Eine eindeutige Zuordnung war auch mit den vorhandenen Proben nicht gegeben, wiewohl die nicht schraffierten Gebiete auch zahlenmäßig unterrepräsentiert waren. Es bleibt zu empfehlen, die Sande auf ihre Eignung zu testen.

8.5 Wirtschaftliche Bewertung

Wie unter Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt kann das Aufkommen der Sande den deutschlandweiten Bedarf an Gasreinigungsmassen nicht annähernd decken. Eine Nutzung von Filtersanden zur Biogasentschwefelung kann daher aus Sicht der Betreiber von Biogasanlagen nur Nischenanwendung sein. Mit biologischer Grobentschwefelung im Behälter können die Sande nicht konkurrieren, da ihr Aufkommen viel zu gering und unregelmäßig ist. Auch verfahrenstechnisch liegen die Vorteile auf Seiten der biologischen Grobentschwefelung, da diese bereits im Fermenter geschieht, und so die nachgeschaltete Anlagenperipherie vor allzu großen H_2S -Konzentrationen geschützt wird.

Für die Anwendung zur Feinent Schwefelung sind Filtersande mit Blick auf die ermittelten Beladungskapazitäten durchaus eine Alternative zu kommerziellen Adsorbentien. Dass auch in diesem Fall der theoretische Bedarf nicht gedeckt werden kann, muss nicht zwangsläufig ein Nachteil sein. Vielmehr lässt sich daraus schließen, dass die Nachfrage bei entsprechender Preisgestaltung groß genug ist, um den anfallenden Sand verkaufen zu können. Der Austausch von Filtersanden ohne höherwertige Nutzung ist für Wasserwerksbetreiber ein Kostenfaktor. Die anfallenden Kosten für die Entsorgung werden auf 10 – 30 €/t ohne Berücksichtigung von Transportkosten geschätzt. Kommerzielle Eisenmassen werden in einer Preispanne von 500 – 1.700 €/t angeboten. Wird der Preis für die Filtersande im unteren Bereich dieser Spanne (oder darunter) angesetzt, sind die Sande auch wirtschaftlich konkurrenzfähig und können somit statt Kosten zu erzeugen in gewissem Umfang Gewinne generieren.

Bedingt ist dieser Vorteil auch durch die notwendigen Verfahrensschritte zur Herstellung. Während bei kommerziellen Eisenmassen aus Schlämmen eine Filtrierung, Trocknung, Granulierung, ggf. auch Pelletierung und/oder Dotierung von Trägermaterialien notwendig ist, erscheint für die Filtersande lediglich die Trocknung notwendig. Welche Verfahren sich hierfür eignen ist noch zu untersuchen.

Hinzu kommt der Vorteil extrem kurzer Transportentfernungen. Kommerzielle Eisenmassen werden an einem zentralen Produktionsort hergestellt und müssen, um dann deutschlandweit vertrieben zu werden, über entsprechende Entfernungen transportiert werden. Wie die Analyse mit Geoinformationssystemen gezeigt hat, liegen in Deutschland quasi flächendeckend potenzielle Abnehmer für die Sande in unmittelbarer Umgebung. Somit wird ein regionaler Stoffkreislauf auch unter Umweltaspekten attraktiv.

Ein weiterer Vorteil für den Vertrieb der Sande ist, dass diese in bereits vorhandenen Adsorptionskolonnen betrieben werden können. Es ist nicht nötig eigene Behälter auszulegen und zu beschaffen.

Wirtschaftliches Hemmnis ist vor allen Dingen die – je nach Auswechslungszyklus – nur sehr sporadische Verfügbarkeit der Sande. Dies muss bei der Preisgestaltung berücksichtigt werden. Des Weiteren ist aufgrund der unterschiedlichen Qualitäten der Filtersande eine standardisierte Voruntersuchung zur grundsätzlichen Eignung dringend zu empfehlen.

9. Zusammenfassung, Handlungsempfehlungen sowie Hinweise zur Überarbeitung normativer Richtlinien

9.1 Zusammenfassung der experimentellen Erkenntnisse

Im Verlauf des Projekts wurden 43 Filtersandproben sowie eine Aktivkohleprobe (als Vergleich) auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber H_2S untersucht. Durchgeführt wurde hierzu ein Screening mit einem Standardadsorptionsversuch im Labormaßstab unter definierten vergleichbaren Bedingungen.



Abbildung 28: Beispiele Filtersand

40 % der Filtersande lagen im Bereich des Referenzwerts guter kommerzieller eisenbasierter Adsorbentien ($X_{DB} = 50 \text{ mg/g}$) oder darüber. In einigen Fällen wurde der Wert deutlich übertroffen (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Beladungshäufigkeiten im Screening

Durchbruchbeladung X_{DB}	Häufigkeit im Screening
0 – 2 mg/g	6
2 – 10 mg/g	16
10 – 45 mg/g	4
45 – 80 mg/g	10
80 – 140 mg/g	2
> 140 mg/g	5

Auf Basis des Screenings wurden ausgewählte Sande auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht, um Korrelationen zum Adsorptionsverhalten zu ermitteln.

Hierbei war besonders der Zusammenhang zwischen hoher Durchbruchbelastung und geringer Dichte auffällig.

Im Adsorptionsversuch mit realem Biogas konnte bestätigt werden, dass die Filtersande auch in Originalkorngröße zur H₂S-Adsorption verwendet werden können. Weiterhin wurde die Notwendigkeit einer Trocknung der Sande erkannt.

9.2 Marktpotenzial

In einer Potentialabschätzung wurde ein durchschnittliches jährliches deutschlandweites Aufkommen von ca. 4.000 – 6.000 t Filtersand ermittelt. Dieser Wert folgt einer sehr konservativen Abschätzung und kann im Einzelfall deutlich überschritten werden, da der Austausch der Filtersande nur in großen Zeitabständen notwendig ist, er dann aber in sehr großen Mengen anfällt. Der theoretische jährliche Bedarf an Gasreinigungsmassen liegt deutlich darüber. Mit den etablierten Verfahren zur Grobentschwefelung werden die Filtersande durch das fluktuierende Aufkommen der Sande nicht konkurrieren können. Filtersand kommt aus diesem Grund und aufgrund seiner Eigenschaften als Festbettadsorbens vorrangig als Substitut kommerzieller Gasreinigungsmassen in Gasreinigungskolonnen zur Feinentschwefelung in Betracht. Anzumerken bleibt hier noch, dass die getroffene Abschätzung lediglich die Filtersande aus der Trinkwasseraufbereitung umfasst. Vergleichbare Filtersande fallen auch bei industriellen Brauchwasseranlagen, Baugrubenwasserhaltung u.v.m. an.

Als Vorteile kommen die geringen Kosten und die kurzen Transportwege zur Geltung, sofern es gelingt Kooperationen mit benachbarten Biogasanlagenbetreibern zu schließen. Nachteilig ist das unstete Aufkommen.

9.3 Handlungsempfehlungen

Standardadsorptionstest

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht jeder Filtersand uneingeschränkt und mit vergleichbarer Adsorptionsleistung als Gasreinigungsmasse zur Schwefelwasserstoffentfernung geeignet ist. Für eine weiterführende Nutzung der Sande sollte ein Standardadsorptionstest zur grundsätzlichen Prüfung durchgeführt werden. Ein solcher Test kann als Dienstleistung von der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH (Versuchsstand siehe Abbildung 29) oder anderen Laboren angeboten werden.



Abbildung 29: Versuchsstand für Standardadsorptionstests am DBI

Empfohlen werden – in Anlehnung an die im Projekt durchgeführten Screeningversuche – Durchbruchversuche mit folgenden Versuchsparametern (Tabelle 15):

Tabelle 15: Empfohlene Versuchsparameter für Standardadsorptionstest

Proben- aufbereitung:	<ul style="list-style-type: none"> • Trocknung • Zerkleinerung • Fraktionierung
----------------------------------	--

Einwaage/ Fraktion

Parameter	Einheit	Wert
$m_{Ads(FS\ 25)}$	g	1
d_p	μm	250 – 500

Versuchsbedingungen

Parameter	Einheit	Wert
C_{H_2S}	ppm	1.000
c_{O_2}	ppm	0
C_{N_2}	Vol.-%	99,8
\dot{V}	l/min i.N.	1
φ	-	1
T	$^{\circ}\text{C}$	35

Der Sauerstoffgehalt im Prüfgas ist mit 0 ppm angesetzt, um eine zu erwartende Mindestdurchbruchbelastung zu ermitteln. Zur Abschätzung des Aufwands eines solchen Tests wird die Arbeitszeit für die Probenvorbereitung mit ca. 1 h angesetzt. Die Trocknungszeit beträgt 24 h. Der Versuch selbst dauert je nach Güte der Probe zwischen 2 h und 4 h (inkl. Vor- und Nachbereitungszeiten und Auswertung).

Überarbeitung normativer Richtlinien

Die Adsorption an Filtersanden als Gasreinigungsverfahren kann zukünftig in die entsprechenden technischen Merkblätter und Regeln aufgenommen werden. Dies betrifft insbesondere DVGW Arbeitsblatt W 221-3 („Rückstände und Nebenprodukte aus Wasseraufbereitungsanlagen; Teil 3: Vermeidung, Verwertung und Beseitigung“) und Merkblatt DWA M 361 („Aufbereitung von Biogas“). Zudem sind bei der Anwendung dieses Verfahrens die Merkblätter DVGW G 262, G 265 zu berücksichtigen.

Dissemination

Die Ergebnisse des Projekts „HiPur“ wurden und werden im Rahmen von Vorträgen und Artikeln veröffentlicht. Eine Liste der Disseminationsaktivitäten ist Anlage 2 zu entnehmen.

Weiterführende Forschung

Aus den Erkenntnissen des Screenings ergibt sich die Frage nach dem Zusammenhang von den angewandten Wasseraufbereitungsverfahren und den resultierenden Adsorptionseigenschaften. Die Identifikation signifikanter Zusammenhänge ermöglicht einerseits die fundierte Einschätzung potenziell geeigneter Sande und eröffnet andererseits unter Umständen sogar die Möglichkeit zur Optimierung der Filtersande für ein noch höheres Anwendungspotential

Außerdem ist zu klären welcher Trocknungsgrad der Sande zur erfolgreichen Schwefelwasserstoffentfernung notwendig ist. Die kosteneffiziente Trocknung in der Praxis ist eine weitere Fragestellung.

In einem umfangreichen Upscaling sind weitere Effekte wie Druckverlust und Randgängigkeit zu untersuchen. Aufgrund der höheren Dichte und geringeren Korndurchmesser der Sande gegenüber reinen Eisenmassen und Aktivkohlen kann es hier verfahrenstechnisch zu Herausforderungen kommen.

Zu den genannten Fragen besteht noch Forschungsbedarf. Ein entsprechender Antrag für ein Folgeprojekt in Form eines umfangreichen Feldtests ist bereits bei der DBU gestellt.

10. Literatur

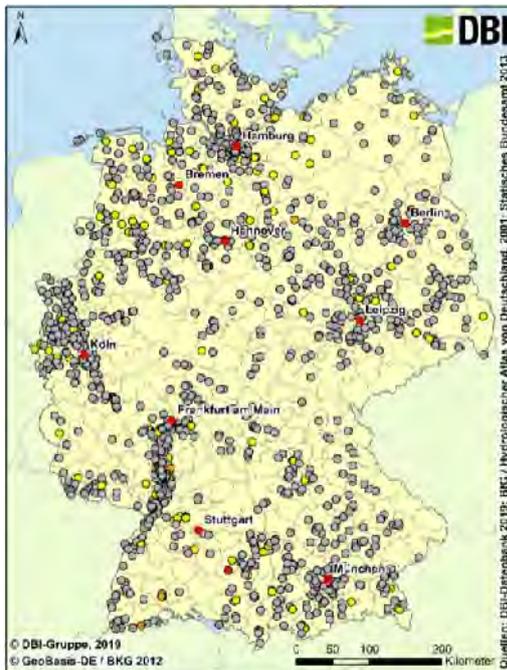
- [1] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Umwelt: Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung 2016*, Fachserie 19 Reihe 2.1.1 **2018**.
- [2] C. Czekalla, *ewp - energie | wasser-praxis*, 2008 (4), 56 – 57.
- [3] P. Rentzsch, E. Dammann, *energie | wasser-praxis* **2016** (3), 45 – 47.
- [4] DVGW, *Rückstände und Nebenprodukte aus Wasseraufbereitungsanlagen; Teil 3: Vermeidung, Vermarktung und Verwertung* **2014** (W 221-3).
- [5] P. Lipp, *Ermittlung neuer Wege zur Verwertung von Wasserwerksrückständen: Abschlussbericht W 9/01/10* **2013**.
- [6] S. Rostek, G. Ehrhardt, *Fachverband Biogas e.V. -Bewertung der Beschlussfassung zum EEG 2014 der Bundesregierung* **2014**.
- [7] EnergyMap, *EEG-Anlagenregister* **2015**.
- [8] Bundesanstalt für Gewässerkunde, *Hydrologischer Atlas von Deutschland* **2001**.
- [9] *Leitfaden Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung*, 7th ed., Biogasportal.info (Eds: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)), [s.n.], Gülzow-Prüzen **2016**.
- [10] Simonet, A., R., *Gas-Wasser-Abwasser* **1985** (4), 185 – 188.
- [11] *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3rd ed. (Eds: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer), Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg **2016**.
- [12] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs (DVGW), *Gasbeschaffenheit; Technische Regeln - Arbeitsblatt: DVGW G260* **2013**.
- [13] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs (DVGW), *Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung; Technische Regel - Arbeitsblatt: DVGW G262* **2011**.
- [14] M. Mehne, Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffentfernung aus Biogas mittels Eisenoxid-Adsorbentien, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg **2017**.
- [15] T. Raabe, Untersuchungen eisenhaltiger Gasreinigungsmassen in Bezug auf Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffentfernung, *Masterarbeit*, TU Bergakademie Freiberg **2012**.
- [16] Y. Il Yoon, M. Wook Kim, Y. Seung Yoon, S. H. Kim, *Chemical Engineering Science* **2003**, 58 (10), 2079 – 2087. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00055-1.
- [17] W.-q. YE, Y.-j. LI, L. KONG, M.-m. REN, Q. HAN, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2013**, 23 (10), 3089 – 3094. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62838-1.
- [18] W. Kast, *Chemie Ingenieur Technik* **1981**, 53 (3), 160 – 172. DOI: 10.1002/cite.330530304.
- [19] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 66 (8), 1739 – 1758. DOI: 10.1351/pac199466081739.
- [20] M. Che, J. C. Védrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2012**.

- [21] M. Mildner, Komplexe Röntgendiffraktometrie an Dünnschichtsystemen, *Diplomarbeit*, Technische Universität Chemnitz **2005**.
- [22] R. L. Schneider, Biologische Entschwefelung von Biogas, *Dissertation*, Technischen Universität München **2007**.
- [23] DBI - Deutsches Brennstoffinstitut gGmbH Freiberg, *DBI-Datenbank*, Freiberg **2015**.
- [24] Bundesamt für Kartographie und Geodäsie, *Open Data - Freie Daten und Dienste des BKG* **2018**.
- [25] Statistisches Bundesamt 2013, *deutsche Trinkwassergewinnung nach Landkreisen* **2013**.
- [26] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *Regionen mit erhöhten Eisen- und Mangangehalte im Grundwasser* **2003**.

Anlage 1: Anzahl von Biogaserzeugungsanlagen im Umkreis von Wasseraufbereitungsanlagen in den entsprechenden Szenario-Puffergebieten



Szenario 1



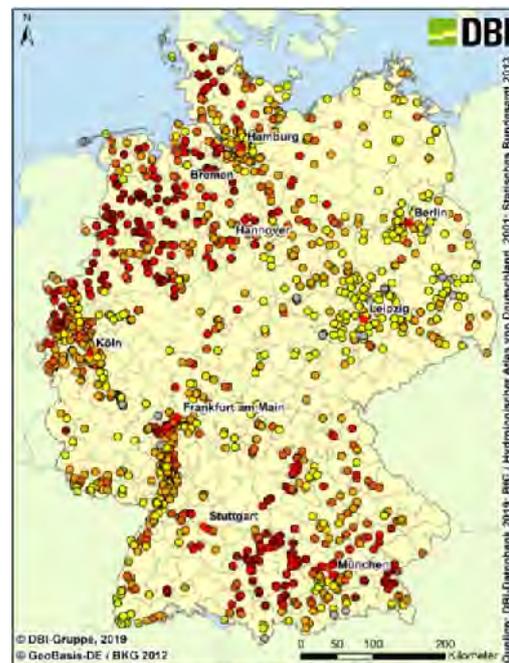
Szenario 2



Szenario 3



Szenario 4



Anlage 2: Liste der erfolgten und geplanten Veröffentlichungen

Titel	Art der Veröffentlichung	Veranstaltung/Medium	Termin
„Nutzung von Wasserrückständen zur Aufbereitung von regenerativen Gasen“	Zeitschriftenartikel	Fachzeitschrift „energie – wasser – praxis“ (Nr. 5/2018)	Mai 2018
„Untersuchung von zur Gasaufbereitung geeigneten Filtersanden aus der Wasseraufbereitung mittels Raman-Mikrospektroskopie“	Poster	„Wasser 2019 – Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft“, Erfurt	Mai 2019
„Höherwertige Nutzung von Filtersand aus der Trinkwasseraufbereitung zur Entschwefelung von Gasen (HiPur)“	Vortrag	Forum Wasseraufbereitung, Mülheim an der Ruhr	November 2019
Höherwertige Nutzung von Filtersand aus der Trinkwasseraufbereitung zur Entschwefelung von Gasen	Vortrag	Innovationsforum auf der gat/wat in Köln	November 2019
n.n.	Pressemitteilung, Zeitschriftenartikel, o.ä.	Fachzeitschrift, z.B.: „energie – wasser – praxis“	1. Quartal 2020