

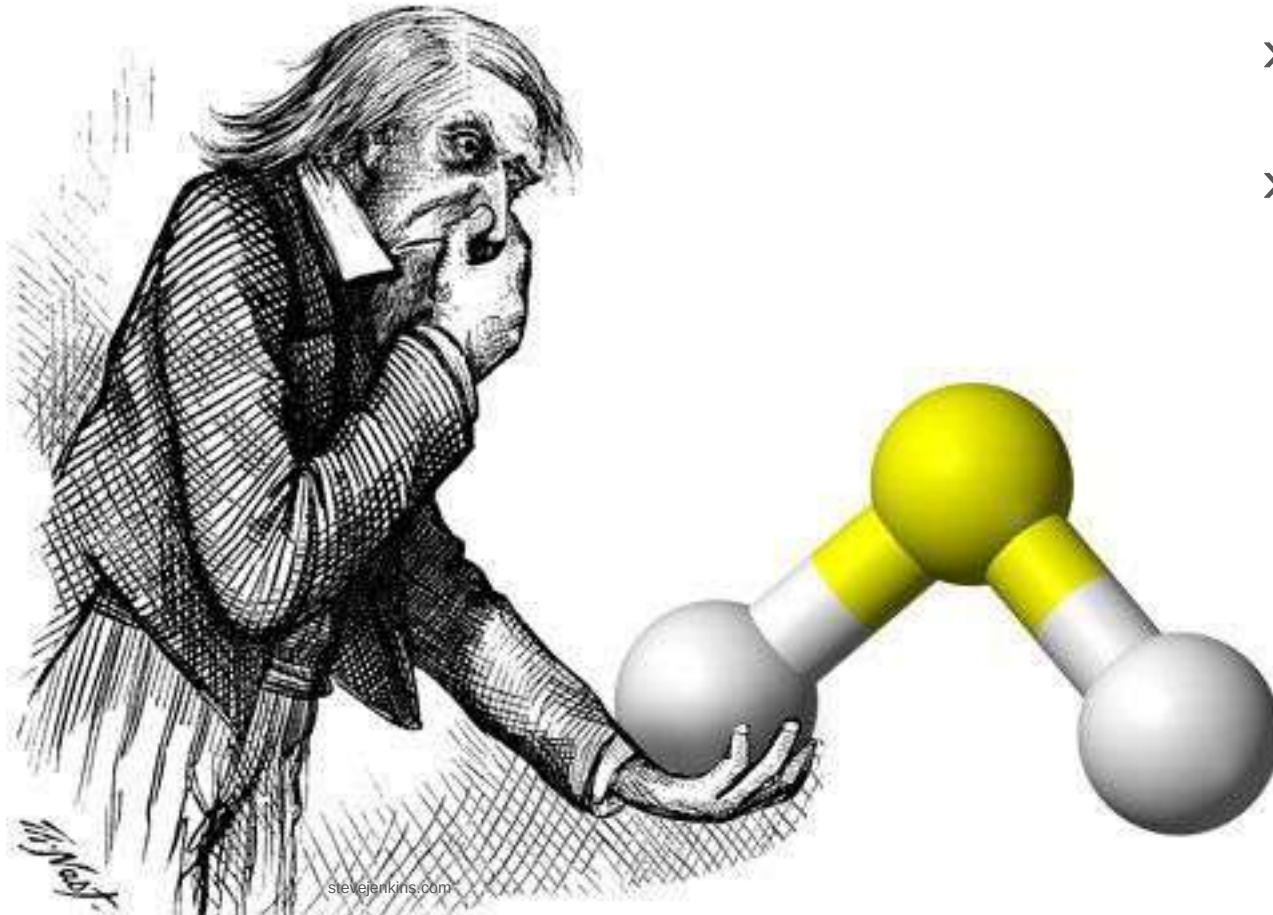


# Vas-klorid alkalmazása kén-hidrogén okozta problémák megelőzésére

Biogázüzemi, csatornahálózati, szennyvíztelepi tapasztalatok

Bobák Ede László, Donauchem Kft.  
Budapest, 2019.09.12.

„Itt valami bűzlik...”

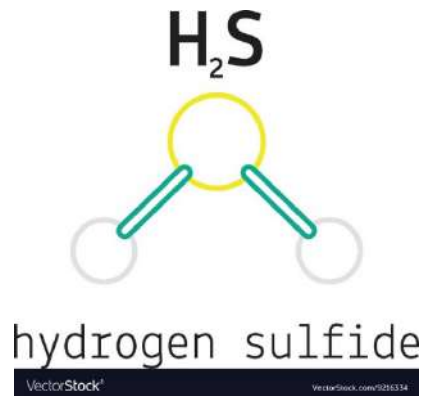


- » A kén-hidrogén, mint problémaforrás
- » Megoldási lehetőségek
- » Donauchem megoldások
  - » Biogáztermelés
  - » Csatornahálózat
  - » Szennyvíztelep



## A kén-hidrogén és előfordulása

- » Levegőnél sűrűbb (1,363 g/L)
- » Erősen mérgező
- » Záptojás szagú
- » Gyúlékony
- » Színtelen
- » Gáz



chemicalsareyourfriends.com

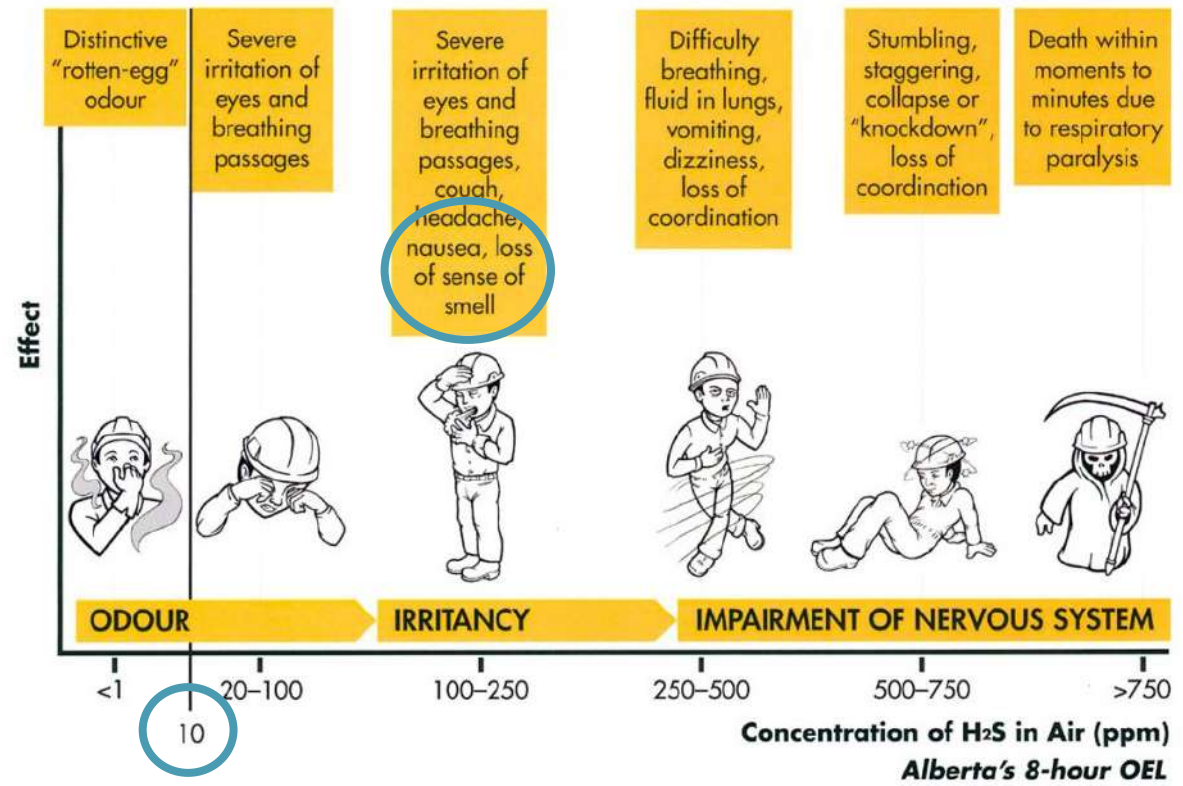


## A kén-hidrogén hatásai

- » Levegőnél sűrűbb
- » Vérméreg/ sejtméreg
- » > 100 ppm – „szagtalan”
- » 10 ppm !!!

### EFFECTS OF H<sub>2</sub>S EXPOSURE

hnhu.org



## A kén-hidrogén hatásai



sulfilogger.com



Odour and H<sub>2</sub>S control - Alexander Jereb - Donauchem



Odour and H<sub>2</sub>S control - Alexander Jereb - Donauchem



energiainfo.hu

2. táblázat: Az átlagos biogáz összetétele

| Összetevő                     | Koncentráció                    |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Metán (CH <sub>4</sub> )      | 50-75 %                         |
| Széndioxid (CO <sub>2</sub> ) | 25-45 %                         |
| Víz (H <sub>2</sub> O)        | 2-4 % (20-40 g/m <sup>3</sup> ) |
| Kénhidrogén                   | 20-20000 ppm                    |
| Nitrogén (N <sub>2</sub> )    | < 2 %                           |
| Oxigén (O <sub>2</sub> )      | < 2 %                           |
| Hidrogén (H <sub>2</sub> )    | < 1 %                           |

Dr. Hajdú József - Biogázüzemek működése és biogáz üzemi technológiák  
OBEKK tudományos szakmai kiadványok

## Lehetőségeink

Megelőzés 😊

- Biológiai út
- Kémiai út

Struccpolitika 😞

Mechanikai „védvonal” 😐

Időszakos karbantartás 😐



# Megoldás – Speciális fémsó adagolása – Donau Bellamethan

## INFORMÁCIÓ

### A Donau Bellamethan a biogáz folyamat lendületét növeli

A biogáztermelésnél különböző melléktermékek keletkeznek, amelyek zavarják a folyamatot: A Donau Bellamethan a metanogén fázisban lelévő gátló anyagokat és elősegíti a biogáz- és szennyvízből nyert metángáztermelést.

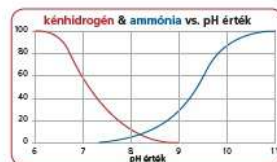
Az energiatermelés szerves hulladékokból és megújuló nyersanyagokból egyre fontosabbá válik. A biogáztermelésnél a biomassza anaerob körülmények között lementádódik. Az energiatartalom mellett különböző melléktermékek is előfordulnak.

Néhány ilyen melléktermék zavarhatja az egyensúlyt a biogáz folyamatban és negatív hatással lehet a berendezések mechanikai részére. A Donau Bellamethan, kifejezetten a termelési folyamatot összehangolt tulajdonságokkal, optimalizálja a folyamatot és biztosítja a berendezés biztonságos működését.

A gátló anyagok, mint a kénhidrogén ( $H_2S$ ) és az ammónia ( $NH_3$ ), zavarják a biogáz képződés folyamatát és befolyásolhatják a sav-bázis egyensúlyt. Azt, hogy melyik anyag fordul elő nagyobb tömegben, pH-függő egyensúlyok határozzák meg (lásd az ábrát). Minél savasabb a közeg, annál több  $H_2S$  szabadul fel, minél lúgosabb, annál több  $NH_3$ .

A kénhidrogénnek ( $H_2S$ ) toxikus hatása van – nemcsak az emberre, hanem azokra a mikroorganizmusokra is, amelyek fontosak a meta-

rogén fázisban: ezeket a  $H_2S$  gátolja, így kevesebb metán keletkezik és kevesebb szerves sav fog. Ez visszacsatoláshoz vezet a rendszerben. Ezenkívül számos fontos nyomelemet megköt a  $H_2S$ , amelyek többé elérhetetlenek a mikroorganizmusok számára.



» Garantálunk - még válságos időszakban is - minőséget, hatásszámot, ellátás- és üzembiztonságot. «

Vevőinknek kiegészítendő modern, szakmai és technikai támogatással



## KAPCSOLAT

### Adagolás és csomagolás:

A Donau Bellamethan adagolásvitelyével történő egyszerű bevezetése biztosítja a rendszer és extraktorok megfelelő adagolást, 100 mg / l

kéntartalommal kb. 1 kg Donau Bellamethan kell adagolni 1 m<sup>3</sup>-re. A szállítás 1000 literes IBC tartályban vagy tartálykocsi-ban történik.

### Kiegészítő szolgáltatások:

Laboratóriumunkban Bricsben különböző elemzésekre van lehetőség (pH, kén- és ammónia-nyomelmérés) vagy mások, így konkrétan

az Ön biogáz üzemére testre szabott egyszerű és hatékony receptúrákat tudunk javasolni.

### Biztonság és segítségnyújtás:

A PE-tükrös tüskés műanyag felfúglókat nem csak az Ön biztonságát szolgálják, hanem a környezeti védelmet is. A maximális biztonság alapvető követelmény: eldobozozott vagyunk a jelenlegi és jövőbeni szabványok betartása és megvalósítása iránt.

ENSTUIS szerinti (tűzvesztés, baleset, információk és támogatási rendszer) állandóan rendelkezésre állunk a következő telefonszámmal: +43 42 342326-0.

CAS-szám: 7758-94-3  
REACH-regisztrációs szám: 01-2119498060-41-0005  
Termék: Bricks gyárt



DONAU CHEM KFT.  
1225 Budapest  
Vegyszer u. 3.  
Tel.: +36 (1) 207 8000  
Fax: +36 (1) 207 2767  
iroda@donauchem.hu  
www.donauchem.hu



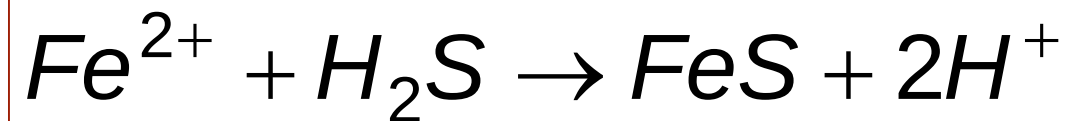
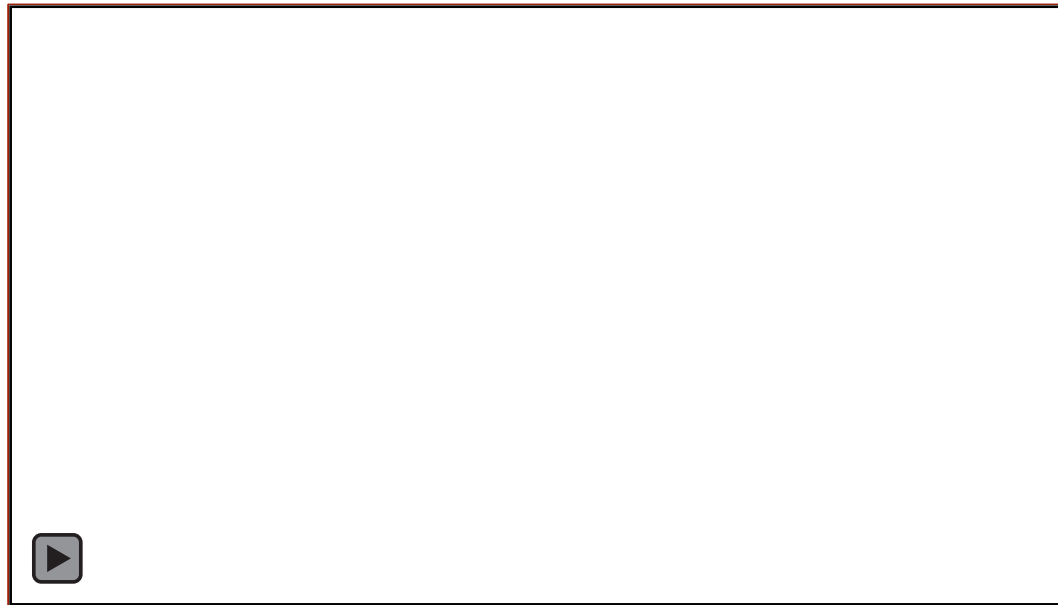
## Donau Bellamethan

MINDEN EGYENSÚLYBAN



## A lejátsszódó kémiai reakció

» Két ionos komponens ---> Rossz oldhatóságú csapadék

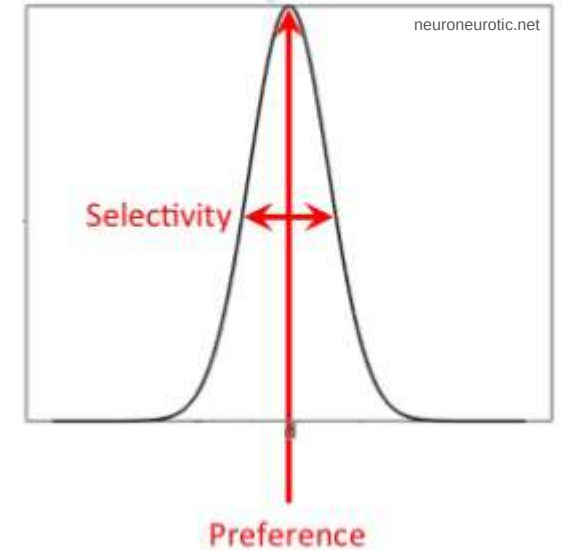




## A reakció szelektivitása

» A vas(II)-szulfid oldhatósági szorzata:

$$K_{FeS} = [Fe^{2+}][S^{2-}]$$



» (\*)  $K_{sp} FeS = 3,7 \cdot 10^{-19}$

$\ll K_{sp} Fe(OH)_2$

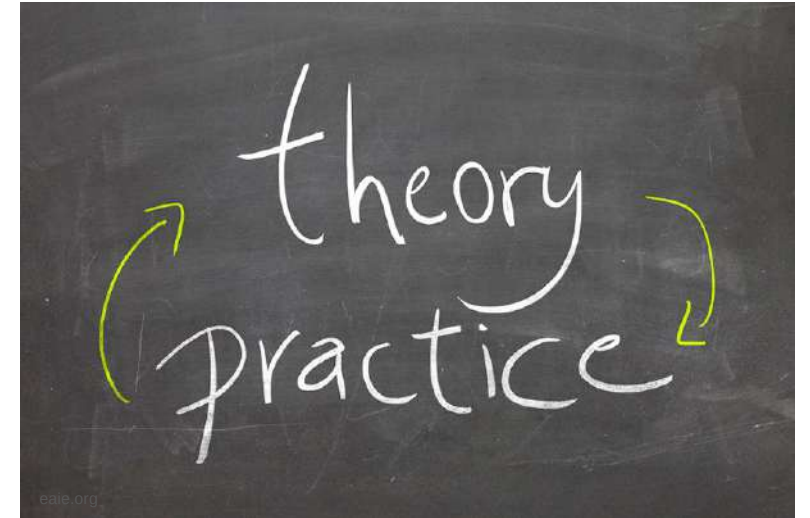
$\ll K_{sp} Fe_3(PO_4)_2$

$\ll K_{sp} FeCO_3$



## Következmények a gyakorlatban

- » FeS képződik elsőként
- » Nagy szelektivitású reakció
- » Nagy gócképződési sebesség
- » ---> Apró, finom szemcsés csapadék
- » Diszperz rendszer, elhanyagolható kiülepedés



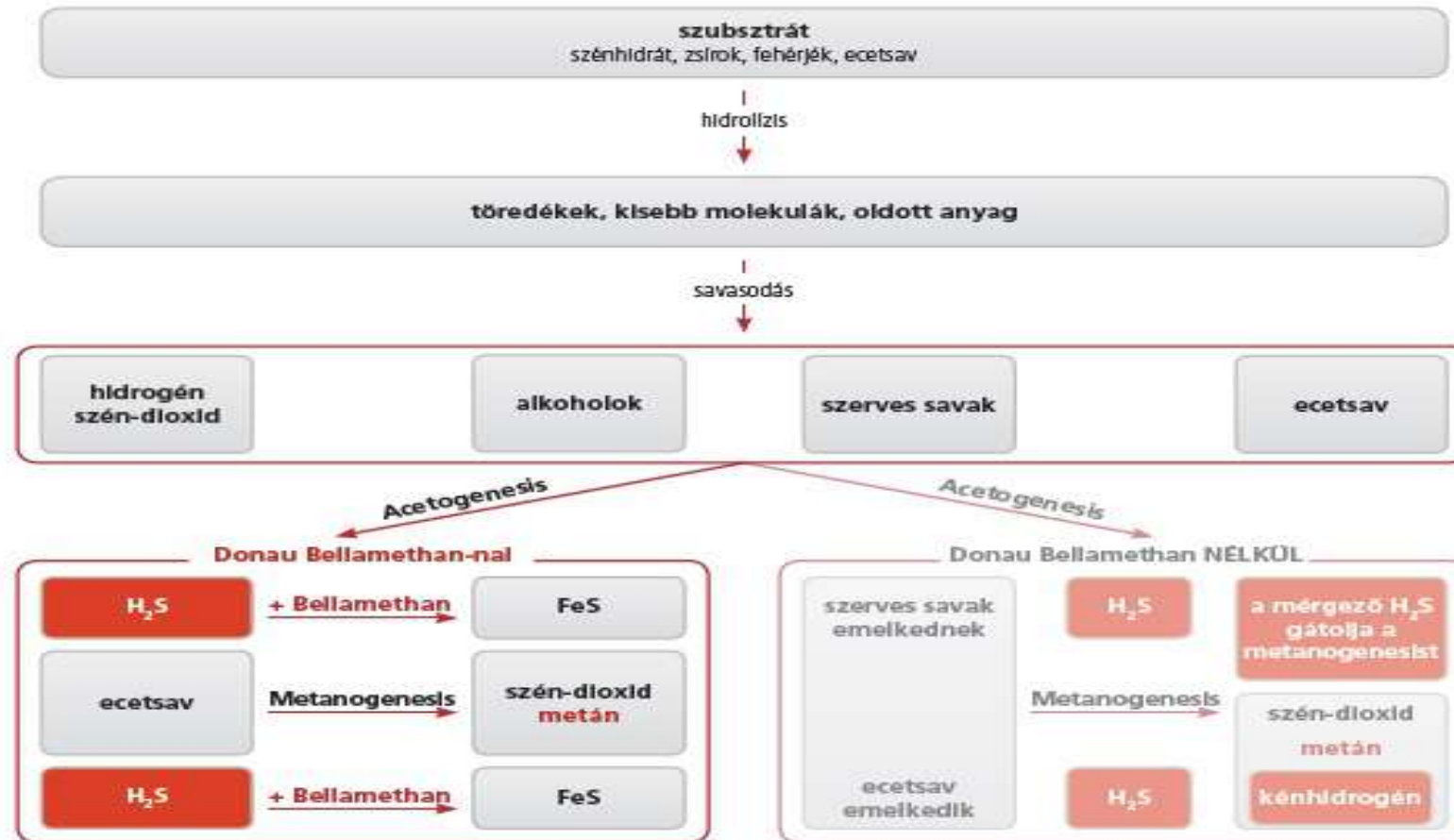


---

## Biogázüzemi alkalmazás



# A biogáz képződésének folyamata

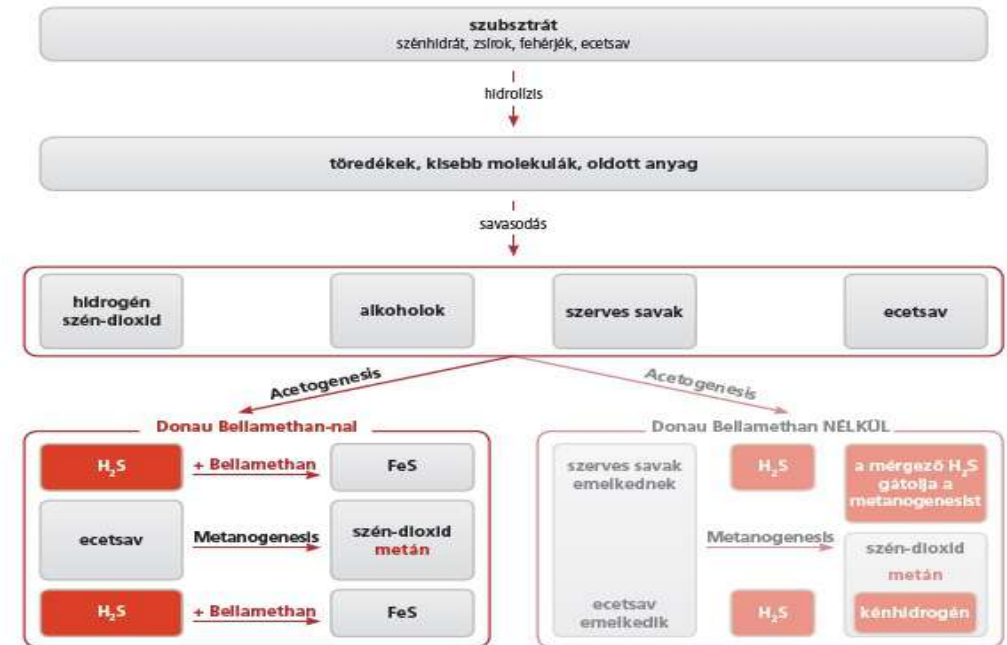




## A $H_2S$ hatása a folyamatokra

### » Metanogenezis inhibíciója

- Mezofil körülmények (33 - 35°C)
  - pH ~ 6,8 - 7,6
- > 30 mg/l  $H_2S$  (~ 1-2%  $H_2S$  a gáztérben)
- > 10%  $H_2S$  a gáztérben: metanogenezis leáll

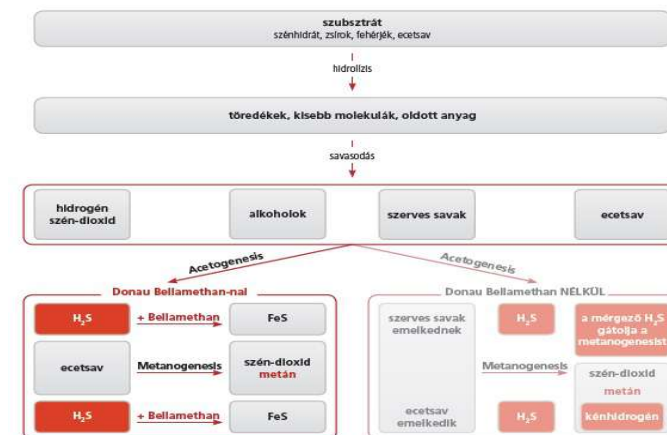




# A metanogenezis inhibíciója

## Befolyásoló tényezők

|      |                               |                           |               |         |
|------|-------------------------------|---------------------------|---------------|---------|
| pH ↓ | H <sub>2</sub> S biomassza ↑  | H <sub>2</sub> S biogáz ↑ | Metanogenezis | ☹️      |
| T ↑  | H <sub>2</sub> S biomassza ↓→ | H <sub>2</sub> S biogáz ↑ | Metanogenezis | ☹️<br>😊 |
| Fe ↑ | H <sub>2</sub> S biomassza ↓  | H <sub>2</sub> S biogáz ↓ | Metanogenezis | 😊       |





## A biogáz minősége, égetése

- » Szigorú környezetvédelmi határértékek
- »  $\text{SO}_x$  füstgázban: max. 35 mg/ m<sup>3</sup>
- »  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_x$  cc. = ?
- » \$\$\$\$\$\$ = ?





## Magyar Cukor Zrt. – Cégbemutató

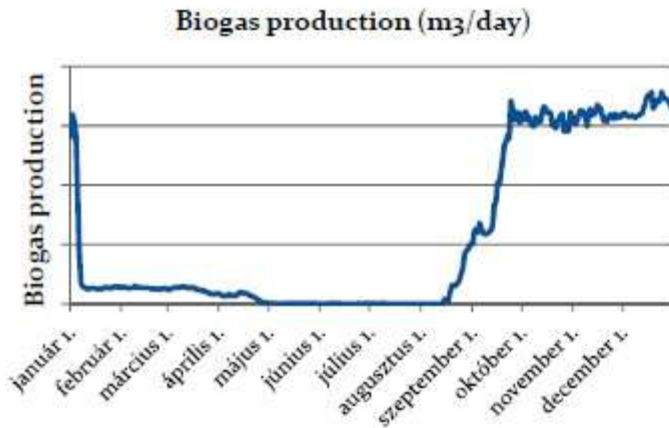
- » Magyar Cukor Zrt. Az Agrana cégcsoport tagja
- » Kaposvári Cukorgyár
  - » 8,000 T/nap répafieldolgozási kapacitás
  - » 105,000 T/év répacukor
  - » 2,000 T/nappréselt szelet melléktermék
- » Répafieldolgozási időszak = Kampányidőszak
- » Magas energiaigényű folyamatok
- » Biogáz üzem 2007 óta – Földgáz kiváltása
  - » Saját kutatás-fejlesztés alapján megvalósult technológia
  - » Európa egyik legnagyobb biogáz üzeme
  - » Nyers biogáz elégetése cukorgyári kazánokban
  - » Cukorgyártás hő- és elektromos energiaigényének biztosítása
  - » Biometán betáplálása a kaposvári fogyasztói földgáz hálózatba





# Magyar Cukor Zrt. – Működés Kampányidőszakban

24 millió m<sup>3</sup> biogáz/ kampány



Kampányon kívül kihasználatlan kapacitás  
(Január-Augusztus 8 hónap)



200 000 m<sup>3</sup>/day



1500 t/d Préselt szelet





## Magyar Cukor Zrt. – Működés Kampányidőszakon kívül



2. táblázat: Az átlagos biogáz összetétele

| Összetevő                     | Koncentráció        |
|-------------------------------|---------------------|
| Metán (CH <sub>4</sub> )      | 50-75 %             |
| Széndioxid (CO <sub>2</sub> ) | 25-45 %             |
| Víz (H <sub>2</sub> O)        | 2-4 % (20-40 Co-on) |
| Kénhidrogén                   | 20-20000 ppm        |
| Nitrogen (N <sub>2</sub> )    | < 2 %               |
| Oxigén (O <sub>2</sub> )      | < 2 %               |
| Hidrogén (H <sub>2</sub> )    | < 1 %               |

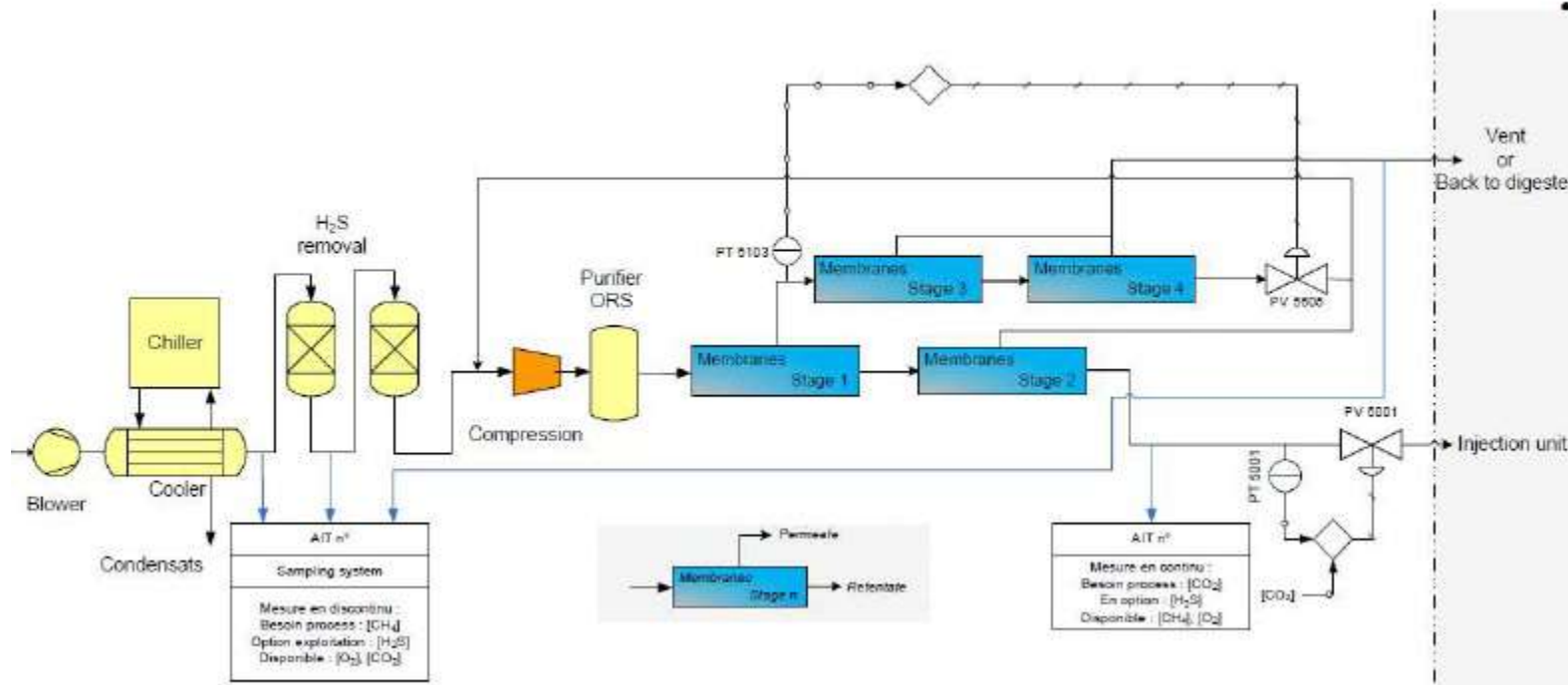
Dr. Hajdú József - Biogázüzemek működése és biogáz üzemi technológiák  
OBEKK tudományos szakmai kiadványok

- » Biogáz termelés kampányidőszakon kívül is
- » Biogáz: 50% CH<sub>4</sub> + 50% CO<sub>2</sub> (+ egyéb szennyezők)
  - » Megfelelő kazánban megfelelő égőkkel elégethető
- » Biometán: földgáz minőségű gáz
  - » CO<sub>2</sub> + egyéb szennyezők leválasztása gáztisztítással
  - » Földgáz hálózatba betáplálható, értékesíthető
- » 5 millió m<sup>3</sup>/év biometán betáplálása a kaposvári fogyasztói földgáz hálózatba
- » Az első hazai biometán betáplálás



# Magyar Cukor Zrt. – Gáztisztítás

## Membrános technológia



### • Hűtés

>> Vízleválasztás

Aktív szén szűrő

>> H<sub>2</sub>S megkötése

Kompresszor

>> Nyomásnövelés a CO<sub>2</sub> leválasztáshoz

Membránok

>> CO<sub>2</sub> leválasztás



# Magyar Cukor Zrt. – Gáztisztítás

## Membrános technológia



Hűtő < 5°C  
Vízleválasztás

Aktív szén szűrők  
H<sub>2</sub>S and VOC removal

Membránok (konténner)  
CO<sub>2</sub> leválasztás

Kompresszor  
15 bar



# Magyar Cukor Zrt. – Gáztisztítás

## Membrános technológia





## Magyar Cukor Zrt. – Földgáz (biometán) betáplálás

Szagosítás (propán adagolás), betáplálás



### Propán adagolás

2x 5m<sup>3</sup> tank  
~ 40 kg/h  
3 naponként töltés



### Betáplálási egység

Minőség ellenőrzés  
Hőcserélő 0°C <  
Mennyiség mérés 6 bar-os elosztói vezetékbe táplálás



## Magyar Cukor Zrt. – Biometán betáplálás



| Adatlekérés ideje                           |               | 2018.04.18 6:00   |                 |                 |                 |
|---------------------------------------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Mérés megnevezése                           | Mértékegység  | Napi átlagértékek | 2018.04.17 7:00 | 2018.04.17 8:00 | 2018.04.17 9:00 |
| <b>Gáz Kromatográf</b>                      |               |                   |                 |                 |                 |
| C6 Plusz                                    | mol%          | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| <b>Propán</b>                               | <b>mol%</b>   | <b>2,16</b>       | <b>2,2576</b>   | <b>2,3107</b>   | <b>2,1417</b>   |
| i-Bután                                     | mol%          | 0,02              | 0,0400          | 0,0411          | 0,0388          |
| n-Bután                                     | mol%          | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| neo-Pentán                                  | mol%          | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| i-Pentán                                    | mol%          | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| n-Pentán                                    | mol%          | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| Nitrogén                                    | mol%          | 0,20              | 0,5603          | 0,4438          | 0,2736          |
| <b>Metán</b>                                | <b>mol%</b>   | <b>95,96</b>      | <b>95,2781</b>  | <b>95,5037</b>  | <b>95,9097</b>  |
| <b>Szén-dioxid</b>                          | <b>mol%</b>   | <b>1,64</b>       | <b>1,8506</b>   | <b>1,6842</b>   | <b>1,6233</b>   |
| Etán                                        | mol%          | 0,01              | 0,0145          | 0,0150          | 0,0139          |
| Égőshő (elsődleges 15/15)                   | MJ/m3         | 38,33             | 38,1916         | 38,3258         | 38,3157         |
| <b>Égőshő (másodlagos 25/0)</b>             | <b>kWh/m3</b> | <b>11,20</b>      | <b>11,1560</b>  | <b>11,1942</b>  | <b>11,1887</b>  |
| Wobbe-szám (elsődleges 15/15)               | MJ/m3         | 49,78             | 49,3999         | 49,6388         | 49,7514         |
| Wobbe-szám (másodlagos 25/0)                | kWh/m3        | 13,13             | 13,0352         | 13,0968         | 13,1233         |
| <b>Fűtőérték (elsődleges 15/15)</b>         | <b>MJ/m3</b>  | <b>34,55</b>      | <b>34,4277</b>  | <b>34,5496</b>  | <b>34,5380</b>  |
| Fűtőérték (másodlagos 25/0)                 | kWh/m3        | 10,10             | 10,0667         | 10,1007         | 10,0936         |
| Relatív sűrűség (elsődleges 15/15)          |               | 0,60              | 0,5896          | 0,5896          | 0,5896          |
| Relatív sűrűség (másodlagos 25/0)           |               | 0,59              | 0,5882          | 0,5882          | 0,5882          |
| <b>Kén kromatográf</b>                      |               |                   |                 |                 |                 |
| MM (Metil-merkaptán)                        | mg/m3         | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| EM (Etil-merkaptán)                         | mg/m3         | 1,34              | 1,1614          | 1,4506          | 1,3824          |
| TBM (Tercier-butil-merkaptán)               | mg/m3         | 6,69              | 5,6232          | 5,1393          | 4,9635          |
| MES (Metil-etil-szulfid)                    | mg/m3         | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| DES (Di-etil-szulfid)                       | mg/m3         | 0,00              | 0,0000          | 0,0000          | 0,0000          |
| <b>H2S (Hidrogén-szulfid (kénhidrogén))</b> | <b>mg/m3</b>  | <b>0,00</b>       | <b>0,0000</b>   | <b>0,0000</b>   | <b>0,0000</b>   |
| <b>COS (Karbonyl-szulfid)</b>               | <b>mg/m3</b>  | <b>0,00</b>       | <b>0,0000</b>   | <b>0,0000</b>   | <b>0,0000</b>   |
| NHM+ (Normál-hexil-merkaptán)               | mg/m3         | 0,71              | 0,7461          | 0,7210          | 0,7811          |
| THT (Tetre-hidro-tiofen)                    | mg/m3         | 1,77              | 1,3379          | 1,2276          | 1,2965          |



## Magyar Cukor Zrt. – Bellamethan adagolás



- » Duplafalú PF-HD
- » Saját kármentő
- » 20 m<sup>3</sup>
- » Rothasztó tornyokba
- » Tornyokként 1 adagolási pont





## Magyar Cukor Zrt. – Bellamethan adagolás szabályozása



- » Környezetvédelmi kibocsátási határérték füstgázra
- » 35 mg/ m<sup>3</sup> SO<sub>x</sub> (füstgáz)
- » ~ 100 ppm H<sub>2</sub>S (biogáz)
- » SO<sub>x</sub> folyamatos online mérés
- » Szabályozás SO<sub>x</sub> koncentrációra
- » Alap adagolás: 600 liter/ nap



# A Donau Bellamethan alkalmazásának előnyei

## Donau Bellamethan

- ✓ Egyszerű kémiai reakció
- ✓ Pillanatszerű reakció
- ✓ Azonnali hatás
- ✓ Szelektivitás
- ✓ Jó kiszámíthatóság (kémia)
- ✓ Egyszerű adagolás (egy pontos)
- ✓ Kiemelkedően magas hatékonyság

**KAPCSOLAT**

**Adagolás és csomagolás:**  
 A Donau Bellamethan adagolóeszköze egyenként bevezetve biztosítja a rendszeres és előírásnak megfelelő adagolást. 100 mg/l.  
 A tartalommal kb. 1 kg Donau Bellamethan kell adagolni 1 m³-n.  
 A szállítás 1000 literes IBC tartályban vagy tartálykocsihoz történik.

**Kiegészítő szolgáltatások:**  
 Laboratóriumunkban Brückben kiképzett elemzőknek van lehetőségük (pl. kén-elemzés nyomelemekkel vagy nátrium és mások), így konkrétan az Ön biológiai üzemére testre szabott egyedi és hatékony receptúrákat tudunk javasolni.

**Biztonság és segítségnyújtás:**  
 A PE-rácsos edényes mélynyag felfogókészlet nem csak az Ön biztonságát szolgálja, hanem a környezeti védelmet is.  
 A maximális biztonság alapvető követelménye: előtérbe helyezték vagyunk a jelenlegi és jövőbeni szabványok betartását és megfigyelését is.  
 ERSZŐRÍTŐS szerint (újbeépítés, baleset, információk és támogatás rendszer) általában rendelkezésre állunk a következő telefonszámmal: +43 42 1402228-0.

CAS-szám: 7758-94-2  
 REACH-regisztrációs szám: 01-2119498060-41-0005  
 Termék: Brücki gél




**Donau Bellamethan**  
 MINDEN EGYENSÚLYBAN




**DONAU CHEM KFT.**  
 1225 Budapest  
 Vegyszer u. 3.  
 Tel.: +36 (1) 207 8000  
 Fax: +36 (1) 207 2767  
 irda@donauchem.hu  
 www.donauchem.hu





## Referencialista – Biogáz szektor – Magyarország

- » AGRANA Magyar Cukor Zrt.
- » Aufwind Schmack Kft.
- » Biogáz Unió Zrt.
- » Biogáz Alfa Kft.
- » Energiagas Kft.



energiainfo.hu



## Referencialista – Biogáz szektor – Ausztria

- » Agrar-Strom GmbH
- » BEG Bioenergie Gaspoltshofen GmbH
- » BIO Energie aus Japans
- » Bio Fuel Systems GmbH
- » Bioenergie Esterbauer KG
- » Bioenergie Glockner
- » Bio-Energie Heuberg GmbH & Co KG
- » Bioenergie Kallham GmbH
- » Bio-Energie Moser GmbH & Co. KG
- » Bioenergie Orth a.d. Donau GmbH
- » Bioenergie Sallaberger Ernst KG
- » BioEnergie Schwarzmayer KG
- » Biogas Bruck/Leitha GmbH & Co KG
- » Biogas Müller GbR
- » Biogas Weißkirchner
- » Biogasberatung GmbH
- » Bio-Gas-Hof GesbR
- » BLOKRAFT Hartberg
- » Johannes Ortner Bioenergie
- » Lorenz Kröll Biogasanlage
- » Maier Bio-Energie GbR
- » Schaumann BioEnergy GmbH & Co. KG
- » Tobias Häring Biogasanlage

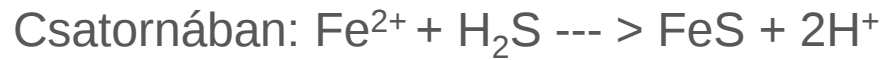


energiainfo.hu



## Egyéb felhasználási területek

### » Csatornahálózati bűzkezelés



### » Kémiai foszforeltávolítás



1 vegyszer = dupla hatás = 2 probléma kezelése



**Köszönöm a figyelmet!**

